



HAL
open science

Dépôt, infiltration et oxydation de carbures réfractaires au sein d'une architecture de carbone

Claire Verdon

► **To cite this version:**

Claire Verdon. Dépôt, infiltration et oxydation de carbures réfractaires au sein d'une architecture de carbone. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0408 . tel-01155670

HAL Id: tel-01155670

<https://theses.hal.science/tel-01155670v1>

Submitted on 27 May 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.

THÈSE
PRÉSENTÉE A
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
PAR
Claire VERDON

Ingénieur de l'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE, BIOLOGIE ET PHYSIQUE DE
BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**DÉPOT, INFILTRATION ET OXYDATION DE CARBURES
RÉFRACTAIRES AU SEIN D'UNE ARCHITECTURE DE CARBONE**

Soutenue le 16 Décembre 2014

Après avis de :

MM. M. Pons, Directeur de recherche, SIMaP, Saint Martin D'Hères
F. Maury, Directeur de recherche, CIRIMAT, Toulouse

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. F. Maury, Directeur de recherche, CIRIMAT, Toulouse
M. Pons, Directeur de recherche, SIMaP, Saint Martin D'Hères
T. Piquero, Docteur ingénieur du CEA, CEA Le Ripault, Monts
F. Teyssandier, Directeur de recherche, LCTS, Pessac
A. Allemand, ingénieur du CEA, LCTS, Pessac
Mme. S. Schelz, Docteur ingénieur du CEA, CEA le Ripault, Monts
MM. Y. Le Petitcorps, Professeur des universités, LCTS, Pessac
S. Jacques, Chargé de recherche HDR, LCTS, Pessac

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Invité
Invité
Directeur de thèse
Directeur de thèse

It doesn't matter how beautiful your theory is,
It doesn't matter how smart you are,
If it does not agree with experiment, it's wrong.
R. Feynman

Remerciements

Tout d'abord je souhaiterais remercier M. Francis Teyssandier pour son accueil au sein du Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux.

A mes chers directeurs de thèse ; Messieurs Yann Le Petitcorps, Sylvain Jacques et Alexandre Allemand, j'exprime toute ma gratitude pour leur encadrement, leurs conseils et leur soutien de chaque instant. Ils ont cru en ce projet même lorsque je n'y croyais plus.

Messieurs Francis Maury et Michel Pons ont accepté d'examiner se travail en qualité de rapporteurs. Je tiens à leur présenter toute ma gratitude et l'expression de mes plus sincères remerciements.

Je tiens à remercier M. Thierry Piquero docteur ingénieur du CEA pour son suivi et son implication tout le long de cette thèse. J'exprime toute ma reconnaissance à Mme Sabine Schelz pour le suivi de mes travaux durant ma thèse, pour son aide ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je souhaiterai exprimer toute ma gratitude à M. Francis Rebillat pour ses conseils sur mes tests d'oxydation, son avis avisé sur le comportement de mes échantillons ainsi que pour la relecture de mon chapitre V.

Je n'oublie pas Mme Virginie Ducamp et M. Jean François Epherre pour leur aide et la réalisation de mes tests d'oxydation au four à image d'arc du CEA Cesta.

Je remercie M. Cédric Descamps pour son implication dans la modélisation de mon réacteur CVD.

A mes deux stagiaires Arnaud Gricourt et Sébastien Martin-Barbaz je vous remercie pour votre enthousiasme et votre implication dans ce projet.

Je tiens à exprimer mes chaleureux remerciements :

- Aux personnes qui m'ont aidé à faire fonctionner le réacteur CVD Pierre Bordenave et Sébastien Couture.
- A Patrick Weisbecker pour sa précieuse aide pour l'analyse de mes échantillons.
- A Olivier Caty pour la réalisation de mes tomographies.
- A Geoffroy Chevallier pour les pastilles de carbures réalisées par SPS.

J'ai une pensée pour tous les membres du LCTS et tout particulièrement aux autres thésards qui sont devenus des amis. A Brice Taillet et mon collègue de bureau Guillaume Laduye ses trois ans n'auraient pas été les mêmes sans vous.

Je n'oublie pas les amis qui m'ont soutenu pendant cette thèse et qui m'ont permis de « sortir de mon labo » Aurélie Le Maitre, Emmanuelle Neuville, Eric Rohmer, Fabien Larribau-Lavigne, Amélie Marzin, Marie Bothorel et Marine Merle.

Je remercie ma famille pour m'avoir toujours soutenu dans mes études. Je sais qu'ils ont toujours cru en moi. J'ai une pensée particulière pour ma soeur qui a toujours été la pour moi et a toujours su me remotiver quand j'étais au plus bas, merci Gwen.

A mon meilleur ami, et mon compagnon depuis 5 ans, Nicolas Martin, merci de me soutenir, merci de me supporter. Je ne l'aurai pas fais sans toi.

Introduction générale.....	11
Chapitre I :	15
Les composés réfractaires à base de carbures et/ou de borures comme revêtement ou matrice.....	15
I. La protection contre l'oxydation de matériaux carbonés	17
a. L'intérêt d'une protection interne au composite C/C	17
b. Caractéristiques demandées à une protection contre l'oxydation.....	18
i. En surface d'un composite carbone/carbone.....	18
ii. En tant que matrice d'un composite	19
iii. En tant que revêtement individuel autour de chacune des fibres	19
c. Cinétique d'oxydation et perméabilité à l'oxygène	19
d. Contrôle des fissures et de la dilatation thermique	20
e. La liaison fibre-matrice.....	22
II. Les différents systèmes chimiques utilisés en tant que protection contre l'oxydation.	22
a. Le carbure de silicium	22
b. Les borures.....	23
c. Si-B-C	23
d. Les composés issus des métaux des groupes 4 et 5 du tableau de Mendeleïev.	24
i. HfC.....	24
ii. TaC	26
e. L'utilisation d'un revêtement multicouche de carbures réfractaires	28
III. Les différentes méthodes de synthèse des composés réfractaires.....	28
a. SPS.....	29
b. RMI.....	29
c. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	30
d. Infiltration chimique en phase vapeur (CVI).	32
IV. La protection multicouche HfC/SiC réalisée par CVD	33
a. Travaux précédents et détermination des paramètres de dépôt.	34
i. Le premier revêtement multicouche HfC/SiC	34
ii. La détermination des paramètres de dépôt	34
iii. Dépôt HfC réalisé par Szwedek.	35
b. Influence des paramètres de dépôt.....	36
c. Présentation du revêtement multicouche HfC/SiC	38
i. Choix des couches et de leur alternance	38
ii. Paramètres de dépôt utilisés.....	40
iii. Morphologie des dépôts multicouches obtenus	40
V. Conclusion du chapitre et positionnement du sujet	42
Chapitre II :	43
Matériaux, matériels et méthodes	43
I. Les substrats	45
a. Démarche et choix du substrat.....	45
b. Fibres, mèches et composite C/C	45
i. Monofilament de carbone.....	45
ii. Le composite C/C.....	46
II. Les différents procédés pour l'obtention de la protection contre l'oxydation (PCO)	47
a. Poudre core-shell et frittage flash.....	47
b. Dépôt et infiltration du multicouche PyC/SiC/HfC/SiC par CVD/CVI	48

Sommaire

i.	Schéma global	48
ii.	Le chlorureur.....	52
iii.	L'étuve	53
iv.	Le réacteur CVD/CVI.....	54
v.	Les différents gaz précurseurs	56
vi.	Le porte-échantillons.....	57
c.	La RMI (Réactive Melt Infiltration)	58
i.	Four de traitement thermique à 2000°C.....	58
ii.	Banc de mouillage haute-température	59
iii.	Four autoclave pour pyrolyse de brai	60
iv.	Sélection du système binaire Hf-Si et poudres métalliques utilisées.....	61
d.	Bilan des méthodes de synthèse utilisées	63
III.	Les moyens d'étude du comportement à l'oxydation	64
a.	ATG	64
b.	Four à effet Joule.....	65
c.	Four à image du CEA Cesta.....	66
IV.	Les méthodes de caractérisations physico-chimiques.....	68
a.	Préparation des échantillons	68
i.	Découpes	68
ii.	Polissages.....	68
b.	Mesure du diamètre des fibres par diffraction laser	68
c.	Le microscope électronique à balayage (MEB).....	69
d.	La diffraction des rayons X.....	70
e.	La microscopie Raman	70
f.	Microsonde de Castaing	70
g.	Spectrométrie d'électrons Auger	71
h.	Microscope électronique en transmission	71
i.	Tomographie X	71
V.	Les outils de modélisation	71
a.	CANTERA	72
b.	Fluent.....	72
c.	Thermo-Calc	73
VI.	Conclusion	73
Chapitre III :		75
Compréhension et optimisation du procédé de dépôt CVD/CVI de la protection contre l'oxydation		75
I.	Le passage du substrat plan à la fibre de carbone	77
a.	Porte-échantillons et zone chaude	77
b.	L'optimisation de la position de l'échantillon.....	78
i.	Le dépôt de SiC	78
ii.	Le dépôt de HfC	80
iii.	Détermination expérimentale d'une position optimale.....	80
II.	La cinétique de réaction en CVD.....	82
a.	Etude de l'évolution de l'épaisseur d'un revêtement multicouche (PyC/SiC) déposé sur les fibres en fonction de la position dans le cadre.....	82
b.	Etude cinétique du dépôt de SiC.....	85
c.	Etude de la cinétique de dépôt de HfC.	86
III.	Les différentes morphologies.....	89
a.	En fonction de la température.....	89
b.	En fonction de la pression	92
IV.	Apport de la modélisation à la compréhension du réacteur.....	93
a.	Cadre de l'étude et généralités sur la modélisation des réacteurs CVD/CVI.	93
b.	La modélisation aérothermique	94

Sommaire

i.	Géométrie et maillage.....	94
ii.	Modèle thermique.....	96
1.	Conditions aux limites thermiques.....	96
2.	Cartes thermiques et écoulements.....	100
c.	Modélisation des réactions chimiques de décomposition des précurseurs avec utilisation de CANTERA.....	102
i.	Décomposition du mélange MTS/H ₂	102
1.	Mécanisme et données thermocinétiques.....	102
2.	Résultats des modélisations thermodynamiques et thermocinétiques du module Cantera. 104	
ii.	Décomposition du mélange TiCl ₄ /H ₂	106
1.	Mécanisme et données thermocinétiques.....	106
2.	Modélisations thermodynamiques et thermocinétiques du module Cantera.....	106
iii.	Modélisation Fluent.....	111
1.	Décomposition de MTS/H ₂	111
2.	Décomposition de TiCl ₄ /H ₂	114
d.	Bilan de la modélisation.....	116
e.	Multicouche PyC/HfC/SiC.....	116
V.	Conclusion.....	117
Chapitre IV :.....	119
Infiltration du multicouche.....	119
I. L'infiltration chimique par voie gazeuse (CVI).....	121
a.	Infiltration dans des mèches de carbone HTA.....	121
i.	Influence de la température.....	121
ii.	Comparaison de l'infiltration de SiC et de HfC.....	125
iii.	Réalisation de minicomposite/optimisation par l'infiltration d'un multicouche.....	130
b.	Observation MET des différentes couches selon que le dépôt de HfC est réalisé sur une couche de PyC ou sur une couche de SiC.....	132
i.	Dépôt de HfC sur couche de PyC à 5 kPa et 1020°C.....	132
1.	Observations générales.....	132
2.	L'interphase en PyC.....	133
3.	Liaison PyC-HfC.....	134
ii.	PyC-SiC- HfC- SiC.....	134
1.	Observations générales.....	134
2.	Observations à haute résolution.....	136
3.	Observations de l'interphase SiC/HfC.....	139
iii.	Conclusion de l'étude MET.....	139
iv.	Résultats.....	139
v.	Paramètres choisis pour infiltration du multicouche.....	140
c.	Infiltration dans les préformes.....	141
i.	2D1/2 pré-densifiées.....	142
1.	Tomographie.....	142
2.	Analyse MEB.....	142
ii.	3D pré-densifiées.....	143
1.	Tomographie.....	144
2.	MEB.....	145
iii.	Préforme sèche 2D aiguilletée :.....	146
1.	Tomographie.....	146
2.	Analyse MEB.....	146
II. L'infiltration réactive par voie liquide (RMI).....	148
a.	Conditions de la RMI :.....	148
b.	Résultats d'infiltration dans des préformes.....	149
i.	Infiltration de HfSi ₂ sur composite 2D à 1800°C pendant 5 minutes.....	149
ii.	Infiltration HfSi ₂ sur composite C/C 3D à 1800°C pendant 15 minutes.....	151
iii.	Infiltration de HfSi ₂ sur C/C 3D à 1800°C pendant 15 minutes suivie d'une infiltration de silicium à 1600°C pendant 5 minutes.....	152

Sommaire

iv. Infiltration sur un C/C 3D de [HfSi ₂ à 1800°C pendant 15 minutes + pyrolyse de brai]*2 + Si à 1600°C pendant 5 minutes.....	153
v. Evolution du volume molaire lors de la RMI.....	154
vi. Phases métalliques résiduelles.....	154
vii. Mécanisme de compréhension de formation de la microstructure.....	155
III. Conclusion du Chapitre IV.....	156
Chapitre V:.....	159
Comportement de la protection sous oxydation.....	159
I. Comportement des échantillons massifs et revêtus par CVD sous oxydation au four à image d'arc.....	161
a. Réalisation des échantillons.....	161
i. Echantillons massifs.....	161
ii. Echantillons revêtus par CVD.....	161
b. Paramètres du test d'oxydation réalisé.....	164
c. Observation des échantillons.....	164
i. Echantillons massifs.....	164
1. Etat initial.....	164
2. Etat oxydé.....	165
ii. Echantillons revêtus par CVD.....	170
1. Échantillon B : revêtement SiC/HfC en 2D (10 couches).....	170
2. Echantillon C : revêtement SiC/HfC en 3D (10 couches).....	171
3. Echantillon D : revêtement d'une monocouche de SiC.....	172
d. Mécanisme d'oxydation proposé.....	173
i. Mécanisme basé sur le comportement de l'échantillon massif (SiC/HfC) (A).....	173
ii. Extrapolation du mécanisme aux échantillons CVD.....	176
II. Comportement des mèches de fibres HTA infiltrées sous oxydation avec chauffage à effet Joule.....	176
a. Echantillons utilisés.....	177
b. Programme de température.....	177
c. Tenue mécanique du revêtement lors d'une montée en température sous atmosphère neutre puis sous atmosphère oxydante.....	178
d. Tenue des mèches sèches en oxydation.....	179
e. Tenue des mèches infiltrées PyC/SiC en oxydation.....	179
f. Tenue des mèches infiltrées PyC/SiC/HfC/SiC en oxydation en fonction de la température... ..	180
g. Observation des mèches après oxydation.....	180
i. 2000°C pendant 200s.....	180
ii. 2000°C pendant 2000 s.....	183
iii. 2000°C jusqu'à rupture.....	184
h. Scénario d'oxydation des mèches infiltrées.....	185
III. Conclusion.....	187
Conclusion générale et perspectives.....	189
Annexes.....	193
I. Etude de l'incertitude appliquée à la cinétique de dépôt de HfC.....	195
II. Profils thermiques expérimentaux.....	196
III. Résultats des calculs cinétiques Cantera à 1300K et 5kPa.....	197
Bibliographie.....	201
Résumé.....	213

Introduction générale

Afin d'alléger toujours plus les structures, tout en conservant leurs performances mécaniques, l'utilisation des composites se généralise. De nombreux types de composites ont ainsi été développés pour des applications aérospatiales pour, par la suite, être utilisés par les secteurs du transport ou de la santé. De nos jours, ils sont partout : du booster d'Ariane aux freins des avions en passant par les prothèses articulaires.

Un composite est un solide polyphasé composé de matériaux aux caractéristiques complémentaires. Les propriétés du composite sont supérieures à celles des constituants pris séparément. Trois grandes familles de composites peuvent être distinguées : les composites à matrice métallique (CMM), les composites à matrice organique (CMO) et les composites à matrice céramique (CMC). Seule la dernière famille est considérée dans cette étude.

Le composite à matrice céramique est composé généralement de trois éléments : la fibre, l'interphase et la matrice. Le renfort fibreux a pour rôle de supporter les contraintes mécaniques. Il peut être constitué de fibres de carbone, de carbure de silicium ou d'alumine, organisées en mèches et en préforme. La matrice permet de maintenir l'ensemble des fibres, de transférer les contraintes mécaniques aux fibres et de protéger ces dernières du milieu. L'interphase, souvent un revêtement d'épaisseur submicrométrique en pyrocarbone ou en nitrure de bore, est utilisée pour prévenir tout effet d'entaille (pouvant conduire à la rupture prématurée du renfort fibreux lorsque la matrice se fissure).

Le défaut majeur des fibres de carbone non protégées est leur rapide oxydation sous air à partir de 400°C [McKee 1991]. Pouvoir palier à ce défaut permettrait de développer de nouveaux champs d'applications dans l'aéronautique et le spatial pour ces matériaux. Par exemple, il serait alors possible de les utiliser en pointe ou en bord d'attaque d'une aile comme présenté dans la Figure 1.

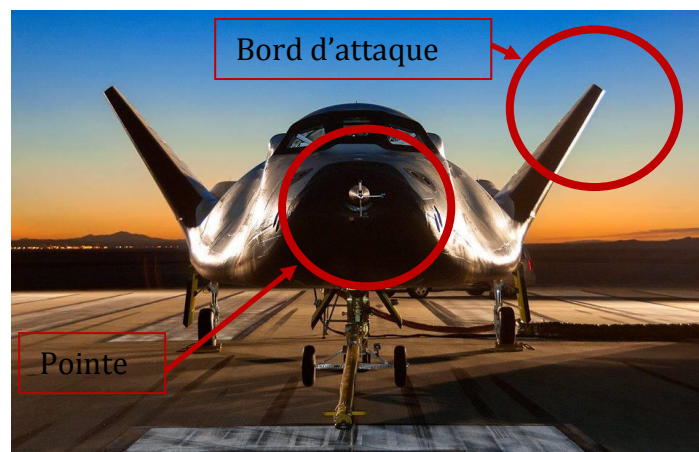


Figure 1 : Pointe et bord d'attaque de l'avion spatial "dream chaser" [ESA 2014]

L'objectif de la thèse est de protéger les composites carbone/carbone à des températures élevées (1500°C-2000°C) sous conditions oxydantes pendant une durée de sollicitation courte (quelques minutes).

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de celle d'Olivier Szwedek qui a développé une protection contre l'oxydation (PCO) de surface à base de carbure de hafnium (HfC) et de carbure de silicium (SiC) [Szwedek 2011]. Le but de cette thèse est d'améliorer la protection apportée par ce revêtement au composite en comprenant son mécanisme de

dépôt, et en l'infiltrant en son sein en tant que partie de la matrice, ou en tant que revêtement déposé autour de chaque fibre. Cette thèse est divisée en cinq chapitres.

Le chapitre I a pour but de proposer un état des lieux des connaissances sur le sujet. Dans un premier temps, le sujet est replacé dans son contexte. Par la suite, les caractéristiques d'une protection contre l'oxydation et les principaux systèmes de protection possibles sont développés et comparés. Les procédés de synthèse des différents composés réfractaires (UHTC, Ultra High Temperature Ceramics) constituant la protection contre l'oxydation et utilisés dans cette étude sont présentés. Puis, la protection contre l'oxydation proposée par O. Szwedek, dans la thèse préalable à cette étude (2011), est présentée ainsi que les améliorations qui y ont été apportées. Enfin, la conclusion du chapitre permet de mettre en exergue les points clés de cette étude.

Le chapitre II recense et présente les méthodes de synthèse étudiées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées. Après une présentation des substrats majoritairement utilisés dans l'étude, les différents procédés utilisés pour l'obtention d'une PCO sont présentés, du frittage flash au procédé de dépôt par réaction chimique en phase gazeuse. Par la suite, les moyens d'étude du comportement à l'oxydation ainsi que les méthodes de caractérisations physico-chimiques sont exposés. Finalement le chapitre se termine par une présentation des outils de modélisations utilisés pour étudier le dépôt par CVD des couches de carbures de HfC et de SiC.

Le chapitre III a pour but d'améliorer la compréhension des mécanismes et des paramètres influents sur le dépôt de l'ensemble des couches de la PCO. Il recense les études sur la position du substrat, sur la cinétique de dépôt des différents carbures ainsi que les différentes morphologies de HfC observables en fonction de la pression et de la température utilisées. Enfin, il permet de montrer l'apport de la modélisation CFD (computational fluid dynamics) à la compréhension du fonctionnement du réacteur.

Le chapitre IV présente les différentes infiltrations de la PCO effectuées par CVI (chemical vapor infiltration) et par RMI (reactive melt infiltration). Les premiers tests d'infiltration sont réalisés au sein de mèches carbonées dont l'étude MET (microscope électronique à transmission) permet de déterminer l'évolution des différents réseaux cristallins des couches en fonction des paramètres de dépôt. Par la suite, des infiltrations au sein de différents composites C/C sont réalisées afin de démontrer la faisabilité de l'infiltration de la PCO au sein d'un composite C/C par CVI en couche très fine (inférieure au micron). Enfin, le chapitre se termine par la présentation des résultats obtenus avec un procédé complémentaire permettant l'infiltration de carbures en plus grande quantité et plus rapidement au sein de préformes carbonées, la RMI.

Le chapitre V, quant à lui, présente l'étude du comportement sous oxydation de la PCO à haute température de la PCO massive ou de la PCO infiltrée au sein de mèches en carbone. Cette étude est réalisée grâce à l'utilisation du four à image d'arc du CEA Cesta ainsi que d'un four à effet Joule. Deux mécanismes d'oxydation apparaissent, que l'oxydation se déroule sous forte ou faible pression partielle d'oxygène.

Chapitre I :

Les composés réfractaires à base de carbures
et/ou de borures comme revêtement ou matrice.

I. La protection contre l'oxydation de matériaux carbonés

La protection d'un composite C/C peut se faire à différentes échelles. Il est possible soit de réaliser un revêtement protecteur extérieur comme Szwedek [Szwedek 2011], soit de remplacer toute ou partie de la matrice carbonée par une matrice résistante à l'oxydation. Finalement, les fibres peuvent également être protégées individuellement par un revêtement protecteur déposé avant la matrice.

Pour cette protection il est possible, soit d'utiliser un composé qui va consommer le dioxygène (formation d'un oxyde le plus souvent réfractaire) et ainsi empêcher sa progression au sein du matériau, soit de limiter l'accès du dioxygène au sein du matériau (utilisation d'un matériau dans lequel le coefficient de diffusion du dioxygène est faible). Dans le premier cas, il est possible d'utiliser un revêtement ou de doper le composite C/C [McKee 1986]. Cependant, chacune de ces méthodes a ses inconvénients. La première est source de fissuration à cause des différences entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et de la protection [McKee 1991]. La deuxième ne permet qu'une protection limitée du composite C/C [Chen 2009].

Dans cette partie, les caractéristiques recherchées pour une protection contre l'oxydation sont explicitées. Les points clés pris en compte dans notre étude tels que la perméabilité à l'oxygène, le contrôle des fissures et la dilatation thermique des matériaux sont développés. L'importance et le choix de l'interphase sont également abordés. Pour finir l'intérêt de l'utilisation d'une protection contre l'oxydation multicouche est exposé.

a. L'intérêt d'une protection interne au composite C/C

Lors de l'oxydation et de l'ablation des composites C/C sans revêtement de protection, il a été mis en évidence que l'oxydation débute entre la fibre et la matrice (Figure 2) [Han 1994] [Yin 2006]. Les fibres de carbone commencent à s'oxyder depuis leur surface. Elles deviennent de plus en plus fines, ce qui leur donne cet aspect aciculaire.

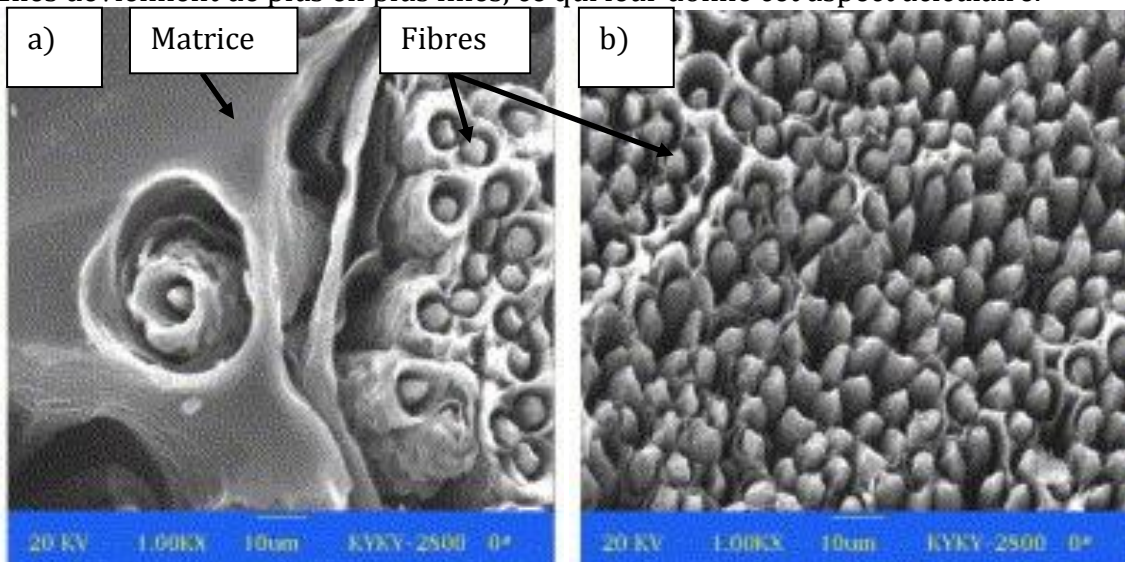


Figure 2 : Morphologie d'un composite C/C après ablation à 3000°C [Yin 2006].

La majorité des protections à l'oxydation sont des protections de surface qui enrobent l'ensemble du composite C/C. Dès que la protection contre l'oxydation est fissurée dans toute son épaisseur ou totalement oxydée, elle perd sa capacité de protection. Afin de

protéger de manière optimale les composites C/C, Chen *et al.* proposent de remplacer une partie de la matrice carbonée par une matrice céramique ayant pour but de protéger les fibres de carbone [Chen 2009]. Il serait aussi intéressant de réussir à enrober chacune des fibres séparément afin d'en assurer individuellement la protection face à l'oxydation.

b. Caractéristiques demandées à une protection contre l'oxydation

i. *En surface d'un composite carbone/carbone.*

Afin d'obtenir une protection de surface efficace, il est nécessaire que la protection contre l'oxydation réponde à certains critères. Ainsi, comme illustré par Strife et Sbeehan [Strife 1988] puis par Richet lors de ses travaux de thèse [Richet 2007], il est nécessaire que les interactions chimiques entre la surface du composite et la protection soient maîtrisées afin de permettre l'adhérence de la protection tout en évitant un effet d'entaille. Le substrat (dans ce premier cas le composite C/C) et la protection doivent être compatibles chimiquement et mécaniquement. De plus, la protection en elle-même doit être résistante à l'érosion et peu volatile tout en gardant un caractère de barrière vis-à-vis de la diffusion du dioxygène. Ces différentes caractéristiques sont résumées sur la Figure 3

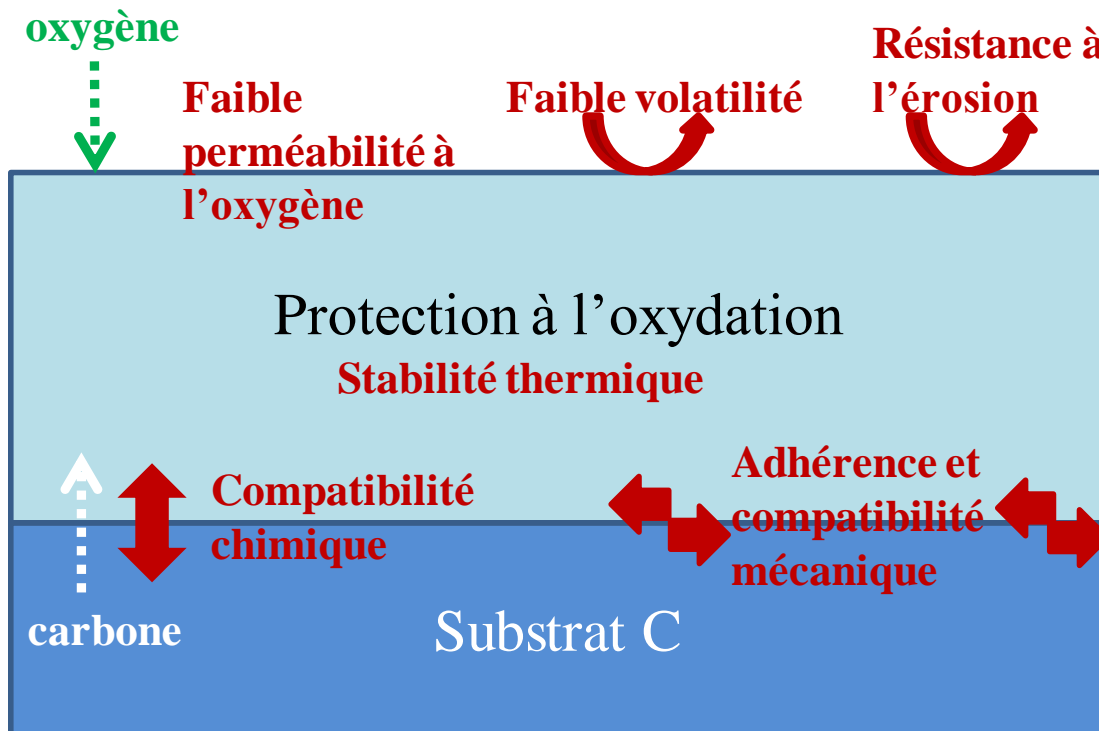


Figure 3 : Caractéristiques d'une protection contre l'oxydation efficace [Richet 2007] [Strife 1988].

La difficulté dans notre cas est d'obtenir une protection contre l'oxydation efficace sur un grand domaine de température (de l'ambiante à 2000°C) et qui supporte aussi les contraintes mécaniques liées à l'augmentation de la température.

ii. *En tant que matrice d'un composite*

Lorsque la protection contre l'oxydation constitue une part de la matrice, elle doit respecter non seulement les caractéristiques de la protection utilisée sous forme de revêtement mais aussi ne pas fragiliser le composite.

iii. *En tant que revêtement individuel autour de chacune des fibres*

Lorsque la protection est individuelle, autour de chacune des fibres, il est nécessaire de prévenir tout effet d'entaille. En effet, une liaison entre un revêtement et une fibre si elle est trop forte peut générer une concentration de contraintes à la surface de celle-ci l'« effet d'entaille ». L'effet d'entaille peut être amoindri par une interphase en BN, ou en pyrocarbone, ou par l'utilisation de différents composés en couches successives permettant les déviations de fissures. Il est ainsi possible de jouer sur les modules d'Young des différents matériaux du revêtement protecteur.

c. Cinétique d'oxydation et perméabilité à l'oxygène

Afin de sélectionner une protection contre l'oxydation, il est important de prendre en compte la cinétique d'oxydation de la couche protectrice et le coefficient de diffusion du dioxygène dans le matériau ainsi que dans son oxyde.

Ainsi, dans la Figure 4 représentant le logarithme de la constante parabolique d'oxydation en fonction de la température pour différents composés, Strife et Sheehan [Strife 1988] montrent que Si_3N_4 et SiC , jusqu'à respectivement 1700°C et 1500°C , ont une cinétique d'oxydation bien plus faible que ZrB_2 ou HfC . Ils s'oxydent sous air de manière passive, en formant SiO_2 , jusqu'à $1650\text{-}1700^\circ\text{C}$. Ils ne peuvent être utilisés pour des températures supérieures à 1700°C . Au dessus de cette température, l'oxydation devient active et la protection n'est plus efficace. Pour les températures de notre étude (allant jusqu'à 2000°C), HfB_2 ou ZrB_2 seraient de bons candidats malgré leur constante parabolique d'oxydation élevée, leur oxyde est un composé réfractaire. Le mélange $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ possède une cinétique d'oxydation légèrement plus faible que HfB_2 seul.

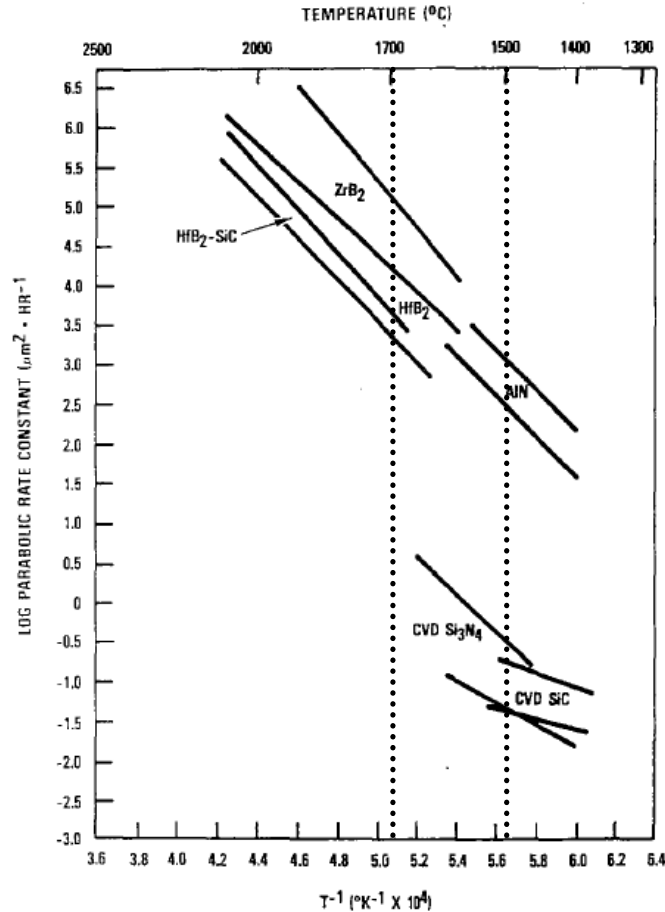


Figure 4 : Cinétiques d'oxydation de différents carbures réfractaires [Strife 1988].

Après oxydation et formation de HfO_2 ou ZrO_2 , la diffusivité de l'oxygène au sein de la protection contre l'oxydation est plus élevée puisque l'oxyde formé est poreux. Cependant, Smith *et al.* ont mis en évidence que la diffusion du dioxygène dans HfO_2 est plus faible que dans ZrO_2 . Ainsi, HfO_2 , ZrO_2 , et ThO_2 , peuvent être utilisés mais doivent être associés avec un autre constituant qui jouera le rôle de barrière primaire de protection contre l'oxydation jusqu'à 1650°C [Smith 1966].

Ainsi, il a été proposé de positionner en surface le SiC, qui assurerait la protection contre l'oxydation jusqu'à 1500°C, et en dessous du HfC qui protégerait le matériau aux températures supérieures [Szwedek 2011].

d. Contrôle des fissures et de la dilatation thermique

Le point clé du maintien des propriétés mécaniques est le contrôle des fissures formées lors des variations de températures. Ces fissures proviennent de la dilatation thermique du matériau et de la pression exercée par les différents gaz tels que $\text{SiO}_{(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$ ou $\text{CO}_{2(g)}$ formés lors de l'oxydation de celui-ci. La Figure 5 présente l'allongement relatif de différents composants réfractaires en fonction de la température. Cette déformation augmente avec la température pour la majorité des composés. Cependant, certains tels que le mélange $\text{HfO}_2\text{-TiO}_2$ ont un allongement relatif négatif à basse température. À 1300°C, suivant les différents axes cristallographiques (a, b et c) les coefficients de dilatation thermique (α) ont pour valeur : $\alpha_a = +(8,7 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ $\alpha_b = -(5,2 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ $\alpha_c = +(5,3 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [Lynch 1972]

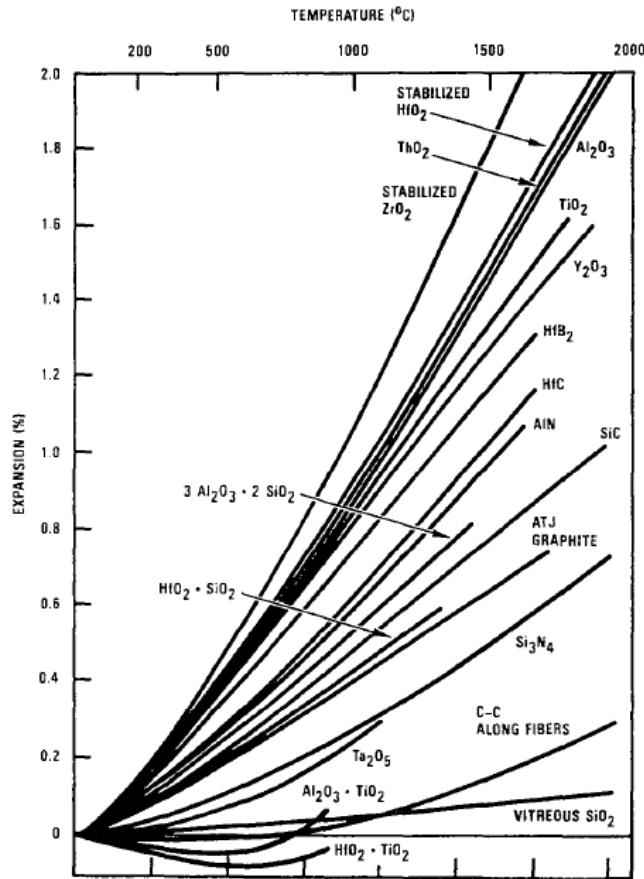


Figure 5 : Allongement relatif en fonction de la température de différents matériaux réfractaires [Strife 1988].

Ce contrôle des fissures formées devient particulièrement nécessaire lors d'un dépôt sur une fibre de carbone. En effet, à 1000°C la fibre de carbone a un allongement relatif de seulement 0,04 % tandis que SiC, AlN ou encore HfC auront respectivement un allongement relatif de 0,48%, 0,59% et 0,61%.

Par exemple, après oxydation d'un système multicouche SiC/HfC, celui-ci comporte SiO₂ et HfO₂. Les allongements relatifs des oxydes sont respectivement de 0,04% et 0,92%. En comparaison, Al₂O₃ et Ta₂O₅ auront des allongements relatifs de 0,88% et 0,24%. HfO₂ subit une transformation allotropique vers 1700°C, ce qui provoque un réarrangement de la maille cristalline (passage d'une structure monoclinique P21/c à une structure cubique) et une variation de volume [Mergia 2009] [Haggerty 2011].

Ainsi, la morphologie, la porosité et le degré de cristallisation du matériau sont des facteurs influents pour la sélection d'une protection contre l'oxydation. Dans certains cas, cela peut permettre un relâchement des contraintes dues à l'augmentation de la température et à la dilatation du matériau. Dans d'autres cas, comme celui du réarrangement cristallin de HfO₂ vers 1700°C, cela peut augmenter les contraintes subies par le matériau. Wang *et al.*, dans leur étude sur le comportement sous ablation d'un revêtement protecteur à base de HfC [Wang 2012c], expliquent qu'un revêtement très cristallisé ne sera pas capable de relâcher les contraintes internes et de s'adapter à la dilatation du matériau pendant l'augmentation de la température. De plus, il serait générateur de concentration de contraintes à la surface de la fibre pouvant conduire à un effet d'entaille. Wang *et al.* précisent qu'une morphologie proche d'un empilement de grains est préférable. Dans le cas d'une protection avec une morphologie de grains

colonnaires, cela laisserait des chemins préférentiels pour le passage de l'oxygène le long des joints de grains.

Cependant, l'effet des contraintes mécaniques induites par la variation de la température peut être tempéré par la maîtrise de la liaison fibre-matrice au travers d'une interphase adaptée.

e. La liaison fibre-matrice

Cette liaison peut être chimique mais aussi mécanique suivant l'interpénétration de la protection dans les anfractuosités.

Lorsqu'une fissure se propage dans le matériau et atteint la fibre, deux cas sont à distinguer. Dans le cas d'une liaison fibre/matrice faible, il y a un risque de décohésion de la protection contre l'oxydation lors de la montée en température et les fissures sont déviées au niveau de la surface de la fibre qui est alors exposée. Dans le cas d'une liaison fibre/matrice forte, la protection contre l'oxydation reste adhérente à la surface de la fibre ; par contre lorsqu'une fissure atteint la surface de la fibre elle entraîne sa rupture par effet d'entaille sur celle-ci. D'autres paramètres sont à prendre en compte tels que le diamètre de la fibre et le module de Young de celle-ci et des constituants du revêtement afin de définir le comportement du matériau face à la propagation d'une fissure. Ochiai *et al.* présentent dans leurs travaux les différents types de liaison et leur influence sur les propriétés mécaniques de la fibre de carbone ainsi que l'intérêt d'une interphase en pyrocarbone entre la fibre et le revêtement [Ochiai 1999].

Une interphase en pyrocarbone ou en nitrure de bore qui fait office de fusible mécanique entre la fibre et la protection contre l'oxydation tout en limitant les différences de coefficients de dilatation thermique peut cependant être utilisée.

II. Les différents systèmes chimiques utilisés en tant que protection contre l'oxydation.

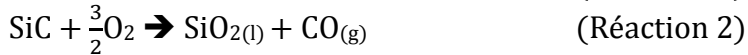
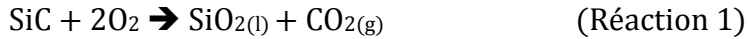
Deux types de protections sont présentées, celle avec une base Si-B-C et celle avec une base Me-Si-C. Me est un métal appartenant à la famille des métaux de transition et, plus spécifiquement, aux groupes 4 et 5 du tableau de Mendeleïev. La protection contre l'oxydation la plus connue de nos jours est celle alliant SiC et B₄C [Lamouroux 1999] [Naslain 2004]. Cependant, elle ne permet pas une protection contre l'oxydation aux températures proches de 2000°C, tandis que la protection contre l'oxydation développée par Szwedek [Szwedek 2011] est efficace pour cette gamme de température.

Dans cette partie, nous nous appliquerons à présenter les différentes protections à l'oxydation connues pour les très hautes températures, supérieures à 1800°C, (SiC, borures, TaC, HfC) et nous présenterons pourquoi la protection par SiC ou le système Si-B-C est insuffisante.

a. Le carbure de silicium

Le carbure de silicium peut être utilisé en tant que protection contre l'oxydation pour des températures inférieures à 1500°C [Strife 1988]. Sa température maximale d'utilisation dépend du type d'oxydation sous air sec ou humide mais ne dépasse pas 1700°C dans les conditions gazeuses les moins sévères (air sec). Il peut être synthétisé par CVD et CVI (respectivement dépôt et infiltration chimique en phase vapeur) à faible

pression et à une température avoisinant 1000°C à partir de méthyltrichlorosilane (MTS) et de dihydrogène ou par voie liquide [Filipuzzi 1991]. De manière générale, il s'oxyde de manière passive et forme une couche de SiO₂ en surface selon les réactions 1 et 2. Un de ses points faibles provient des propriétés d'écoulement de SiO₂ aux températures inférieures à 1000°C [Filipuzzi 1991]. Sa viscosité trop importante l'empêche de combler les fissures. Il est alors intéressant d'associer SiO₂ avec de l'oxyde de bore pour former un verre borosilicaté plus fluide [Viricelle 1997]. Il est admis que jusqu'à 1400°C le SiC est la meilleure barrière de diffusion à l'oxygène [McKee 1991]. A une température supérieure à 1700°C, il s'oxyde de manière active et perd sa capacité de protection.



b. Les borures

L'intérêt de l'utilisation des borures réside dans la formation d'un verre oxyde qui permet de combler les fissures créées lors de l'oxydation [Viricelle 1997]. L'oxyde B₂O₃ liquide est formé dès les faibles températures (450°C) [Rizzo 1960]. De plus jusqu'à 800-850°C, B₂O₃ inhibe la réaction carbone/oxygène en bloquant les sites actifs du carbone [McKee 1984]. Ainsi, les composites C/C imprégnés par du B₂O_{3(l)} présentent une résistance à l'oxydation élevée jusqu'à des températures de l'ordre de 800°C [Sogabe 1997]. Cependant, B₂O₃ a tendance à se volatiliser dès que la température dépasse 1000°C [Courtois 1992] puis se volatilise complètement à partir de 1300°C.

De nombreux borures ont été étudiés. Dès 1968, Clougherty *et al.* se sont principalement intéressés aux systèmes les plus prometteurs, HfB₂, ZrB₂ et TiB₂, qu'ils ont synthétisés sous pression à chaud et alliés avec SiC [Clougherty 1968]. Le composé boré possédant la plus haute température de fusion est HfB₂. L'étude de HfB₂ avec 20% volumique de SiC montre une réelle amélioration de la tenue à l'oxydation à 2210 K [Clougherty 1968].

L'un des systèmes les plus prometteurs est le système composé de silicium, de bore et de carbone, ou Si-B-C. Il est présenté dans la partie ci-dessous.

c. Si-B-C

Le système Si-B-C permet la formation de SiO₂ et de B₂O₃ lors de l'oxydation. Il a été mis en évidence par de nombreuses études que les propriétés d'écoulement du verre borosilicaté SiO₂-B₂O₃ étaient intéressantes pour un large domaine de température [Bruckner 1966]. Ce système, s'il est réalisé en multicouches de SiC et de B₄C, permet alors de cumuler les avantages de B₂O₃ et de SiO₂ pour la protection contre l'oxydation. Dans un premier temps, SiC protège B₄C de toute oxydation à faible température par la formation de SiO₂ tant qu'il n'y a pas de fissure. Dans un second temps, lorsque la température augmente et que des fissures apparaissent dans la couche de protection contre l'oxydation et dans le matériau, B₄C s'oxyde pour former B₂O₃. Le verre borosilicaté se forme, ce qui permet la consommation de l'oxygène, le comblement des fissures et de limiter la diffusion de l'oxygène [Martin 2003].

Cependant, certaines limitations sont toujours présentes pour ce système. Même avec l'ajout de SiO₂, le verre formé est complètement volatilisé à 1800°C sous air [McKee 1991]. Ainsi pour notre domaine de température (supérieur à 1700°C et jusqu'à 2000°C), il est nécessaire d'utiliser un autre système.

- d. Les composés issus des métaux des groupes 4 et 5 du tableau de Mendeleïev.

La Figure 6 récapitule les températures de fusion de nombreuses espèces composées d'un atome de métal du groupe 4 ou 5 du tableau de Mendeleïev. Les températures de fusion les plus élevées correspondent à TaC et à HfC (respectivement 3900 et 3928±40°C [Rudy 1969]). Les températures de fusion des oxydes correspondants sont élevées, respectivement 2810°C pour HfO₂ et 1872°C pour Ta₂O₅ [Am element]

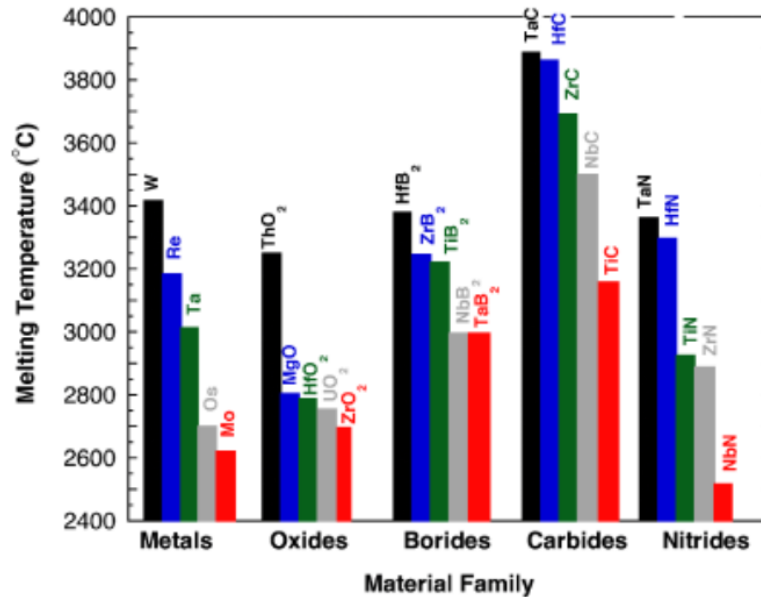


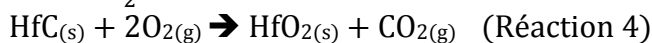
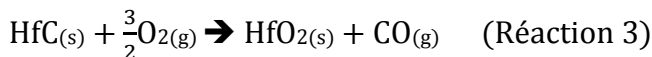
Figure 6 : Température de fusion d'espèces réfractaires [Fahrenheit 2007].

Cependant, ces carbures ne résistent pas à l'oxydation dès les faibles températures [Shimada 1992]. Leurs oxydes sont poreux et permettent la diffusion de l'oxygène [Courtright 1991] et [Smith 1966].

i. HfC

La Figure 7 présente le diagramme de phase binaire Hf-C. La température de fusion du composé HfC_{1-x} est maximum pour x ≈ 0,11 et atteint 3928±40°C. Le carbure de hafnium est déficitaire en carbone, ce qui mène à l'apparition de lacunes dans son système cristallin qui facilitent la diffusion de l'oxygène en son sein.

HfC s'oxyde de manière importante à faibles températures, dès 400°C, et forme du HfO₂ poreux suivant les réactions 3 et 4.



Son comportement sous oxydation a été étudié par Shimada dès 480°C et ce jusqu'à 600°C [Shimada 1992]. Courtright *et al.* ont étudié les cinétiques d'oxydation de HfC et de HfC-TaC de 1200°C à 2200°C [Courtright 1991]. Les oxydations sont tout d'abord actives de 1200°C à 1600°C et les cinétiques limitées par la diffusion de l'oxygène au sein des pores de HfO₂. Au dessus de 1800°C, la cinétique de formation de l'oxyde dépend de la diffusion de l'oxygène et du déplacement des anions d'oxygène au sein de

l'oxyde. Un autre avantage de l'oxyde de hafnium provient de sa pression de vapeur saturante qui est inférieure à celle de SiO_2 [Parthasarthy 2007].

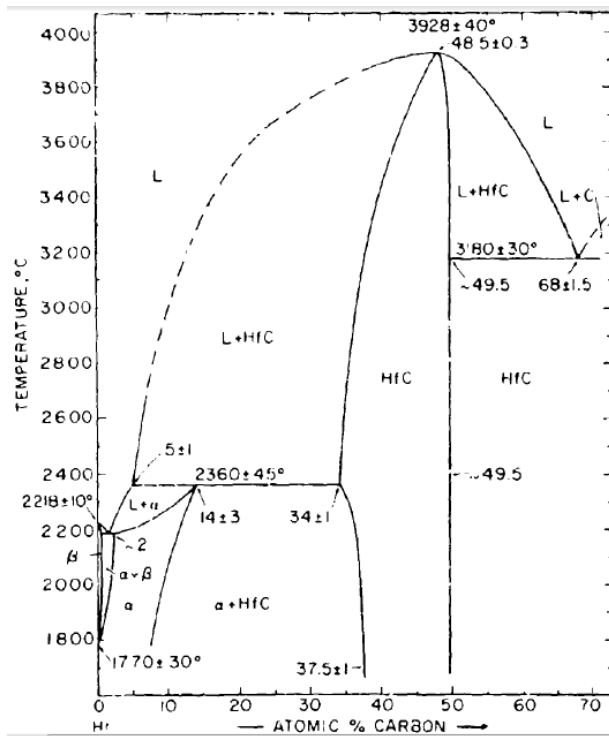


Figure 7 : Diagramme de phase binaire Hf-C [Rudy 1969].

La Figure 8 présente le diagramme de phase ternaire Hf-Si-C à 1300°C [Rudy 1969]. Sur ce diagramme on observe que SiC et HfC_{1-x} sont en équilibre thermodynamique pour x égal à 0 à la température de 1300°C. De la même manière HfC_{1-x} est en équilibre avec le carbone quand x est égal à 0. Cet équilibre assure la stabilité chimique à 1200°C sous atmosphère inerte d'une protection contre l'oxydation réalisée à base de HfC et de SiC. Dans toute la suite de notre étude, HfC_{1-x} est assimilé à HfC.

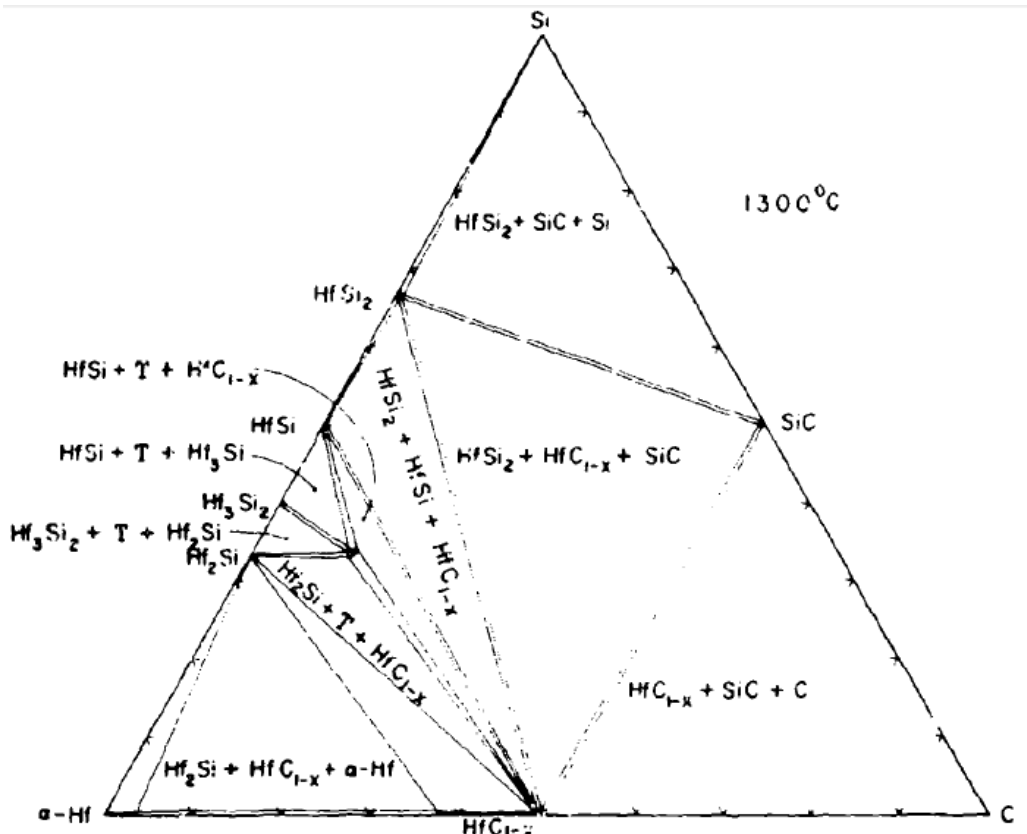


Figure 8 : Diagramme de phase ternaire Hf-Si-C à 1300°C [Rudy 1969].

ii. *TaC*

La Figure 9 présente le diagramme de phase binaire Ta-C [Rudy 1969]. Comme HfC, il peut être déficitaire en carbone et a pour formule chimique TaC_{1-x} . Sa température maximale de fusion est de 3985°C. Le carbure de tantale s'oxyde lui aussi dès les faibles températures et forme Ta_2O_5 . Cependant, la température de fusion de son oxyde est plus basse que celle de HfO_2 , 1872°C contre 2810°C respectivement [Am element] [Garg 1996].

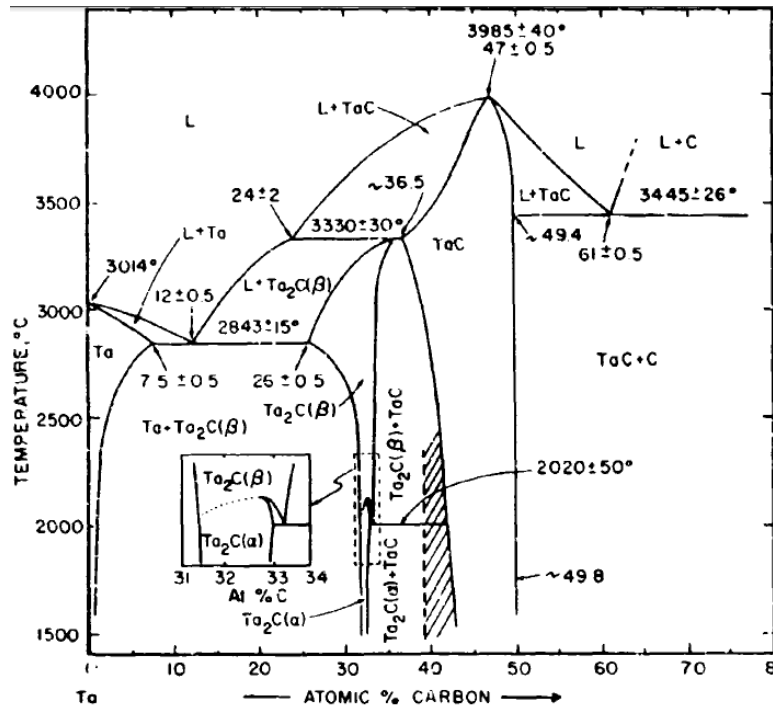


Figure 9 : Diagramme de phase binaire Ta-C [Rudy 1969].

La Figure 10 présente le diagramme binaire Ta-O. Le diagramme binaire Ta-O présente un eutectique à 1550°C .

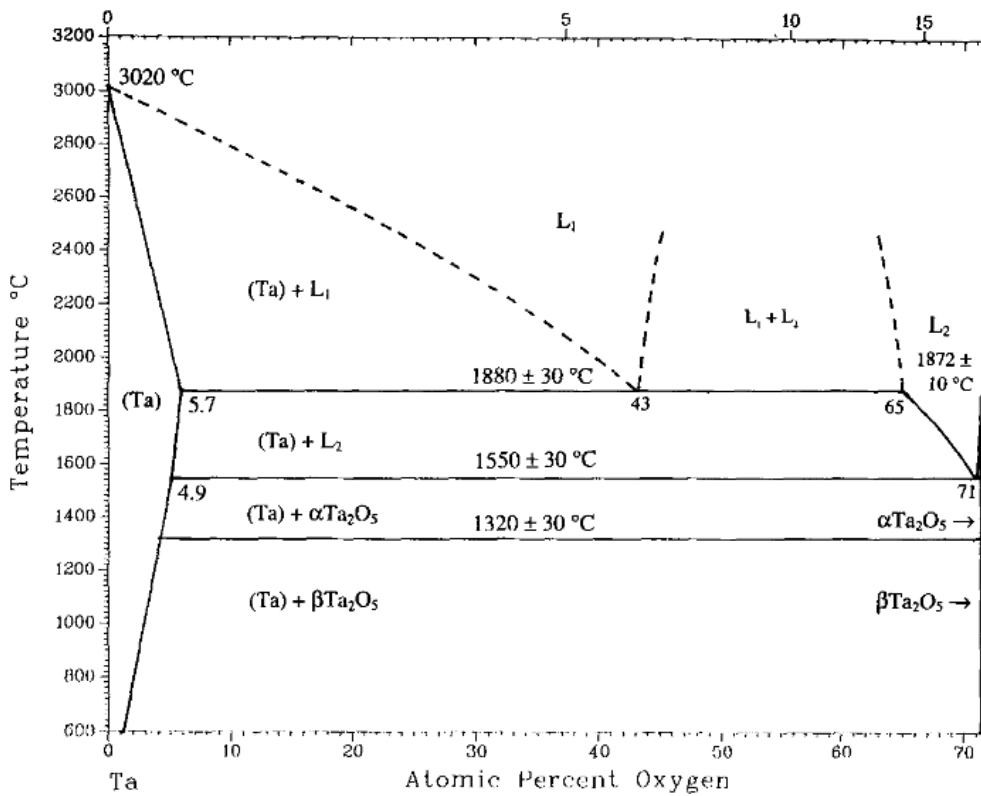


Figure 10 : Diagramme de phase binaire Ta-O [Garg 1996].

e. L'utilisation d'un revêtement multicouche de carbures réfractaires

Le système Si-B-C est reconnu comme étant très efficace pour la protection contre l'oxydation jusqu'à 1650°C. Cependant, pour des températures supérieures il est nécessaire d'utiliser d'autres matériaux. Les plus réfractaires, les carbures des métaux des groupes 4 et 5 du tableau de Mendeleïev, et principalement les carbures de hafnium et de tantale, sont une voie d'amélioration possible mais ils s'oxydent dès les faibles températures en formant un oxyde poreux. Ainsi, une protection contre l'oxydation composée d'un seul constituant ne permet pas de répondre à la totalité du cahier des charges. Le principe le plus utilisé est alors de réaliser un revêtement multicouche composé de différents constituants répondant chacun, ou par un effet de synergie, à un ou plusieurs points du cahier des charges.

Un revêtement multicouche permet également une gradation des propriétés (principalement des allongements relatifs en fonction de la température) et donc contrôle la formation et la propagation de fissures [Ochiai 1999]. Plus les couches sont fines et nombreuses, plus la gradation des propriétés est efficace et prévient la formation de fissures. De plus, l'utilisation d'un revêtement multicouche permet la création d'effets de synergie entre les propriétés des différents matériaux. Pour cela, de nombreux procédés ont été développés : mélanges [Wang 2011][Allemand 2010] ou revêtements multicouches [Kaplan 1994] [Wunder 1998] [Baklanova 2006][Allemand 2011] avec deux ou plusieurs composés.

Certains mélanges ont été utilisés comme ZrC-SiC pour la protection contre l'oxydation réalisée par infiltration liquide réactive (Reactive Melt Infiltration) [Wang 2011]. Dès 1994, un revêtement multicouche HfC/SiC, capable de supporter des températures supérieures à 1300°C sous atmosphère oxydante pendant plusieurs heures, a été développé pour permettre une meilleure protection contre l'oxydation [Kaplan 1994]. Ce système sera repris, avec uniquement une couche de PyC, de HfC et de SiC, par Wunder *et al.* jusqu'à 1450°C sous atmosphère contenant SiO₂ [Wunder 1998]. Enfin Szwedek a mis en évidence la tenue à l'oxydation à 2000°C d'un multicouche HfC/SiC en tant que revêtement de surface d'un composite C/C [Szwedek 2011].

Le paragraphe suivant expose les principaux procédés de dépôt de carbures réfractaires. Ceux-ci sont nombreux et divers allant de synthèses chimiques avec l'utilisation d'organométalliques à des voies de synthèse physiques telles que le « dépôt physique en phase vapeur » (PVD) et le frittage flash (SPS). De ce fait, nous nous sommes restreints à la présentation des procédés utilisés durant cette étude.

III. Les différentes méthodes de synthèse des composés réfractaires

Les céramiques peuvent être synthétisées par de nombreux procédés mais certains ne permettent pas l'obtention de couches minces. Le choix d'une technique de synthèse dépend du matériau à déposer et du substrat. La vitesse de dépôt ainsi que la pureté et l'uniformité de celui-ci sont des critères à prendre en compte tout comme la température maximale que peut supporter le substrat. Dans un premier temps, le procédé de SPS permettant d'obtenir des échantillons massifs et épais de PCO à base de

carbures réfractaires est présenté. Puis les deux procédés, CVI et RMI, qui permettent d'insérer la PCO multicouche HfC/SiC au sein d'un composite C/C sont détaillés.

a. SPS

Pour réaliser des matériaux denses, l'une des méthodes de synthèse des céramiques les plus utilisées est un frittage spécifique : le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS). Cela permet l'obtention de pastilles de céramiques de plusieurs millimètres d'épaisseur. Dans notre cas, cette méthode est utilisée pour obtenir des échantillons denses et épais composés des matériaux réfractaires étudiés afin de connaître leur comportement sous oxydation à 2000°C dans un four à arc.

Les UHTC sont difficilement frittibles, ce qui complique la fabrication industrielle de pièces. Opeka *et al.* reportent des conditions de synthèse par frittage à près de 2600°C sous une pression de 16,5 MPa pour HfC [Opeka 1999]. Le frittage flash permet de fritter plus facilement ces matériaux grâce à l'application d'une pression mécanique de plusieurs mégapascals et à la concentration de l'énergie nécessaire sur l'échantillon, grâce à l'utilisation d'un champ électrique, pour le chauffer. Le principe est résumé dans la Figure 11.

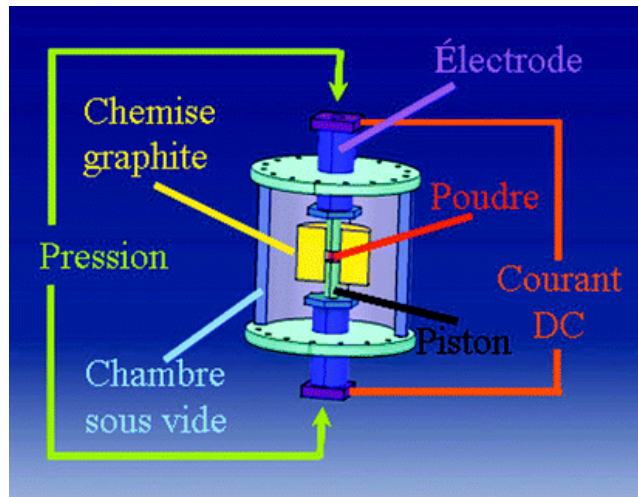


Figure 11 : Schéma de principe du spark plasma sintering [SPS Technique de l'ingénieur].

Dans le cas de notre étude, des échantillons ont été fabriqués à partir de poudres core-shell, réalisées par FBCVD (fluidized bed chemical vapor deposition ou dépôt chimique par voie gazeuse sur lit fluidisé) et frittées [Allemand 2011]. Le frittage flash est réalisé à 1950°C avec une force uni-axiale maximale de 13,2 kN. Il permet l'obtention d'une pastille d'un diamètre de 15 mm.

Cependant, ce procédé de synthèse ne permet pas d'infiltrer les céramiques UHTC au cœur de la préforme carbonée que cela soit autour de chaque fibre ou en remplacement d'une partie de la matrice carbonée.

b. RMI

L'une des méthodes les plus connues pour le remplissage d'une préforme de carbone est l'infiltration liquide réactive (RMI pour Reactive Melt Infiltration). Elle a été développée en 1975 par le centre allemand pour l'aéronautique et l'aérospatial, afin de protéger des fibres de carbone contre l'oxydation, en formant SiC à partir de silicium fondu réagissant

avec du carbone [Hill 1975] [Krenkel 2005]. Ce procédé se fonde sur la réactivité des métaux, ou de leur alliage liquide, avec du carbone à une température supérieure à leur température de fusion. Il est alors nécessaire d'infiltrer le précurseur fondu (par capillarité et/ou par différence de pression) au sein de l'échantillon de carbone. Il y a dissolution du carbone dans le métal liquide, dont la solubilité en carbone est très faible, et précipitation du carbure. Cependant la diffusion du carbone dans un métal liquide étant très grande, le processus recommence lorsque la concentration en carbone du métal liquide diminue.

Deux mécanismes limitant la formation de carbures par RMI s'opposent dans la littérature [Zou 2010]. Le premier penche vers un contrôle de la réaction chimique par la diffusivité du carbone et du métal dans le carbure (exemple C et Si dans SiC) [Fitzer 1986]. Le deuxième mécanisme implique une limitation de la réaction par les phénomènes de dissolution-précipitation [Pampuch 1986]. Cette réaction de formation de carbure est très exothermique et la température peut s'élever de plusieurs centaines de degrés.

Voigt *et al.* ont réalisé une étude sur les différents alliages possibles pour la synthèse de HfC par RMI [Voigt 2011]. Les alliages de types HfSi8%at HfV43%at TiHf20%at et HfMo34%at permettent tous par réaction avec du carbone amorphe ou graphitique la formation de HfC. Dans la majorité des cas, le carbure du deuxième métal est aussi formé. SiC, VC, V₄C₃ ou encore Mo₂C, sont ainsi observables. L'ordre de formation d'un carbure à partir des alliages dépend en partie de l'enthalpie de formation de celui-ci.

Cette méthode de synthèse possède de nombreux avantages car, dès lors que le liquide formé possède les bonnes propriétés de mouillage, il peut s'insérer au sein des porosités inter et intra-fil. Ce procédé permet des températures de synthèse plus basses que le pressage à chaud lorsque des alliages métalliques de composition eutectique, ou proche eutectique, sont utilisés. Enfin, en comparaison des autres techniques de synthèse de matériaux composites, la RMI est très rapide et possède un rendement élevé. Cependant, les températures de fusion peuvent être très élevées pour obtenir des UHTC, ce qui conduit à un endommagement du substrat en carbone à cause de la température à laquelle il est soumis. Par exemple dans l'étude de Wang *et al.* [Wang 2011], le précurseur Si_{0,87}Zr_{0,13} et donc la préforme sont chauffés à 1800°C sous vide.

Cependant, ce procédé ne permet pas d'obtenir un multicouche avec une morphologie bien contrôlée au contraire d'autres procédés. Enfin lors d'infiltration réactive, les composants de l'alliage ne sont pas toujours consommés.

c. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Pauleau [Pauleau 2004] réalise dans son livre une synthèse des procédés majeurs de dépôts chimiques en phase vapeur, qu'ils fonctionnent à pression atmosphérique (APCVD) ou à basse pression (LPCVD). Il les classe sous trois catégories : les procédés thermiquement activés, ceux utilisant un plasma et ceux utilisant des photons pour activer les réactions. Nous nous intéressons à la plus conventionnelle, la première catégorie.

Le dépôt chimique en phase vapeur possède de nombreux avantages. Les dépôts obtenus sont généralement denses et adhérents sur le substrat tout en permettant un contrôle de la morphologie et de la structure cristalline. Le dépôt, de composés réfractaires, recouvrant des formes complexes peut être obtenu à des températures

relativement basses (supérieures à celles de la PVD mais inférieures à celles de l'infiltration liquide réactive) [Loumagne 1995].

Deux catégories sont à distinguer parmi les procédés CVD thermiquement activés, ceux à parois chaudes et ceux à parois froides. Dans la première, le réacteur est chauffé avec sa paroi grâce à une résistance ou grâce à un inducteur couplé à un suscepteur. Dans la seconde, seul l'échantillon est chauffé soit par induction soit grâce à des lampes à rayonnement infrarouges.

La Figure 12 résume les phénomènes observables lors d'un dépôt réalisé dans un réacteur à paroi chaude. Des phénomènes très proches sont observables dans un réacteur à paroi froide hormis les réactions en phase homogène.

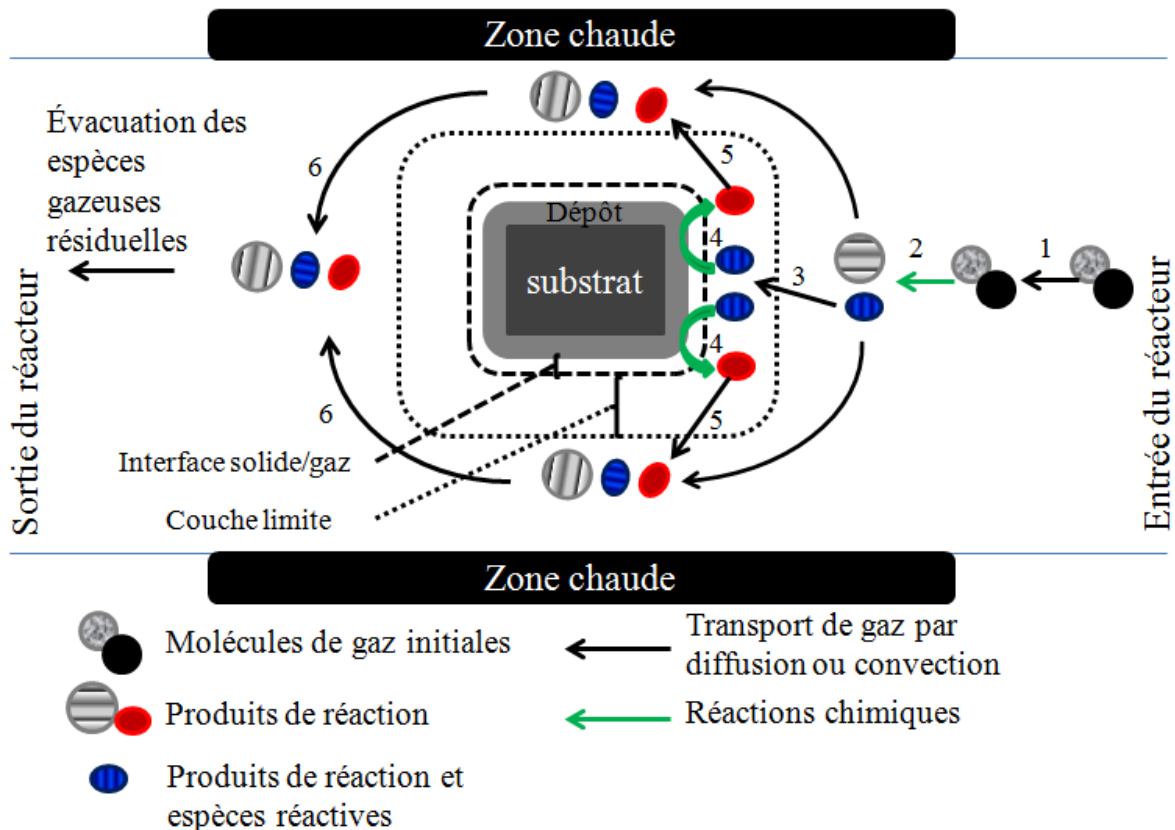


Figure 12 : Principe de CVD thermiquement activé dans un réacteur à paroi chaude.

Plusieurs étapes se succèdent lors d'un dépôt par CVD activé thermiquement :

- 1 Après entrée dans le réacteur, les espèces migrent par convection forcée vers le substrat.
- 2 Sous l'effet de la chaleur, les réactions en phase homogène se déroulent.
- 3 Les espèces réactives migrent par diffusion à travers la couche limite vers le substrat.
- 4 Les réactions chimiques en phase hétérogène ont lieu au niveau de l'interface solide gaz. Cela comprend :
 - L'adsorption des espèces réactives
 - La réaction à la surface du substrat
 - La désorption des produits gazeux de la réaction à la surface
- 5 Les espèces formées sont évacuées de la couche limite par diffusion.
- 6 Toutes les espèces gazeuses résiduelles sont évacuées par convection forcée.

Une partie des espèces initiales ne réagissant pas, elles se retrouvent aussi en sortie de four avec les espèces résiduelles pour être évacuées.

Ce procédé est très utilisé pour réaliser du carbure de silicium. Lors d'un dépôt chimique en phase gazeuse, le SiC déposé est principalement du SiC- β . Sa structure cristallographique est cubique à faces centrées alors que celle du SiC- α est hexagonale compacte. Le dépôt de SiC par CVD est généralement réalisé par décomposition du méthyltrichlorosilane dès 850°C [Delettrez 2008]. Ces travaux reposent sur ceux de Loumagne qui a étudié dès 1997 les processus de dépôt du carbure de silicium en régime chimique, en prenant en compte les réactions homogènes et hétérogènes du système [Loumagne 1997].

Cette technique peut être adaptée afin d'enrober des poudres comme dans le cas de la technique de CVD sur lit fluidisé (FBCVD pour «Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition»).

Une méthode de choix pour réaliser une matrice ou des dépôts au sein de la porosité d'une préforme fibreuse carbonée est une variante de la méthode CVD. Cette variante est appelée infiltration chimique en phase vapeur ou CVI.

d. Infiltration chimique en phase vapeur (CVI).

Comme l'expliquent Probst *et al.*, la CVI n'est autre qu'une CVD réalisée sur les surfaces internes d'une préforme poreuse [Probst 1999]. Les gaz migrent à travers les porosités ouvertes de la préforme et, par convection forcée ou par diffusion, réagissent sur les surfaces qu'ils rencontrent. Au fur et à mesure, le dépôt augmente jusqu'à boucher les porosités initialement ouvertes.

Cette technique de réalisation de matériaux denses fut développée dès 1964 par Jenkins afin d'infiltrer un corps poreux par du carbure de chrome [Jenkins 1964]. Elle possède de nombreux avantages pour réaliser des matériaux massifs. Cette méthode implique moins de contraintes mécaniques et/ou thermiques pour la préforme que d'autres procédés d'infiltration tels que la RMI (reactive melt infiltration) ou le pressage à chaud. De même que la CVD, la CVI peut être utilisée pour de nombreuses sortes de matériaux de haute pureté : carbures, nitrures, borures, siliciures [Lackey 1995].

Le procédé communément utilisé dans l'industrie est le procédé de CVI isobare et isotherme, ou ICVI. Il est utilisé avec des températures relativement basses, 900-1100°C et des faibles pressions de 1 à 10 kPa afin de favoriser l'infiltration au sein de la préforme sans endommager les fibres [Naslain 1997]. Cependant, il est souvent nécessaire d'augmenter le taux de dilution des gaz réactifs ou d'utiliser une faible pression de travail. Cela permet de favoriser le régime cinétique limité par les réactions de surface par rapport au régime de diffusion pour favoriser l'homogénéité d'infiltration. Ce procédé est limité par le comblement préférentiel des porosités de périphérie.

L'infiltration d'un dépôt de SiC est connue depuis de nombreuses années. Elle a été réalisée à partir de différents précurseurs tels que l'ETS (éthyltrichlorosilane) ou le MTS (méthyltrichlorosilane) [Noda 1992]. Le MTS est le précurseur privilégié dans cette étude, il est très utilisé dans l'industrie. En effet, son faible coût ainsi que sa faible température de décomposition (700°C à 101 KPa et 900°C à 10 KPa) et un rapport Si/C égal à 1 en font un précurseur idéal.

La CVI est le procédé qui permet, grâce à un contrôle de la morphologie et de l'agencement des couches, la réalisation des matrices multicouches auto-cicatrisantes SiC/B₄C.

L'infiltration d'un dépôt de HfC a commencé à être étudiée par Sourdiaucourt [Sourdiaucourt 1997] grâce à la réalisation d'une chloruration de hafnium métallique, in situ dans le four de dépôt, avec Cl_{2(g)} formant HfCl_{4(g)}. Elle a été réalisée au sein de mousse de carbone ayant des porosités d'un diamètre moyen de 0,5 mm.

Il est possible d'utiliser directement HfCl_{4(s)} et ainsi s'affranchir de la chloruration d'une charge métallique. Wang *et al.* ont réalisé des couches de HfC à partir de HfCl_{4(s)} en poudre. Cette poudre, injectée dans un four CVD grâce à une vis sans fin, passe à l'état gazeux sous l'effet de la chaleur. HfCl_{4(g)} peut alors réagir avec le précurseur carboné (CH₄ dans ce cas) [Wang 2012b] [Wang 2012 a]. Le four utilisé est présenté dans la Figure 13.

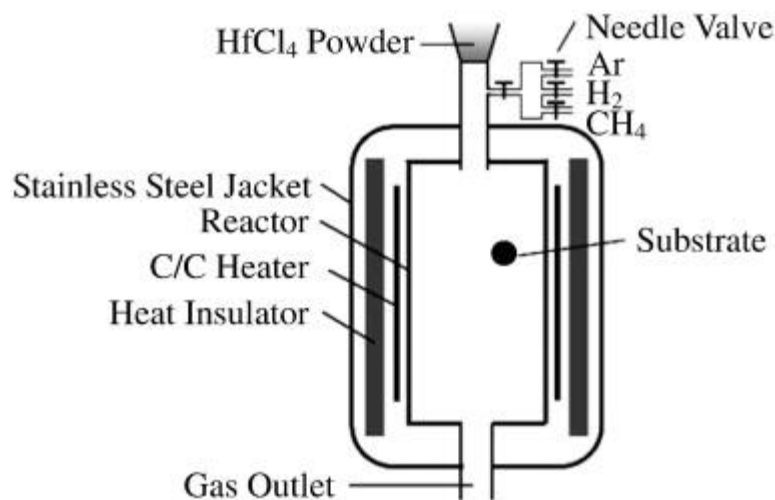


Figure 13: Four de CVD utilisé par Wang pour réaliser des dépôts de HfC à partir de HfCl₄ [Wang 2012 a].

Cependant, ce type d'installation entraîne certains inconvénients tels que la formation de gouttelettes de réactifs ou la mauvaise homogénéisation des précurseurs (ie le mauvais contrôle du débit et de la composition de la phase gazeuse réactive). Ces dépôts de HfC ont d'ailleurs été réalisés à une température plus élevée que celle que nous utilisons (1600°C au lieu de 1100°C au maximum). La cinétique de dépôt est alors plus élevée mais la réalisation de fines couches de carbures est plus complexe et la morphologie des dépôts différente.

Pour notre étude, trois procédés sont utilisés afin de réaliser les échantillons étudiés : la CVD ou CVI thermiquement activée, la RMI ainsi que le SPS.

IV. La protection multicouche HfC/SiC réalisée par CVD

La protection développée par Szwedek est composée de HfC et de SiC en couches alternées selon une architecture 2D ou 3D [Szwedek 2011]. Elle est réalisée par CVD activée thermiquement dans un réacteur à paroi chaude présenté dans le Chapitre II de ce document et qui sera utilisé dans le cadre de cette thèse.

a. Travaux précédents et détermination des paramètres de dépôt.

Afin de réaliser le revêtement multicouche HfC/SiC et principalement la partie HfC, Szwedek s'est appuyé sur les travaux de Kaplan *et al.* [Kaplan 1994], Sourdiaucourt [Sourdiaucourt 1997] et Wunder *et al.* [Wunder 1998].

i. *Le premier revêtement multicouche HfC/SiC*

La première synthèse de HfC par CVD a été réalisée par Wilcox *et al.* en 1968 pour obtenir des whiskers de HfC formés sur un filament de tungstène à une température de dépôt variant de 1650°C à 2000°C avec $\text{CH}_4(\text{g})$ et $\text{HfCl}_4(\text{g})$ en tant que précurseurs [Wilcox 1968]. Les premiers travaux menant à la réalisation d'un revêtement multicouche HfC/SiC (avec des couches de HfC synthétisées à partir de chlorure de hafnium formé par chloruration de hafnium métallique par du Cl_2 , de méthane et d'hydrogène) ont été ceux de Kaplan *et al.* [Kaplan 1994]. Le procédé a été breveté par la société Ultramet®. La Figure 14 présente le dépôt effectué par la société Ultramet®.

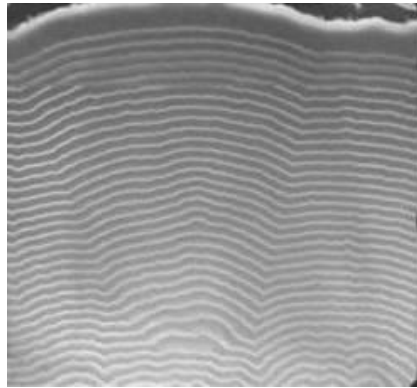


Figure 14 : Revêtement multicouche HfC/SiC de la société Ultramet [Ultramet].

ii. *La détermination des paramètres de dépôt*

Sourdiaucourt a étudié quant à lui le dépôt de carbure de hafnium en fonction du chlorure utilisé (HfCl_x avec $x = 1$ à 4) [Sourdiaucourt 1997]. Il mit ainsi en évidence l'influence des sous-chlorures d'ordre 3 et 2. La synthèse de ce dépôt est ralentie lorsque la proportion de HfCl_2 est trop importante. Il s'est intéressé à l'influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de la réaction de dépôt. Son étude a été poussée jusqu'à l'infiltration de carbure de hafnium dans des mousses de carbone (diamètre moyen des pores 0,5 mm) et à la réalisation d'essais mécaniques en compression sous argon à haute température, Figure 15.

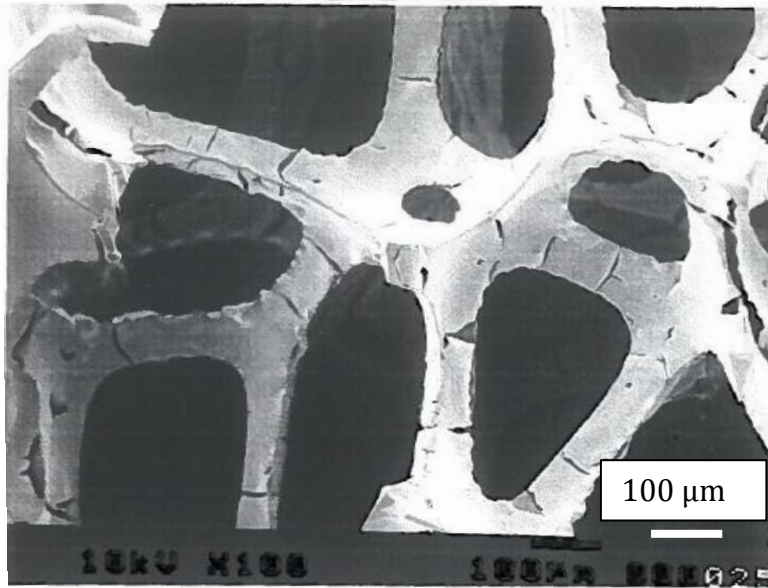


Figure 15 : Fissuration et rupture du dépôt de HfC dans une mousse de carbone vue au MEB après essai mécanique de compression sous argon à 1200°C [Sourdiauourt 1997].

Tout comme Kaplan et al. [Kaplan 1994], Sourdiauourt a utilisé du dichlore pour chlorurer le hafnium métallique. Cependant, ce moyen d'essai avec une chloruration de la charge métallique de hafnium dans le réacteur CVD en amont de la zone de dépôt ne permet pas la synthèse de revêtements multicouches du type SiC/HfC. De plus, le réacteur pouvant fonctionner à des températures plus élevées que dans notre cas, la cinétique de dépôt et donc d'infiltration du HfC, était augmentée. Les paramètres de dépôt optimaux utilisés par Sourdiauourt sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Paramètres expérimentaux de Sourdiauourt pour le dépôt de HfC [Sourdiauourt 1997]

Paramètres expérimentaux	Valeur
Température du substrat	1300°C
Température de chloruration	1250°C
Pression totale	2 mbar
Fraction molaire chlore	3.10^{-2}
Fraction molaire méthane	8.10^{-3}
Débit total des gaz	35 l/h
Rapport H/Cl dans le chlorureur	10

Ces paramètres ne sont valables que pour le four et les gaz utilisés dans l'étude de Sourdiauourt. Un changement de la géométrie du four ou des gaz précurseurs peut influencer fortement le dépôt CVD [Choy 2003].

iii. Dépôt HfC réalisé par Szwedek.

A la différence de Sourdiauourt [Sourdiauourt 1997], Szwedek [Szwedek 2011] a réalisé la chloruration du hafnium avec HCl au lieu de Cl₂ pour des raisons de sécurité. Le chlorureur est externe au four, ce qui permet un meilleur contrôle de la quantité et de la qualité du gaz réactif (HfCl₄) injecté dans le réacteur tout en permettant la réalisation de multicouches. Cependant, cela nécessite l'utilisation de lignes de gaz chauffées à plus de 400°C pour éviter toute condensation de chlorures résiduels. Cette température de fonctionnement affecte de façon significative le matériel (vanne et cordons chauffants)

menant à de nombreuses maintenances. De plus, les risques de fuites sont augmentés avec un deuxième appareillage sous vide.

Après modélisation de la réaction de chloruration du hafnium grâce à HCl, Szwedek a mis en évidence la formation majoritaire de $\text{HfCl}_4(\text{g})$ dans les conditions expérimentales. La proportion des chlorures formés augmente avec la température mais diminue légèrement avec la pression. Szwedek a réalisé une étude thermodynamique à partir du modèle de Sourdiaucourt. Les résultats ont montré que la phase solide HfC_{1-x} peut être obtenue dans une large gamme de concentration des précurseurs HfCl_4 , CH_4 et du réducteur H_2 . De plus, il semble qu'une augmentation de la température et une diminution de la pression favorisent un rendement plus élevé de la réaction, l'obtention d'un carbure déficitaire en carbone et la création de co-dépôt HfC/Hf.

Cependant, la prise en compte de la cinétique des réactions chimiques peut modifier significativement ces tendances. Enfin, la composition chimique du substrat ainsi que sa morphologie et les phénomènes thermiques au sein du four peuvent jouer un rôle très important pour l'obtention d'un dépôt (cf. Chapitre III). Il est alors intéressant de modéliser le réacteur et les phénomènes chimiques et physiques qui se produisent en son sein pour une meilleure compréhension et optimisation du procédé.

Notre moyen d'essai est le même que dans l'étude de Szwedek, il est présenté dans le Chapitre II de ce document.

b. Influence des paramètres de dépôt

De manière à obtenir une PCO efficace, il est nécessaire de contrôler la morphologie ainsi que l'épaisseur du dépôt. La morphologie d'un dépôt CVD dépend de nombreux paramètres que sont la température, la pression, le temps de séjour dans la zone chaude et la concentration des espèces réactives. Lorsque la température augmente ou que la saturation en espèces réactives diminue, le dépôt peut aller de l'état amorphe ou à présenter une croissance épitaxiale en passant par la formation de polycristaux.

La Figure 16 montre l'évolution de la morphologie de dépôts de $\text{Ti}(\text{C,N})$, et les différentes formes de cristaux que l'on peut obtenir, en fonction de la température et de la concentration relative en carbone.

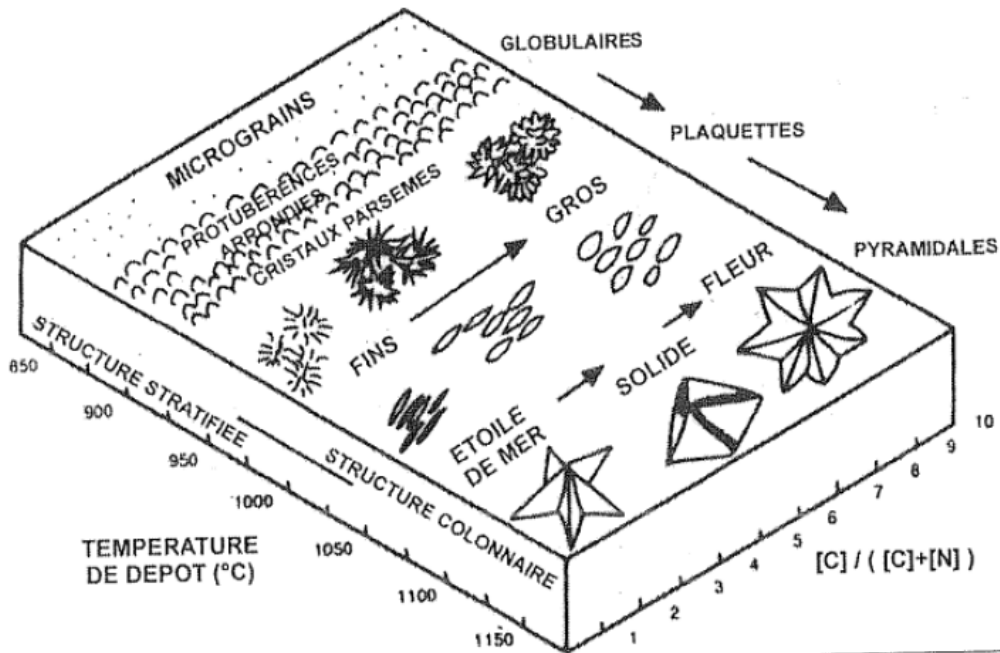


Figure 16 : Evolution de la morphologie de dépôts de Ti(C,N) en fonction de la température et de la composition du dépôt[Chen 1987]

Ainsi pour une composition identique, si un dépôt très cristallisé est désiré, il est nécessaire d'avoir une température élevée (supérieure à 1050°C), Figure 16. A contrario si la morphologie voulue est celle de micrograins la température sera faible (inférieure à 950°C), Figure 16.

De la même manière, l'augmentation de la concentration en espèces réactives provoque une augmentation de la taille des grains déposés. Ce résultat est observable dans le cas du dépôt de HfC par CVD. La Figure 17 présente la morphologie du dépôt de HfC obtenu par Szwedek à 1050°C à 15 kPa avec un rapport de dilution HfCl₄/H₂ de 17.



Figure 17: Dépôt de HfC obtenu avec un rapport HfCl₄/H₂=17 à 1050°C sous 15kPa en 3h30 avec un débit d'argon de 900 sccm [Szwedek 2011]

La Figure 18 présente la microstructure du dépôt de HfC dans les mêmes conditions que précédemment (Figure 17) mais avec un débit d'argon de seulement de 350 sccm, le taux de dilution de l'espèce réactive (ici HfCl_4) est donc plus faible. Les grains sont visiblement plus gros et mieux cristallisés comme prévu par le diagramme de la Figure 16 dans le cas de TiC.

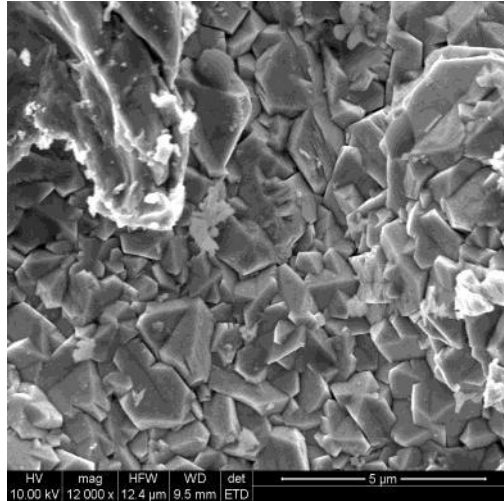


Figure 18: Dépôt de HfC obtenu avec un rapport HfCl_4/H_2 à 1050°C sous 15 kPa en 3h30 avec un débit d'argon de 350 sccm [Szwedek 2011].

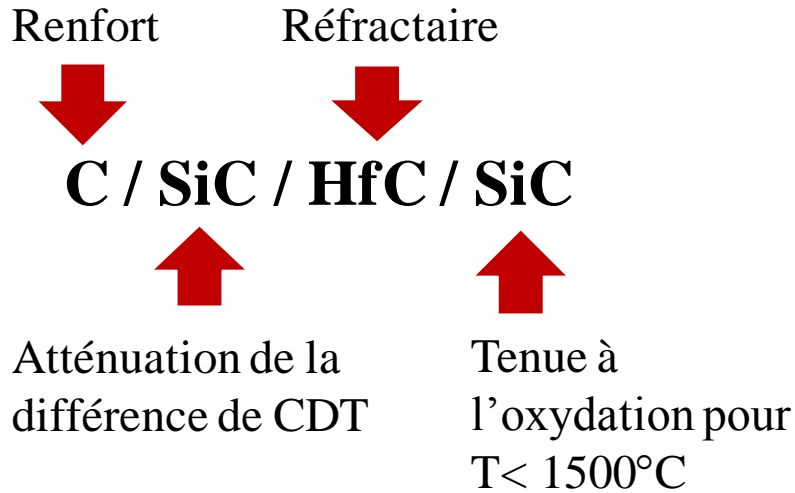
En plus des paramètres cités, il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes thermiques et d'évolution de la phase gazeuse au sein du four CVD. Il peut alors être très utile dans certains cas de modéliser l'ensemble du système afin d'avoir une meilleure idée du déroulement des phénomènes physico-chimiques.

c. Présentation du revêtement multicouche HfC/SiC

i. *Choix des couches et de leur alternance*

Szwedek a développé lors de sa thèse une protection contre l'oxydation de surface dont nous partons pour développer notre étude [Szwedek 2011]. La couche extérieure est toujours composée de SiC. Elle permet la protection de l'ensemble du revêtement de la température ambiante jusqu'à 1500°C . Les couches de HfC après oxydation forment l'oxyde réfractaire $\text{HfO}_{2(s)}$ qui réagit avec la couche de SiO_2 (le mécanisme d'oxydation de cette protection est développé dans le chapitre V de notre étude).

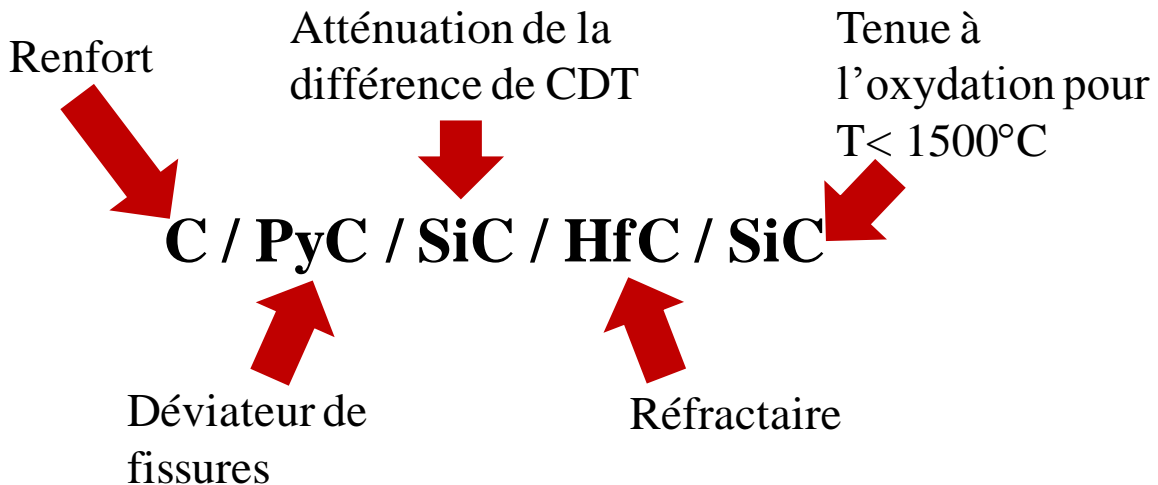
Cependant, des contraintes de cisaillement se développent aux interfaces C/SiC ou SiC/HfC. Le SiC et le HfC déposés à plus de 900°C seront en tension à température ambiante, le carbone, lui, sera en compression. Pour atténuer les effets de différence des coefficients de dilatation thermique (CDT), et comme les carbures HfC et SiC sont en équilibre thermodynamique entre eux et avec le carbone, nous proposons de travailler sur la séquence suivante :



La première couche de SiC possédant un allongement relatif intermédiaire à ceux de HfC et de la fibre de carbone permet de limiter la formation de fissure lors des changements de température. De plus, la variation du module d'Young entre les différentes couches (C/SiC/HfC) favorise les déviations de fissures.

Dans le cas d'un dépôt sur fibre, une interphase est nécessaire afin de limiter l'apparition d'un effet d'entaille. Nous utiliserons une interphase en pyrocarbone (PyC) qui assure une meilleure compatibilité mécanique entre la fibre et le dépôt de SiC. Elle servira de fusible mécanique afin de prévenir tout effet d'entaille généré à la surface de la fibre.

La séquence choisie améliorée est donc la suivante :



Ces paramètres ajoutés à l'équilibre thermodynamique entre le carbone et SiC, et entre SiC et HfC mènent au développement d'un revêtement multicouche (permettant une gradation des propriétés) pour la protection contre l'oxydation comme celui présenté Figure 19.

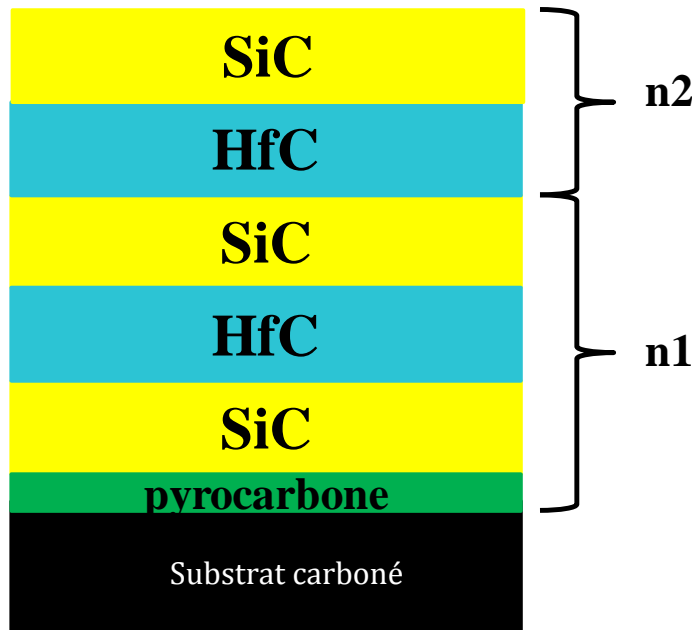


Figure 19: Schéma du revêtement multicouche protecteur.

ii. Paramètres de dépôt utilisés

Lors de sa thèse, Szwedek a déterminé une gamme de paramètres de dépôt utilisables pour la réalisation du revêtement multicouche HfC/SiC, Tableau 2 et Tableau 3.

Tableau 2: Paramètres utilisés par Szwedek pour la réalisation de la chloruration du hafnium au sein du chlorureur externe [Szwedek 2011].

Paramètres de la chloruration	
Température de fonctionnement °C	700
Pression de fonctionnement kPa	5 à 25
Température de la bride °C	400
Température de la vanne haute température °C	450
Température de la ligne haute température °C	525
Débits de gaz pour la formation de HfCl _{4(g)} en sccm	
HCl	400
Ar	350

Tableau 3: Paramètres utilisés par O. Szwedek pour la réalisation de dépôt de HfC.

Paramètres de dépôt du carbure de hafnium dans le réacteur CVD	
Température de fonctionnement °C	900 à 1100
Pression de fonctionnement kPa	2,5 à 15
Débit de HfCl _{4(g)} en sccm	100
Débit de CH _{4(g)} en sccm	312
Débit de H _{2(g)}	750

iii. Morphologie des dépôts multicouches obtenus

Ce revêtement multicouche ainsi que les paramètres initiaux de dépôt ont été développés dans la thèse de Szwedek [Szwedek 2011]. Au niveau structural, un

revêtement multicouche HfC/SiC bidimensionnel ainsi qu'un multicouche tridimensionnel (avec un premier dépôt formé de whiskers de SiC) ont été réalisés [Szwedek 2011]. Les dépôts ne sont pas fissurés après retour à température ambiante, chacun des dépôts réalisés présentant des couches alternées de carbures de quelques micromètres d'épaisseur. Le revêtement multicouche HfC/SiC déposé sur un substrat plan en carbone est présenté à la Figure 20.

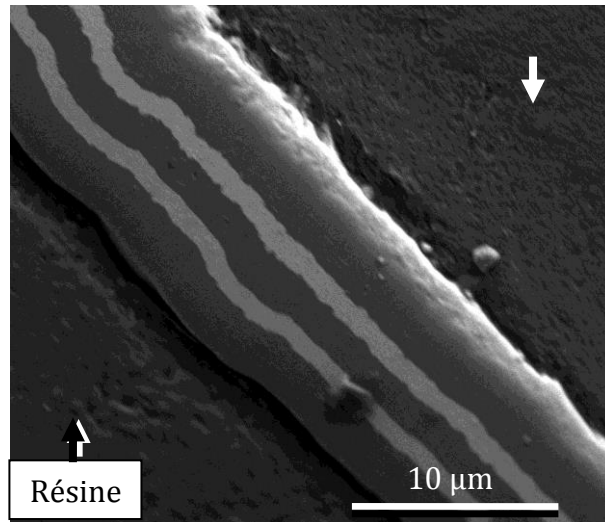


Figure 20 : Revêtement multicouche HfC-SiC 2D sur un substrat carboné [Szwedek 2011].

La Figure 21 présente la morphologie d'un revêtement composé de dix couches. Les cinq premières en contact avec le substrat composent une structure 3D. Les cinq dernières forment une structure 2D.

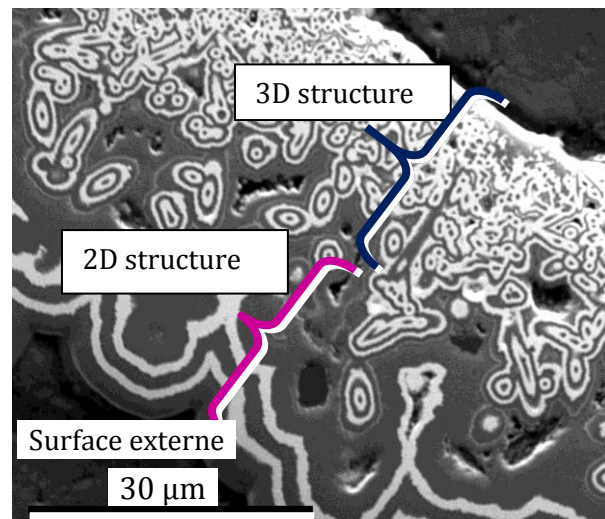


Figure 21 : Protection contre l'oxydation HfC/SiC multicouche 3D [Szwedek 2011]. Les couches de HfC apparaissent en blanc tandis que les couches de SiC apparaissent en gris.

Le mécanisme complet de l'oxydation de la protection SiC/HfC a fait l'objet d'une partie de cette thèse et est développé dans le chapitre V

V. Conclusion du chapitre et positionnement du sujet

Lors de sa thèse, Szwedek a mis en évidence l'intérêt d'un revêtement multicouche SiC/HfC/SiC pour une protection externe des composites C/C jusqu'à des températures de 2000°C [Szwedek 2011]. Notre problématique est d'étudier la possibilité d'intégrer au cœur du composite cette protection. Ainsi, trois questions sont posées dans cette thèse. L'infiltration de la protection SiC/HfC/SiC est-elle possible et présente-t-elle un intérêt ? Quel procédé est le mieux adapté pour réaliser cette protection ? Quel est le mécanisme d'oxydation de la protection et est-il identique à cœur et en surface de la préforme ?

Pour cela deux voies de synthèse, la CVI et la RMI, sont testées. Cependant le choix de l'une ou l'autre des deux voies de synthèse se fonde sur la nécessité de ne pas endommager les fibres de la préforme en carbone.

Si la préforme est dite « sèche », sans matrice, il faut envisager l'infiltration de la protection au cœur des mèches afin de réaliser une protection individuelle des fibres de carbone sans pour autant les fragiliser mécaniquement, la séquence minimale étudiée sera PyC/SiC/HfC/SiC. Si la préforme est déjà pré-densifiée en carbone, il faut protéger le dépôt de carbone qui constitue une partie de la matrice. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de mettre la couche de PyC.

Dans le premier cas, seule la CVI permettra d'accéder au cœur de la mèche de carbone. Le comblement des macropores et la réalisation de la matrice finale peuvent par la suite être réalisés par CVI ou par un procédé alternatif tel que la RMI. Dans le second cas, la CVI ou la RMI peuvent être utilisées. Dans tous les cas, il sera nécessaire de vérifier l'intégrité des fibres de carbone et l'efficacité de la protection contre l'oxydation par revêtement interne.

Pour cela, les dépôts sur fibres et mèches sont caractérisés. Leurs tenues à l'oxydation à une température supérieure à 1500°C sont évaluées et reliées à la structure et/ou à la morphologie du dépôt. Afin d'obtenir un composite C/C infiltré par la séquence PyC/SiC/HfC/SiC, il est nécessaire de contrôler et d'optimiser le procédé de CVI à notre disposition. Ainsi, il est nécessaire de modéliser les phénomènes physico-chimiques au sein du réacteur CVD/CVI. Cette modélisation est réalisée sous le logiciel Fluent et prend en compte les réactions de décomposition en phase homogène des précurseurs du dépôt de SiC. Les capacités d'infiltration du revêtement multicouches PyC/SiC/HfC/SiC au sein de différentes structures carbonées sont évaluées. En parallèle, le mécanisme d'oxydation de la protection multicouche PyC/SiC/HfC/SiC, au cœur de mèches ou sur des échantillons massifs, est déterminé et comparé à celui du SiC.

Chapitre II : Matériaux, matériels et méthodes

Le chapitre II présente les moyens d'élaborations, les méthodes de caractérisation utilisées ainsi que les outils numériques de modélisation.

I. Les substrats

a. Démarche et choix du substrat

Nous avons d'abord travaillé sur la fibre de carbone puis la mèche de fibres. De manière à démontrer la capacité de la PCO à remplacer une partie de la matrice, des préformes composites 2D, 2D1/2 et 3D partiellement densifiées ont été infiltrées.

b. Fibres, mèches et composite C/C

Deux types de fibres ont été utilisés, tout d'abord des fibres Tenax® HTA (Toho Tenax) puis des monofilaments de carbone de 34,5 µm de diamètre de chez Special Materials, Inc. pour une manipulation plus aisée.

L'ensimage des fibres est réalisé à base de résine époxy. Cet ensimage est retiré par traitement thermique à 800°C sous vide pendant 30 minutes avant réalisation d'un dépôt CVD. Les principales caractéristiques des fibres sont résumées dans le Tableau 4. Cette fibre est équivalente à la Torayca® T300 de la société TORAY.

Tableau 4: Les principales caractéristiques physiques des fibres Tenax® HTA de Toho Tenax [TohoTenax]

Diamètre	7 µm
Masse volumique	1,76 g/cm ³
Contrainte à la rupture	3950 MPa
Module d'Young	238 GPa
Elongation à la rupture	1,7%
Conductivité thermique	10 W/mK
Coefficient de dilatation thermique axial	-0,1 10 ⁻⁶ /K

Les mèches sont utilisées afin de réaliser les premiers tests d'infiltration de la PCO. Elles sont composées de 3000 fibres de carbone Tenax® HTA. De plus, après infiltration de la PCO, elles permettent la réalisation d'essais d'oxydation au four à effet Joule.

i. *Monofilament de carbone*

Les monofilaments de carbone ne sont pas ensimés. Les caractéristiques mécaniques disponibles du monofilament de carbone de Special Materials, Inc. sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5: Les principales caractéristiques physiques du monofilament de carbone de Special Materials, Inc. [Special Materials]

Diamètre (μm)	34,5 μm
Masse volumique	1,8 g/cm^3
Contrainte à la rupture	860 MPa
Module d'Young	41,5 GPa
Elongation à la rupture	Non communiquée
Conductivité thermique	Non communiquée
Coefficient de dilatation thermique	Non communiqué

ii. *Le composite C/C*

Des préformes 2D et 2D1/2 pré-densifiées ont été utilisées pour les tests préliminaires. Puis des préformes 3D pré-densifiées ont été utilisées. Ces échantillons permettent d'évaluer la possibilité d'infiltration du revêtement multicouche en tant que matrice dans les porosités inter-fils des préformes 3D pré-densifiées (V_f prédensifié = 44% avec une porosité ouverte comprise entre 15 et 20%). Les échantillons sont utilisés afin de réaliser un composite dans lequel une partie de la matrice carbonée est remplacée par le revêtement multicouche PyC/SiC/HfC/SiC. La partie carbonée de la matrice est obtenue par caléfaction. Le composite C/C 3D est composé de mèches de carbone assemblées dans les trois directions de l'espace. Leurs orientations sont présentées dans la Figure 22.

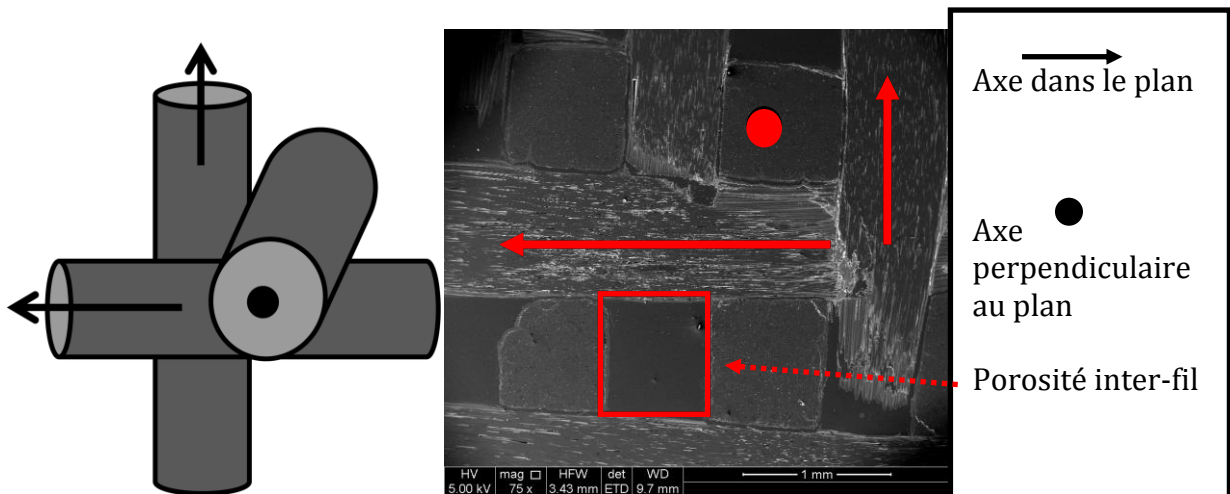


Figure 22 : Schéma présentant l'orientation des mèches de fibres dans une préforme 3D et micrographie MEB présentant un composite 3D avec ses mèches orientées dans les 3 axes de l'espace et les porosités inter-fils.

II. Les différents procédés pour l'obtention de la protection contre l'oxydation (PCO)

La PCO a été obtenue par trois voies. La première allie FBCVD (CVD sur lit fluidisé) et frittage flash. La seconde est un dépôt chimique par voie gazeuse. La troisième est une infiltration liquide réactive.

a. Poudre core-shell et frittage flash.

Le premier procédé a déjà fait l'objet d'un brevet [Allemand 2011]. Il allie la CVD en lit fluidisé (FBCVD), réalisée par la société Lifco, et un frittage flash, le Spark Plasma Sintering (SPS). L'appareil de frittage flash utilisé est celui de la plateforme nationale de frittage flash (PNF2) du laboratoire Cirimat à Toulouse. Il s'agit d'une machine type SPS-sumimoto-2080 de la société SPS Syntex Inc. Cette machine, dont les pulses de courant peuvent atteindre 8000A, et dont la presse hydraulique peut développer de 5 à 200kN en force uni-axiale, est l'une des plus puissantes d'Europe. [Guillard 2006].

La poudre initiale de HfC est revêtue par FBCVD d'une couche de 1 μm de SiC afin de réaliser une poudre core-shell. Puis cette poudre est frittée par SPS. Le schéma du procédé est présenté dans la Figure 23.

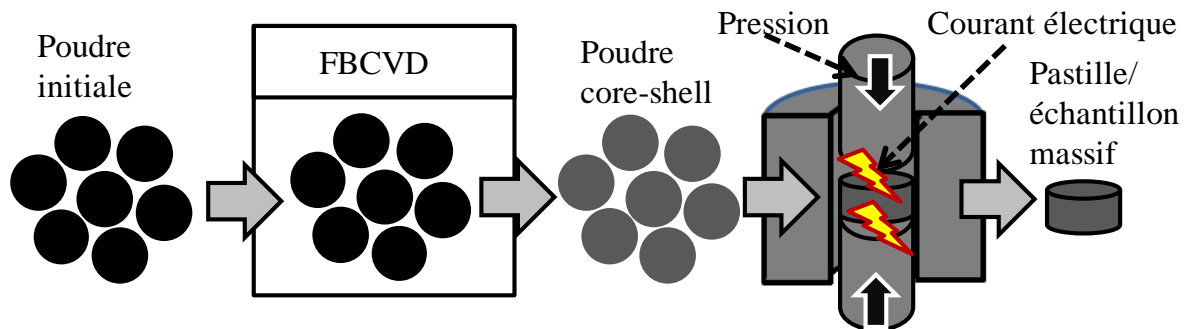


Figure 23 : Schéma du procédé de synthèse alliant FBCVD et SPS [Allemand 2011].

Les cycles de pression et de température appliqués lors du SPS sont présentés dans la Figure 24.

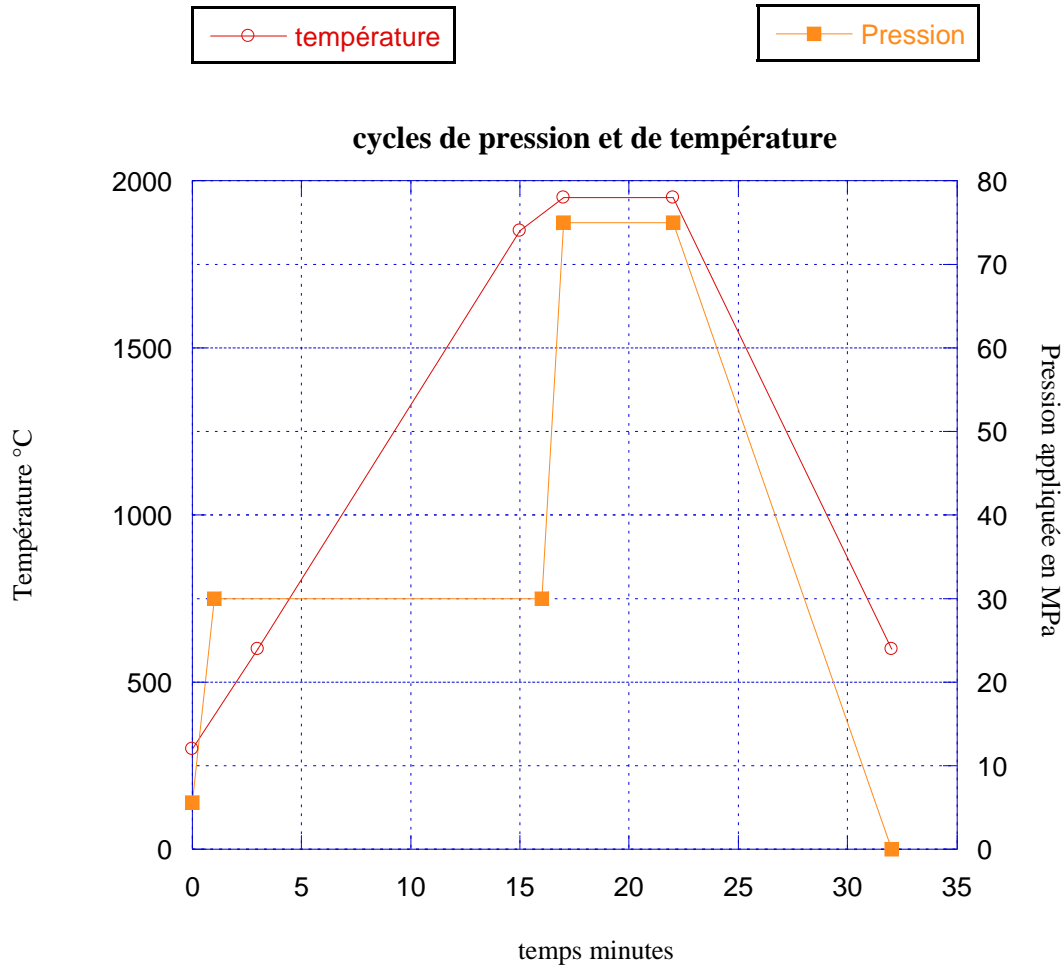


Figure 24 : Cycles utilisés lors du SPS

Ce procédé permet l'obtention d'échantillons massifs de PCO d'un diamètre de 15 mm et d'une épaisseur d'environ 5 mm. Ils permettent de déterminer le comportement, et le mécanisme d'oxydation de la PCO qui les constitue, sous oxydation au four à image d'arc du CEA Cesta.

b. Dépôt et infiltration du multicouche PyC/SiC/HfC/SiC par CVD/CVI

Afin d'infiltrer la protection au sein d'une mèche, ou d'un composite C/C, de manière homogène en fines couches autour de chaque fibre, un procédé de dépôt CVD/CVI est utilisé. L'épaisseur maximale du dépôt obtenu est de quelques micromètres. Le schéma global et les différentes parties qui composent l'appareillage sont présentés ci-dessous.

i. Schéma global

La particularité du moyen de dépôt est sa capacité à déposer différentes couches de carbures de manière alternée. Présenté Figure 25, il est composé de trois sous-ensembles reliés par des lignes permettant de transporter les gaz. Le plan des lignes de gaz de l'ensemble de l'installation est présenté par la Figure 27. Le chlorureur est le premier sous-ensemble, il permet la formation de chlorures de hafnium (HfCl_x , $x= 1 \text{ à } 4$) grâce au passage de $\text{HCl}_{(g)}$ dans une charge de $\text{Hf}_{(s)}$. L'étuve contenant la cuve de MTS est

le deuxième sous-ensemble. Le troisième sous-ensemble correspond au réacteur de CVD/CVI qui permet les réactions de dépôts à partir des gaz précurseurs.

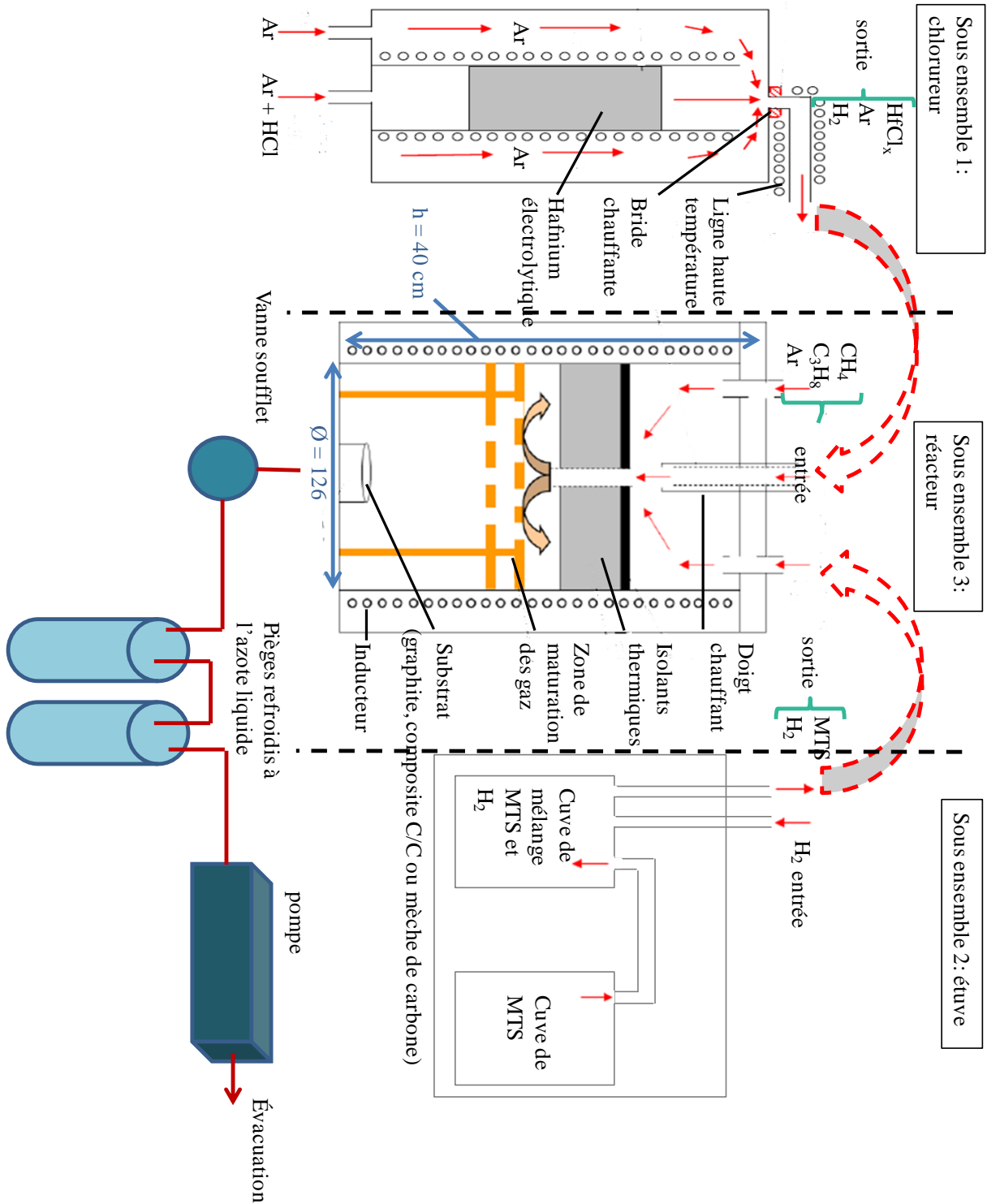


Figure 25 : Schéma global de l'installation de dépôt CVD/CVI.

La majorité des paramètres de dépôt sont contrôlés à partir d'un poste de travail, présenté Figure 26, regroupant :

Les afficheurs de pression du réacteur (West 600 serie pressure controller) et du chlorureur (West 6100+).

Le contrôleur de température du réacteur (Eurotherm).

Les contrôleurs de débit des débitmètres (Brooks Instrument).

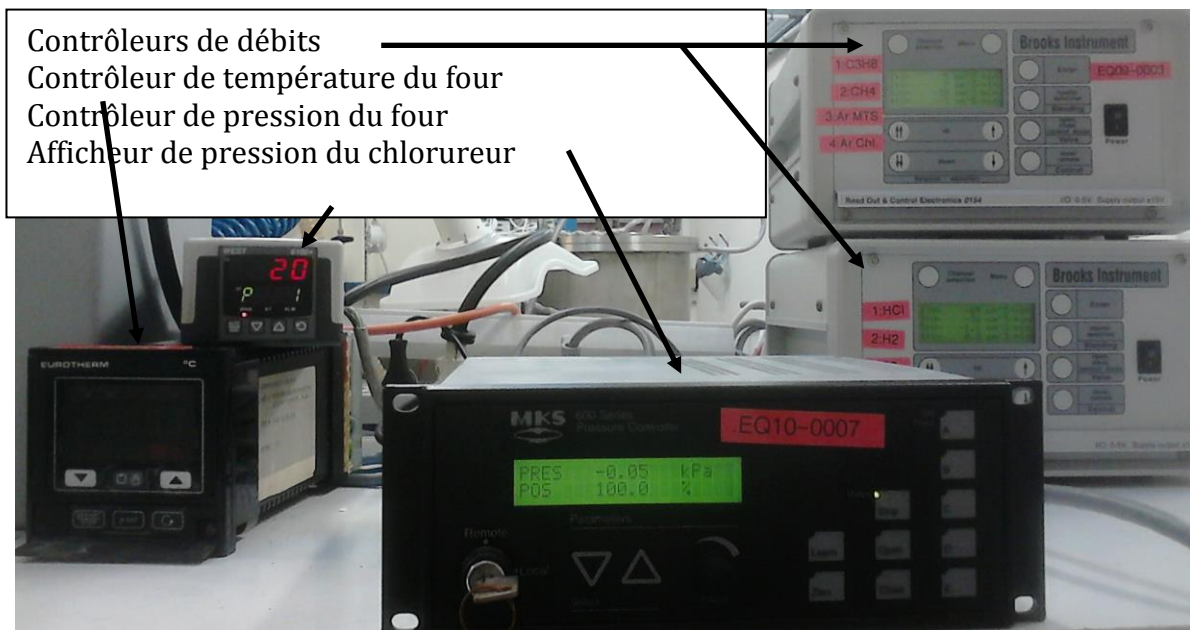


Figure 26 : Contrôleurs de température et de pression du four, afficheur de pression du chlorureur et contrôleurs de débits.

La Figure 27 présente le plan des lignes de gaz de l'installation.

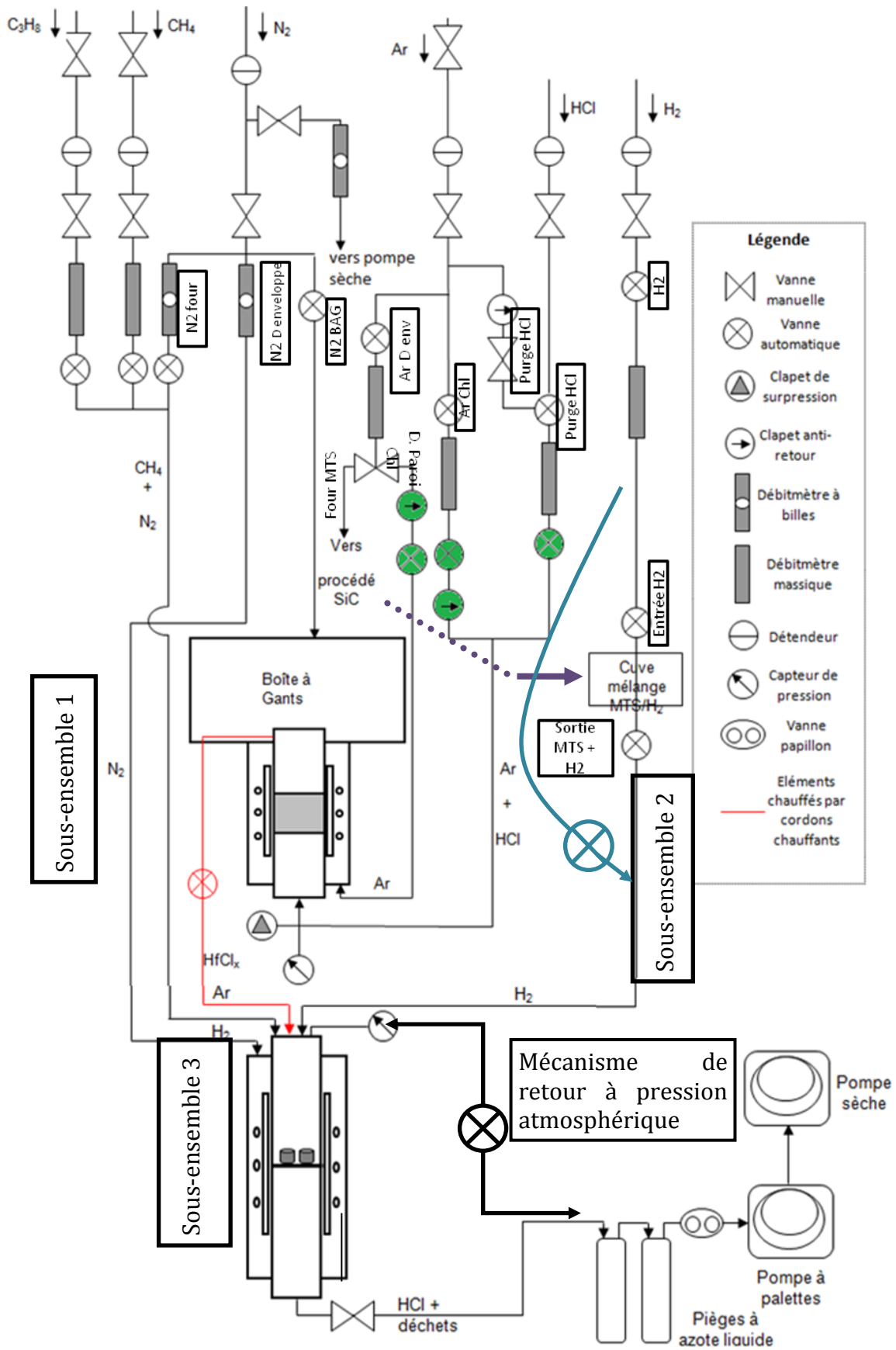


Figure 27 : Plan des lignes de gaz l'installation CVD/CVI

ii. *Le chlorureur*

Le chlorureur a été conçu par l'entreprise MPA Industrie. Il permet la formation de chlorures de hafnium ($\text{HfCl}_{4(g)}$) par le passage d'acide chlorhydrique gazeux dans une charge de hafnium métallique à une température de 700°C. Les dérivés chlorés d'ordre inférieur sont eux aussi formés mais en moindre proportion dans les conditions d'utilisation choisies (700°C, 5 kPa sous 400 sccm de HCl) [Szwedek 2011].

La charge de hafnium sélectionnée par Szwedek est une charge de hafnium électrolytique de 3 kg fournie par Areva [Szwedek 2011].

La Figure 25 présente le schéma de fonctionnement du chlorureur. Une double paroi conservée sous flux d'argon (avec un débit de 250 sccm) pendant les dépôts permet de protéger le cordon chauffant des chlorures formés. L'argon est non seulement utilisé comme gaz de dilution mais aussi comme gaz vecteur. Son débit total est fixé à 350 sccm [Szwedek 2011].

Les chlorures de hafnium se condensent à une température inférieure à 400°C. Par conséquent, la ligne de gaz (ligne HT) entre le chlorureur et le réacteur, ainsi que la vanne les séparant (vanne HT : Swagelok SS-4UW-V51-HT) sont chauffées à une température supérieure par des rubans chauffants comportant un tissage extérieur en toile de verre (références : QDR9642722 et QDR9642729) de chez Sodipro. La température de consigne de la vanne est de 425°C tandis que celle correspondant à la ligne chauffante est de 525°C. Les contrôleurs de températures sont présentés Figure 28.



Figure 28 : Contrôleurs de température des rubans chauffants de la vanne HT et de la ligne HT.

La Figure 29 présente le chlorureur. La pression y est mesurée grâce à un capteur KELLER. Un clapet de surpression empêche toute montée du chlorureur à une pression supérieure à 1 bar relatif. Une boîte à gants permettant manutention et changement de la charge métallique est disposée au-dessus du chlorureur. Elle peut être mise sous flux de gaz neutre afin d'éviter toute inflammation des résidus de la charge métallique lors de l'ouverture du chlorureur.

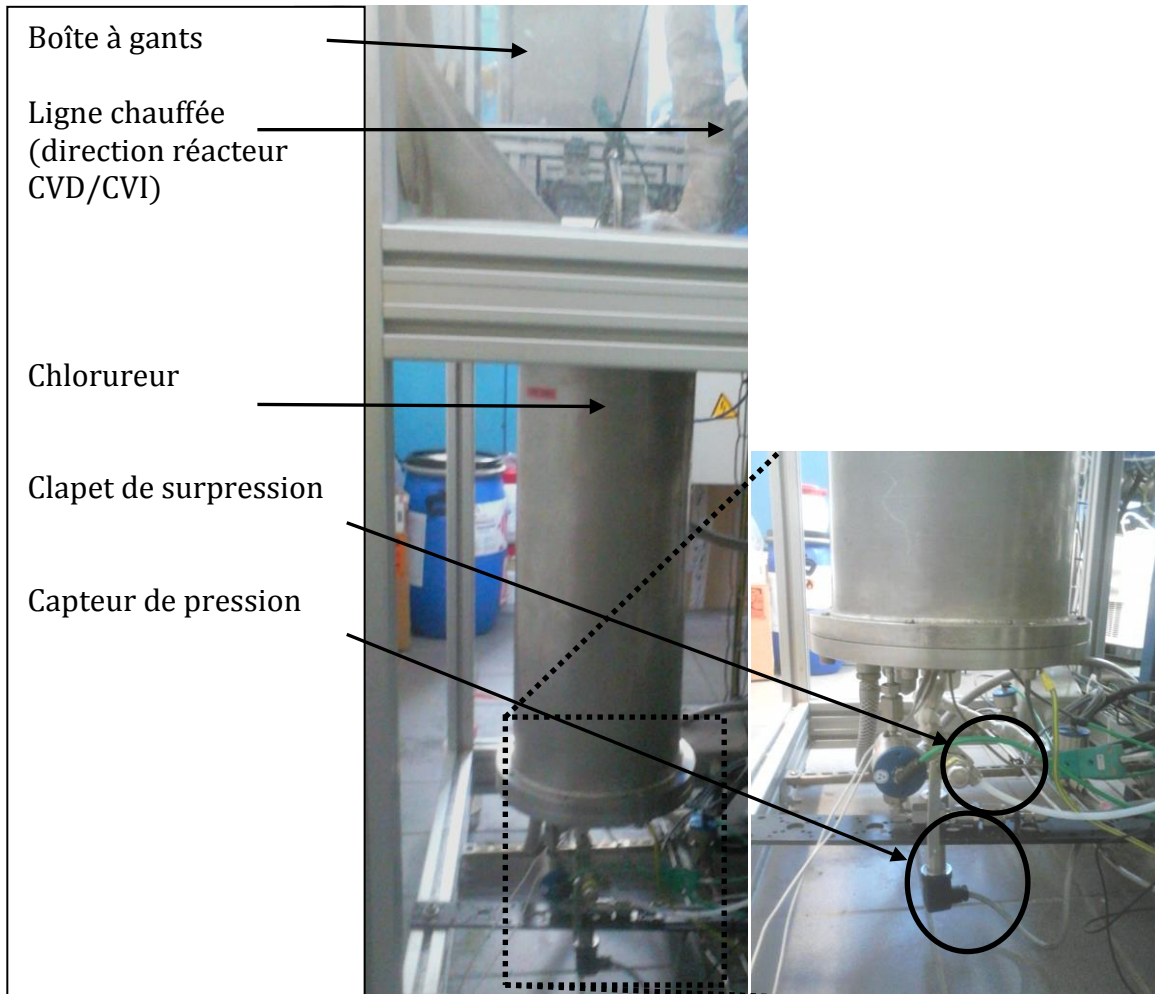


Figure 29 : Vue du chlorureur, des arrivées de gaz du capteur de pression ainsi que de la ligne chauffée en sortie du chlorureur.

iii. L'étuve

Le méthyltrichlorosylane (MTS) est liquide à pression et température ambiante. Cependant à une température supérieure à 35°C, sa pression de vapeur est suffisante pour être transportée en phase gazeuse. Cette phase gazeuse se recondense dès que la température diminue et peut alors provoquer un bouchage des lignes de gaz, des vannes ou des débitmètres. Plutôt que de maintenir toutes les lignes à une température supérieure à 35°C, il est possible de mélanger le MTS à du dihydrogène. Ainsi dilué, sa pression partielle diminue et toute recondensation est alors empêchée.

Dans une étuve chauffée à plus de 35°C, le MTS gazeux est transporté via une vanne pneumatique et un débitmètre depuis une cuve où il est stocké sous forme liquide et évaporé jusqu'à une autre cuve où il est mélangé au dihydrogène. Puis ce mélange gazeux est transporté à température ambiante jusqu'à l'entrée du four de CVD. La pression est mesurée dans chaque cuve par un capteur KELLER®. Une jauge transparente permet de visualiser le niveau de réactif restant dans la cuve de MTS.

Une arrivée d'argon est prévue afin de pouvoir purger le débitmètre de MTS après chaque utilisation et ainsi éviter sa dégradation prématurée.

Deux vannes manuelles trois voies permettent de réaliser des remplissages de la cuve de MTS sans que l'air n'y pénètre.

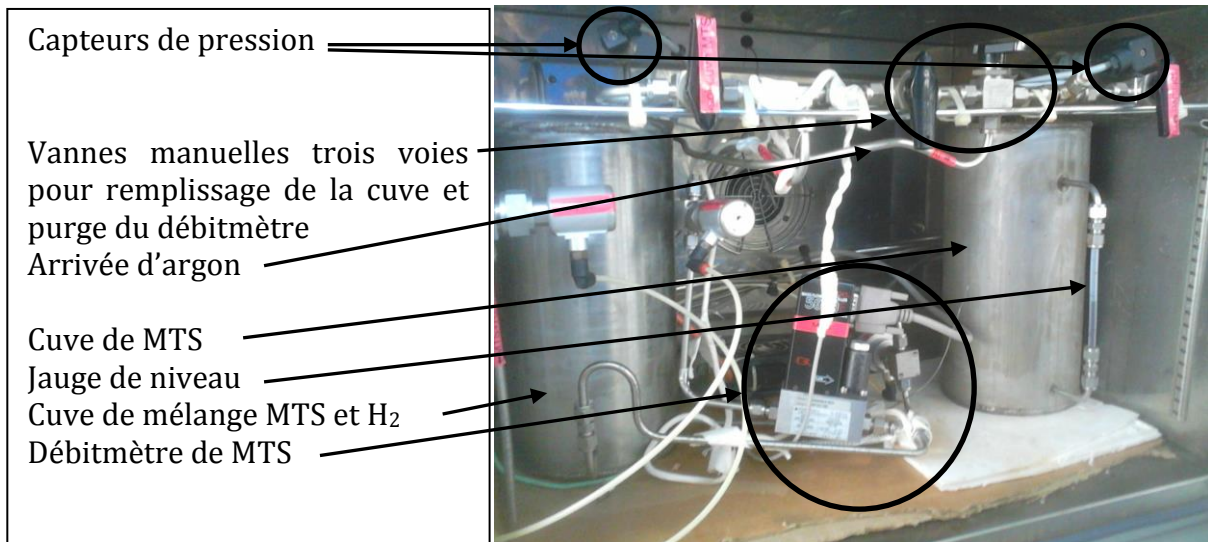


Figure 30 : Vue de l'intérieur de l'étuve, présence de la cuve de MTS et de la cuve de mélange MTS et H₂

iv. *Le réacteur CVD/CVI*

La Figure 31 présente le réacteur CVD/CVI à paroi chaude ainsi que ses principaux composants. Il est composé d'un tube en silice vertical d'une longueur de 80,5 cm, d'une épaisseur de 3 mm et d'un diamètre intérieur de 12,6 cm. Le chauffage est effectué grâce à un suscepteur en graphite lui-même chauffé par induction grâce à une spire en cuivre. La température maximale de fonctionnement est de 1100°C. Elle est limitée par le tube en silice, en son sein, qui fluierait sous une température supérieure. L'enceinte externe du réacteur est refroidie grâce à un passage d'eau en continu. Le réacteur est prévu pour fonctionner à pression réduite (inférieure à 30 kPa). Des isolants thermiques ainsi qu'un porte-échantillons sont insérés dans le tube au cœur du réacteur pour la réalisation des dépôts. Les gaz sont injectés en haut de réacteur puis évacués en bas de réacteur pour être piégés par refroidissement à l'azote liquide dans des conteneurs en acier.

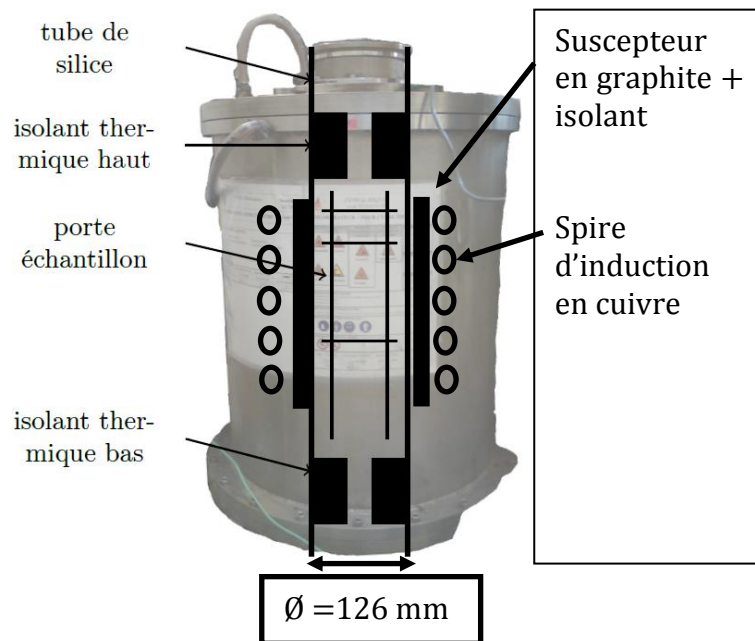


Figure 31 : Vue du réacteur de dépôt CVD/CVI avec la position du tube de silice, des isolants thermiques et du porte-échantillons en son sein.

La Figure 32 présente le haut du réacteur avec les arrivées des différents gaz ainsi que la vanne haute température qui permet de faire la jonction entre le réacteur et le chlorureur. Sur cette figure sont visibles le capteur de pression et le mécanisme de retour à la pression atmosphérique. Ce dernier est composé d'une vanne micrométrique et d'une ligne de gaz rajoutées en tête de four et raccordées à la sortie des gaz après la vanne à soufflet, Figure 27.

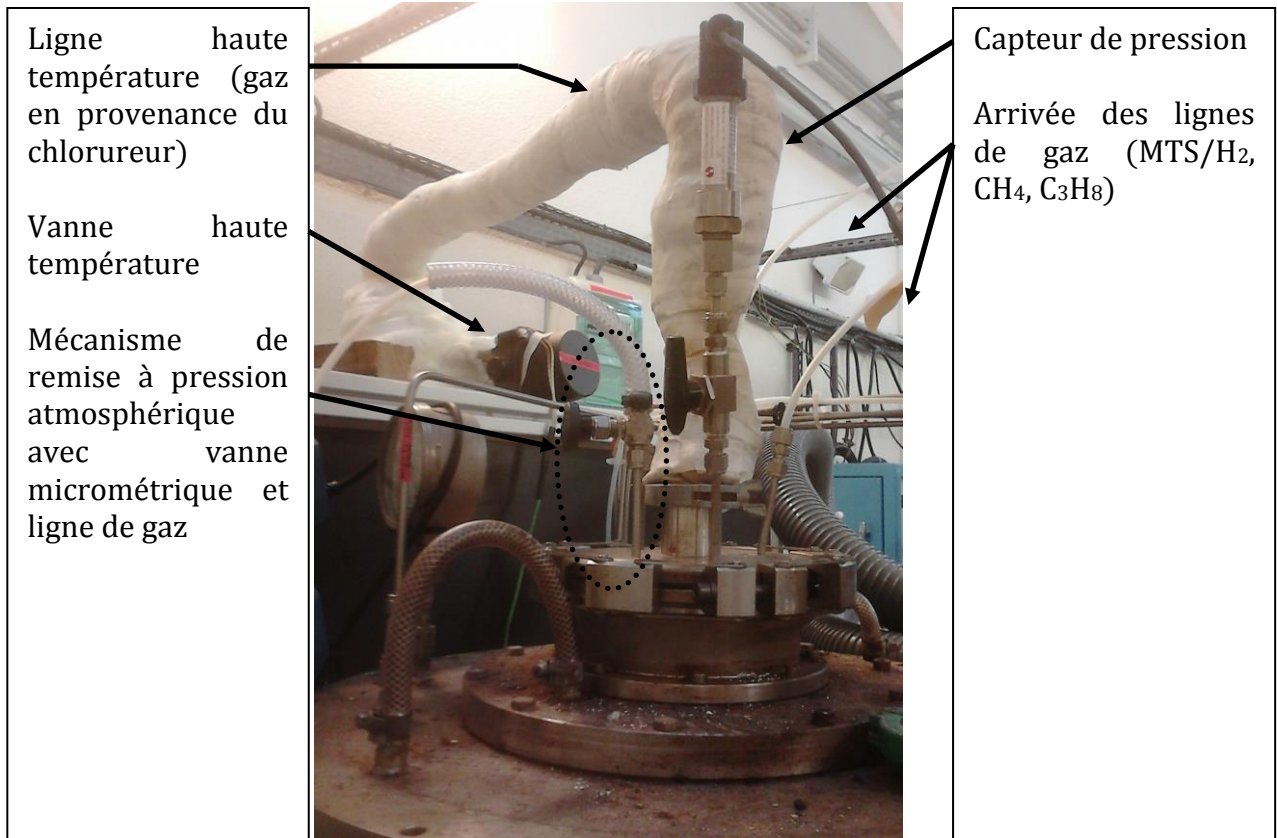


Figure 32 : Vue du haut du réacteur CVD avec le capteur de pression, les arrivées de gaz dont la ligne HT et le mécanisme de retour à pression atmosphérique.

Afin d'assurer le vide dans l'enceinte en dehors des temps de fonctionnement, une pompe à palettes est utilisée. Lors de la réalisation d'un dépôt, de nombreux chlorures résiduels, gels de silice et/ou HAP, sont formés et atteignent les pompes, et ce, malgré les pièges à gaz. Les gaz d'évacuation sont particulièrement corrosifs, de plus, certains dérivés sont solides à température ambiante. Par conséquent, une pompe chimique GXS 160 de chez Edwards, Figure 33, assure le vide dans le réacteur lors de la réalisation des dépôts. Celle-ci, plus résistante, tourne au ralenti en dehors des temps de dépôt afin de ne pas s'encrasser. Le contrôle de la pression est assuré par une vanne papillon motorisée de chez MKS Instruments.



Figure 33 : Pompe chimique GXS 160 de chez Edwards

v. *Les différents gaz précurseurs*

Trois types de dépôts peuvent être effectués de manière alternée dans le réacteur. Les gaz précurseurs utilisés sont spécifiques à chacun d'entre eux. Les différents paramètres utilisés pour chacun des dépôts sont présentés ci-dessous.

1. *Le dépôt de pyrocarbone (PyC)*

Utilisé comme interphase, il est obtenu par craquage d'un hydrocarbure. Le précurseur sélectionné est le propane pour sa réactivité dès les faibles températures (800-900°C). En comparaison, le méthane nécessite des températures supérieures à 1100°C pour réagir et permettre la formation suffisamment rapide de pyrocarbone. La pression de travail est fixée à 2 kPa [Vignoles 2004]. Le débit utilisé est de 200 sccm. Pour ces paramètres à une température de 1020°C, l'épaisseur de la couche de PyC déposée est de l'ordre de 300 nm en une heure.

2. *Le dépôt de carbure de silicium (SiC)*

La couche de SiC est obtenue par décomposition du mélange méthyltrichlorosylane/dihydrogène (MTS + H₂). Le MTS est le plus utilisé car il possède un rapport atomique C/Si égal à 1. Il n'est donc pas nécessaire de rajouter un troisième gaz précurseur porteur de carbone. H₂ est, quant à lui, utilisé comme gaz réducteur et comme gaz vecteur. Le mécanisme de décomposition du mélange est développé dans le chapitre III dans la partie « modélisation du réacteur de dépôt CVD/CVI ».

Afin de favoriser l'infiltration du SiC au sein des préformes, il est nécessaire d'utiliser de basses pressions de travail. Cependant à une pression inférieure à 5 kPa, de nombreuses espèces instables sont formées en sortie de four, ce qui augmente la dangerosité du procédé. La pression de travail lors de la réalisation des couches de SiC est donc fixée à 5 kPa pour un rapport $\alpha = \frac{Q(H_2)}{Q(MTS)} = 4$ [Szwedek 2011]. La température de dépôt varie quant à elle de 850°C à 1100°C. Avec ces paramètres et à une température de 1020°C, l'épaisseur de la couche de SiC déposée est de l'ordre de 2,5 µm en une heure.

3. *Le dépôt de carbure de hafnium (HfC)*

Le carbure de hafnium est obtenu par réaction entre les chlorures de hafnium, l'hydrogène et le méthane.

La première étape consiste en la formation des chlorures de hafnium dans le chlorureur. Celui-ci fonctionne à une température de 700°C et à une pression de 5 kPa. Les débits

ont été déterminés de manière à former majoritairement $\text{HfCl}_{4(g)}$ [Szwedek 2011] par passage d'un gaz chlorurant dans la charge métallique de hafnium. HCl est le gaz sélectionné au lieu de Cl_2 pour des raisons de sécurité. Le débit de HCl est fixé à 400 sccm. La dilution est contrôlée par l'apport en argon dans le chlorureur. Ce gaz a trois rôles. Il permet la dilution de HCl, fait office de gaz vecteur pour les dérivés chlorés entre le chlorureur et le réacteur CVD, et protège le cordon chauffant disposé dans la double paroi du chlorureur. Ses débits sont fixés à 250 sccm dans la double paroi et 100 sccm dans la charge métallique.

La deuxième étape consiste en la réduction de $\text{HfCl}_{4(g)}$ par H_2 dans le réacteur. Le débit de H_2 a été déterminé lors de la thèse de Szwedek afin de permettre la formation de HfC [Szwedek 2011]. Il est fixé à 750 sccm.

Enfin, les dérivés chlorés réduits réagissent avec un hydrocarbure pour former HfC [Sourdiauourt 1997]. Pour ce dépôt, l'hydrocarbure sélectionné est CH_4 . En effet, Sourdiauourt a mis en évidence que plus le nombre d'atomes de carbone dans la molécule d'hydrocarbure était faible plus le domaine de dépôt de HfC était important. CH_4 est donc sélectionné au lieu des autres hydrocarbures C_xH_y ayant un nombre d'atomes x supérieur. Le débit de CH_4 est fixé à 318 sccm [Sourdiauourt 1997].

Les deuxièmes et troisièmes étapes sont réalisées au sein du réacteur à une pression de 5 kPa et dans une gamme de température variant de 900 à 1100°C. La pression est fixée à 5 kPa pour favoriser l'infiltration mais aussi car les faibles pressions agissent sur le taux de conversion de la réaction de formation de HfC. Comme expliqué par Szwedek dans sa thèse [Szwedek 2011] lors de l'étude thermodynamique de la CVD de HfC, le taux de conversion de la dite réaction passe du simple au double entre 100 et 5 kPa.

Avec les paramètres sélectionnés, l'épaisseur d'une couche de HfC réalisée à 1050°C pendant 1 h est environ de 1,5 μm .

vi. *Le porte-échantillons*

Les fibres et les mèches sont maintenues dans le réacteur collées à leurs extrémités avec de la colle carbone sur des cadres en graphite (Figure 34) eux-mêmes disposés dans un porte-échantillons (Figure 35). Il permet de maintenir les cadres, ainsi que les préformes à la hauteur souhaitée dans le réacteur CVD. Les tailles et les dimensions des préformes sont variables.

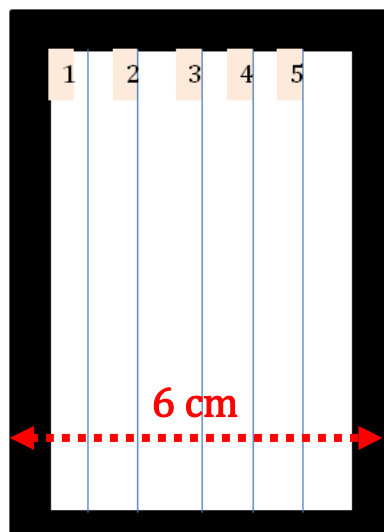


Figure 34 : schéma d'un cadre en graphite permettant de maintenir des fibres et/ou des mèches dans le porte-échantillons.

Présenté dans la Figure 35, le porte-échantillons est composé d'une zone de préchauffage des gaz et d'une partie inférieure qui repose sur les protections thermiques en bas du four. La zone de préchauffage des gaz est nécessaire à la réalisation du dépôt de HfC. Son rôle est expliqué plus en détails dans le chapitre III. Elle comprend deux plaques de Papyex® percées de trous disposés en quinconce afin de ralentir le passage des gaz dans le haut du four.

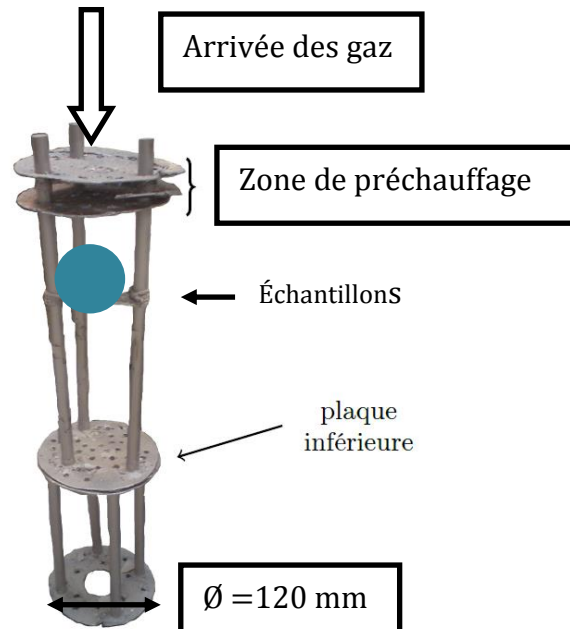


Figure 35 : Porte-échantillons en graphite et Papyex® avec zone de préchauffage des gaz

Cette zone de préchauffage est nécessaire à la formation de dépôts de HfC. Son influence sur la décomposition des précurseurs gazeux ainsi que sur les phénomènes thermiques et les flux de gaz est étudiée dans le chapitre III.

Le procédé de CVI est utilisé pour enrober chacune des fibres composant les mèches avec la protection contre l'oxydation ou pour réaliser une partie de la matrice d'un composite. Cependant, pour ce dernier type d'échantillon un autre procédé a été utilisé en parallèle : l'infiltration par voie liquide ou RMI.

c. La RMI (Réactive Melt Infiltration)

Ce procédé consiste à transformer une matrice de carbone pré-infiltrée en un carbure par réaction avec un alliage métallique fondu. Pour réaliser un multicouche $\text{Me}_1\text{C}/\text{Me}_2\text{C}$ dans les porosités de la préforme, trois appareils sont utilisés. Tout d'abord les préformes sont imprégnées de carbone par le procédé de caléfaction, puis sont traitées thermiquement dans un four à haute température afin de supprimer les résidus de la caléfaction. La RMI est ensuite réalisée dans un four (banc de mouillage) haute température. Si une deuxième RMI est nécessaire, du carbone peut être rajouté au sein de la préforme grâce à une infiltration et pyrolyse de brai avec un autoclave.

i. Four de traitement thermique à 2000°C

Les préformes C/C utilisées ont été pré-densifiées par caléfaction [Dekeyrel 2010] à une température maximale de 1100°C au CEA Le Ripault. Par conséquent, des résidus

organiques sont présents. Afin qu'ils n'entravent pas le processus de RMI réalisé à 1600°C, il est nécessaire de préalablement traiter les préformes à une température supérieure. Pour cela, un four de traitement thermique à 2000°C, présenté dans la Figure 36, est utilisé.

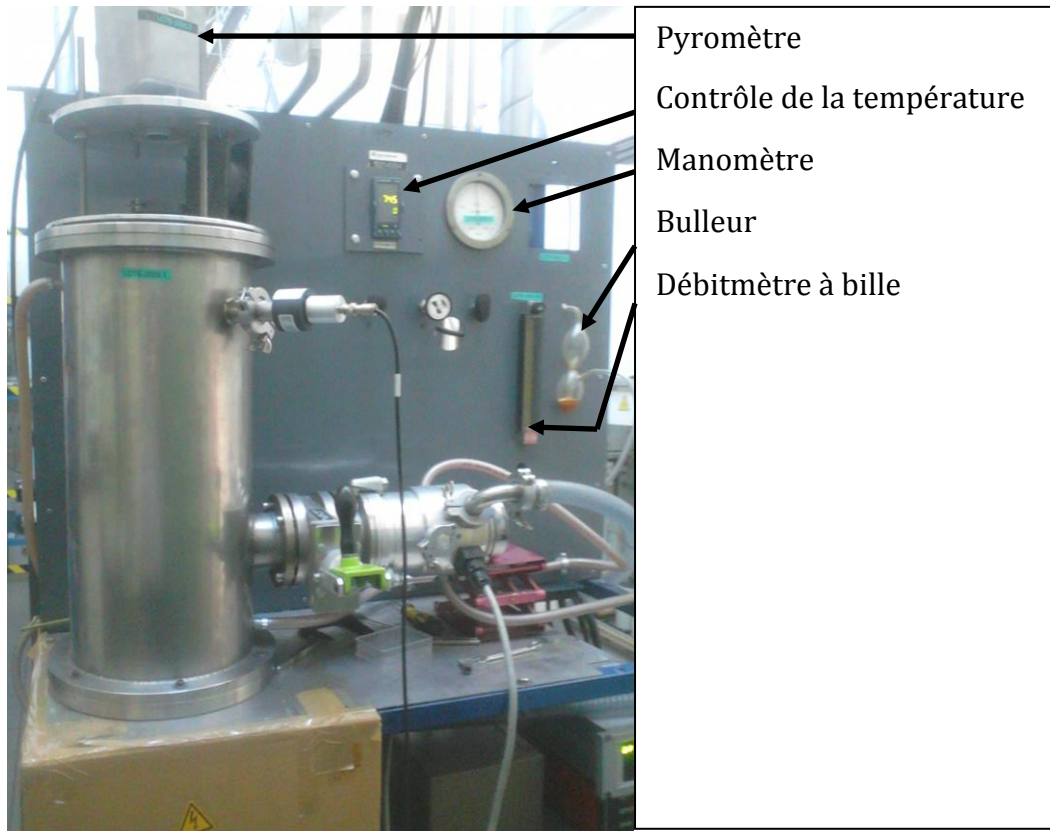


Figure 36 : Four de traitement thermique à 2000°C.

Il s'agit d'un four inductif permettant d'atteindre une température maximum de 2000°C sous vide secondaire (10^{-3} à 10^{-7} mbar) obtenu grâce à une pompe à palettes et une pompe turbomoléculaire. Les échantillons disposés dans un creuset sont positionnés au centre de la bobine d'induction. Ils subissent une montée en température de 10°C/min et un palier de 4h à 1800°C sous vide. La température est mesurée par un pyromètre (Ircon Mirage) et contrôlée par un régulateur Eurotherm 2408. La pression est mesurée grâce à un manomètre à lame d'acier. Enfin, un bulleur ainsi qu'un débitmètre à bille sont utilisés pour contrôler la remontée à pression atmosphérique.

ii. *Banc de mouillage haute-température*

Le banc de mouillage est constitué d'un four inductif à paroi froide. Il est présenté dans la Figure 37. L'enceinte à double paroi est refroidie grâce à un circuit d'eau. Les deux extrémités du four sont composées d'un hublot permettant la mesure de température, grâce à un pyromètre Ircon Modline 5, et la prise de clichés lors des essais. Un porte-échantillons coulissant, Figure 38, faisant aussi office de suscepteur, est utilisé pour insérer les substrats au cœur du four. Afin de monter en température, un générateur (Five Celes MP 3) haute fréquence, d'une puissance de 12kW, est utilisé et permet de monter en température en moins d'une minute. Le vide est obtenu grâce à une pompe primaire. Le four permet de travailler sous différentes atmosphères : sous vide, sous argon ou sous flux d'argon.

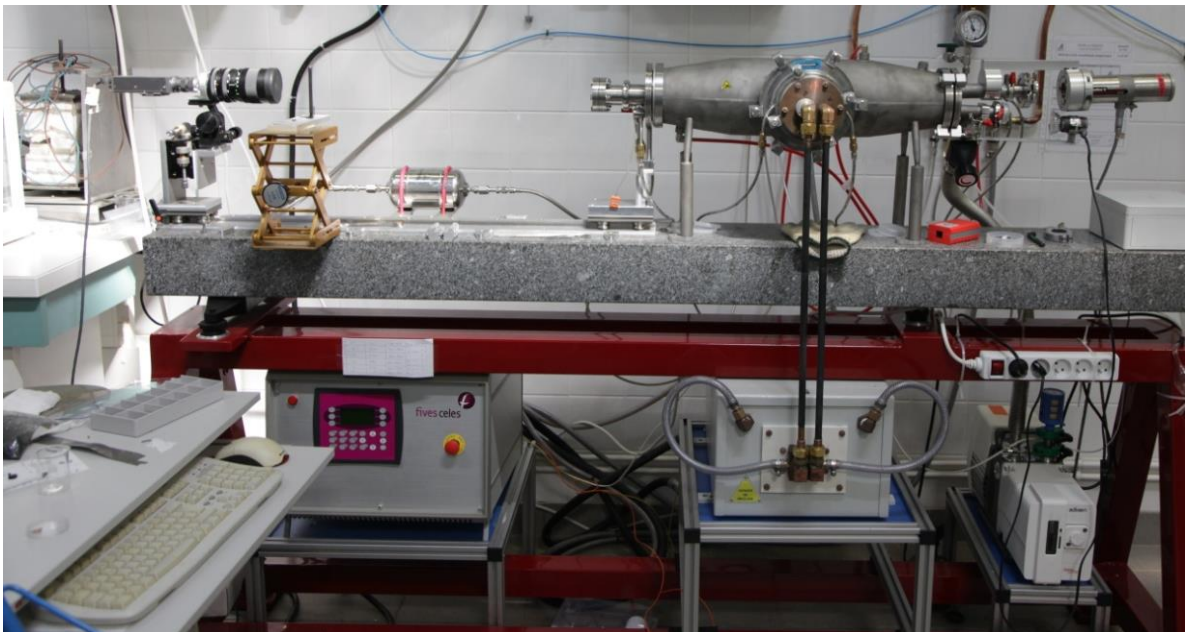
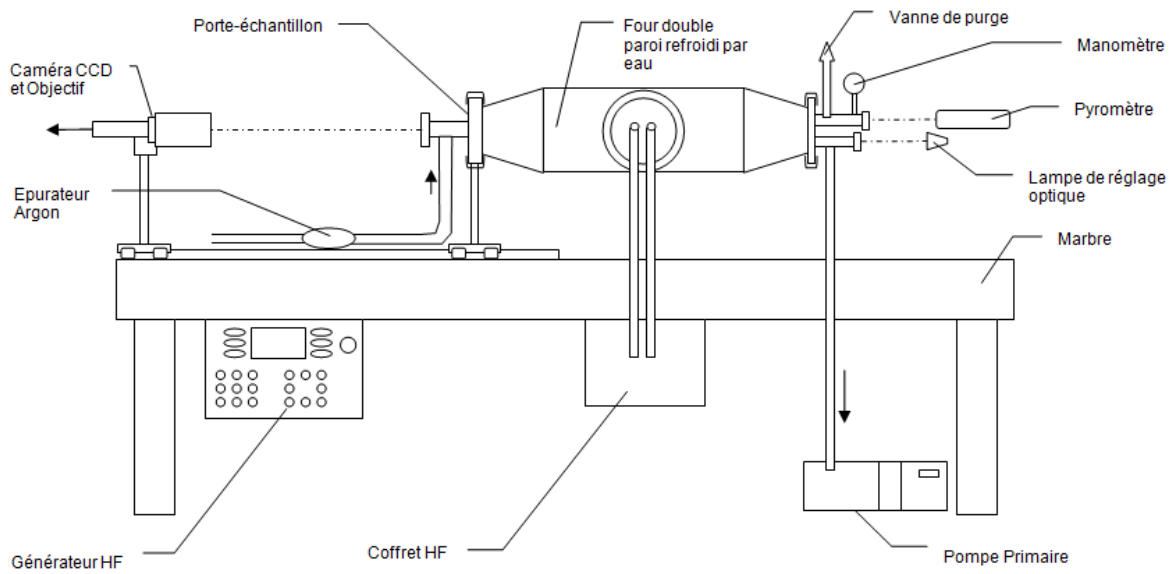


Figure 37 : Schéma et vue globale du banc de mouillage à haute température.

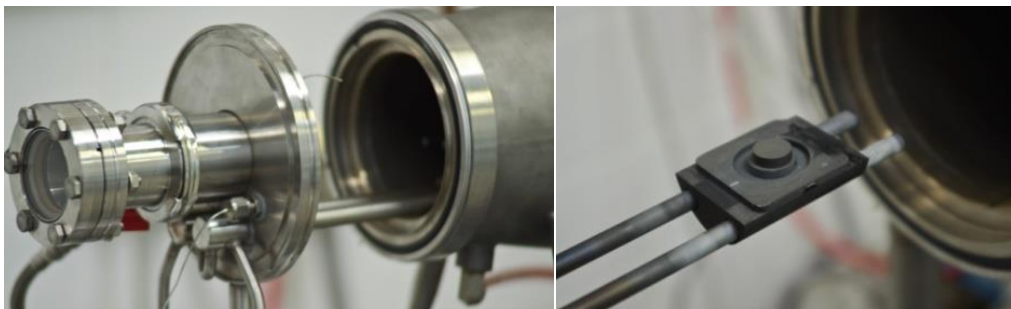


Figure 38 : Porte-échantillons coulissant et une partie du suscepteur en graphite portant un substrat.

iii. Four autoclave pour pyrolyse de brai

Entre deux traitements de RMI, un dépôt de PyC est réalisé par imprégnation et pyrolyse de brai dans un autoclave sous N_2 . L'autoclave est présenté par la Figure 39. Le programme suivi est identique à celui présenté par le graphique de la Figure 40. Le brai utilisé est le 110M de chez Rutgers. La pyrolyse est effectuée sous pression modérée et

avec une vitesse de montée en température faible pour limiter le moussage du brai [Dekeyrel 2010].



Figure 39 : Autoclave utilisé pour l'imprégnation et la pyrolyse de brai [Dekeyrel 2010].

Le brai fond à 150°C sous vide et pénètre alors dans les préformes. La pression est alors augmentée jusqu'à 5 MPa afin d'améliorer l'imprégnation et de contenir le brai liquide dans la préforme. Lorsque la température augmente, la pression s'élève jusqu'à 10 MPa.

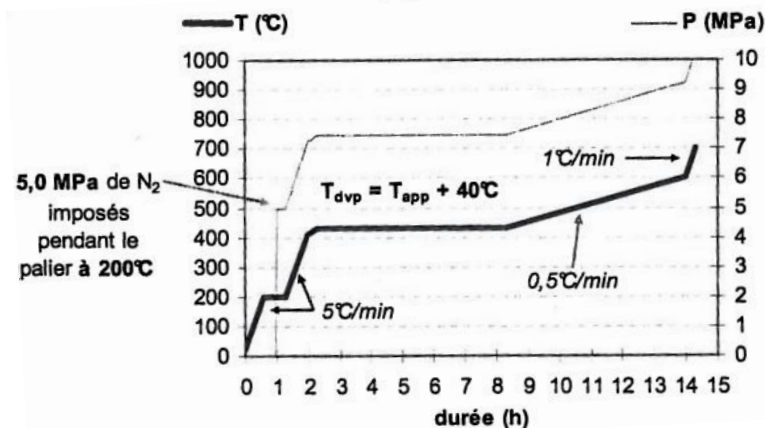


Figure 40 : Programme thermique et pression appliqués pendant l'imprégnation et la pyrolyse de préforme par du brai 110M du fournisseur Rutgers [Dekeyrel 2010].

Après pyrolyse pour éliminer les hétéroatomes restants, une carbonisation est effectuée dans un four tubulaire sous balayage de diazote. La température est élevée à 600°C avec une rampe de 10°C/min, puis jusqu'à 1100°C avec une rampe de 5°C/min. La carbonisation se termine par un palier de 5 h à 1100°C [Dekeyrel 2010].

iv. *Sélection du système binaire Hf-Si et poudres métalliques utilisées*

Le système binaire étudié est le système Hf-Si, Figure 41. La température maximale d'utilisation du four de RMI ne dépassant pas 1800°C, il est nécessaire de sélectionner un composé ayant une température de fusion inférieure. Les températures de fusion des phases riches en hafnium : à gauche du composé intermétallique HfSi sont supérieures à 1800°C, elles ne sont donc pas sélectionnées.

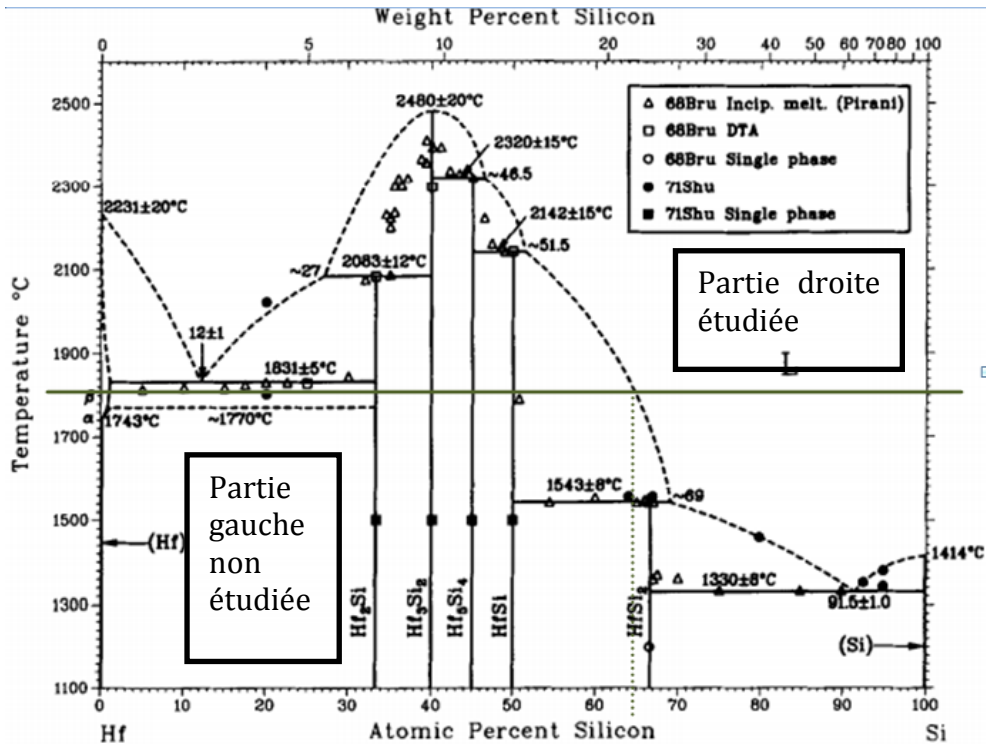


Figure 41 : Diagramme de phase Hf-Si [GOKH 1989]

La partie droite de ce diagramme a été peu étudiée dans la littérature, cela induit une incertitude sur les températures de liquidus. L'utilisation d'alliages composés de moins de 50% at de Hafnium à température de fusion maximum de 1800°C implique que les seules phases pouvant se former à l'équilibre au refroidissement sont : $HfSi_2$, $HfSi$ et une solution solide de silicium. Les enthalpies de formation des carbures SiC et HfC à 25°C sont respectivement de $-68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $-209,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Voigt 2011].

Le diagramme de phase ternaire du système C-Hf-Si à 1300°C, présenté Figure 42, peut être utilisé pour prévoir les phases qui seront en coexistence à l'équilibre après l'infiltration d'alliage à base de Hf-Si fondu dans la matrice de carbone poreuse avant réaction. Seul le composé intermétallique disiliciure de hafnium : $HfSi_2$ peut être à l'équilibre en présence conjointe de SiC et de HfC . Le silicium peut être à l'équilibre avec le carbure de silicium. De la même façon, le composé intermétallique $HfSi$ peut être à l'équilibre avec le carbure HfC et $HfSi_2$. Il y a donc possibilité de présence de phases métalliques résiduelles riches en silicium ou de $HfSi$.

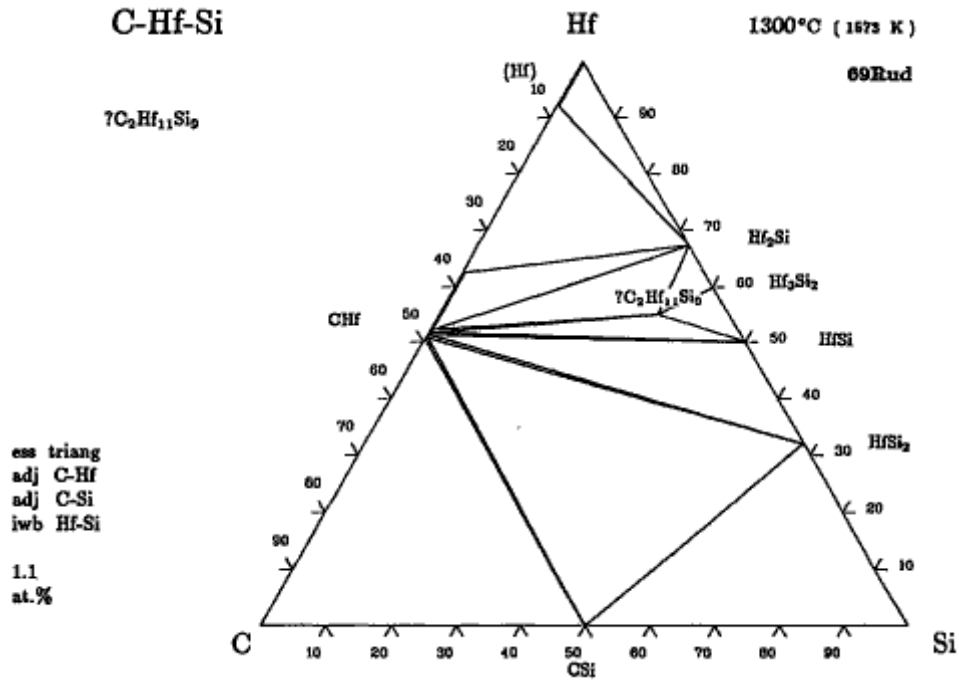


Figure 42 : Diagramme de phase ternaire du système C-Hf-Si à 1300°C [Rudy 1969]

Le précurseur utilisé est une poudre métallique de HfSi₂ (Tableau 6).

Tableau 6 : Caractéristiques de la poudre utilisée lors de la RMI.

Poudre	Fournisseur	Pureté	Granulométrie moyenne d ₅₀	T _{fusion} (°C)
HfSi ₂	Neyco	99,9%	44 μm	1543

Les résultats obtenus sont détaillés dans le chapitre IV de cette thèse.

d. Bilan des méthodes de synthèse utilisées

Ainsi au cours de cette thèse, trois méthodes de synthèse ont été développées/utilisées. Le Tableau 7 présente les méthodes de synthèse utilisées ainsi que les substrats correspondants et les utilisations des différents échantillons formés.

Tableau 7 : Bilan des méthodes de synthèses utilisées.

Méthode de synthèse	Echantillons	Utilisation	Dimension de la PCO	Durée de synthèse	Principe
SPS + FBCVD	Echantillons massifs	Test de comportement de la PCO sous oxydation au four à image d'arc + détermination du mécanisme d'oxydation	Epaisseur de 5 mm et diamètre de 15 mm	1 journée de FBCVD + 1h de SPS	Frittage flash de poudre core-shell à haute température sous pression
CVD/CVI	Fibres	Etude du dépôt CVD sur fibre	Epaisseur totale de quelques micromètres	1 journée	Réaction entre gaz et substrats pour formation d'un solide, obtention d'un dépôt et/ou infiltration
	Mèches, préformes	infiltration dans les porosités interfils pour une protection contre l'oxydation des fibres de carbone	Epaisseur totale infiltrée de quelques centaines de nanomètres	1 journée	
RMI	Préformes	Remplacement d'une partie de la matrice carbonée d'un composite C/C par la PCO	Epaisseur infiltrée allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.	1 heure	Infiltration et réaction d'un métal liquide avec du carbone solide appartenant au substrat

III. Les moyens d'étude du comportement à l'oxydation

Afin d'étudier le comportement des différentes PCO, trois types de tests sont possibles. Le premier est réalisé en ATG sous air et permet de déterminer la variation de masse des différents composés de PCO. Le deuxième permet de tester sous oxydation les fibres ou mèches, infiltrées ou non, grâce à un four à effet Joule. Le troisième est effectué grâce au four à image d'arc du CEA Cesta et permet d'oxyder sous air des échantillons massifs de PCO.

a. ATG

L'ATG (analyse thermogravimétrique) permet la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps et/ou de la température. Dans notre cas, l'appareil utilisé est un TAG 2400. La température maximale de fonctionnement de l'appareil est 2400°C sous vide et 1500°C sous air. Cette méthode d'analyse est utilisée sur les poudres

initiales de carbures avant frittage. Elle permet d'évaluer le comportement de celles-ci face à l'oxydation jusqu'à 1500°C.

b. Four à effet Joule

Afin de réaliser des tests d'oxydation sur les fibres, ou sur les mèches, un four à effet Joule développé lors de la thèse de Brisebourg [Brisebourg 2012] est utilisé. L'échantillon (mèche ou fibre) est chauffé par application d'un courant électrique à ses extrémités. En effet, lorsqu'un courant électrique I traverse un matériau avec une certaine résistance R et pendant un temps t , une énergie E est alors libérée par le matériau telle que :

$$E = I^2 R t$$

Il est possible de réguler la température obtenue grâce à l'intensité appliquée. La Figure 43 présente une vue d'ensemble de ce four avec son pyromètre bi-chromatique KELLER PZ20.01 ($\lambda_1=950\text{nm}$ et $\lambda_2=1050\text{nm}$) ainsi que le manomètre qui permet de mesurer la pression dans l'enceinte.

Les échantillons sont fixés aux extrémités sur les mors en carbone du four à effet Joule à l'aide de laque d'argent. L'enceinte est ensuite hermétiquement fermée. La régulation de la température est effectuée grâce au rayonnement thermique émis par l'échantillon dont l'intensité est mesurée par le pyromètre.

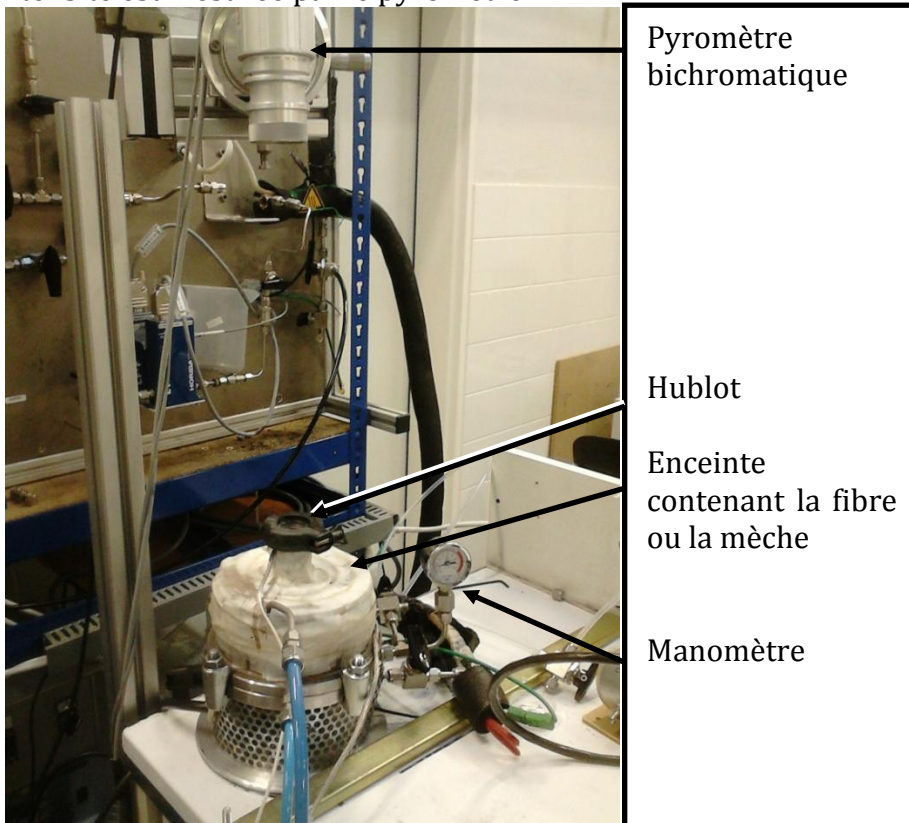


Figure 43 : Principaux éléments du four à effet Joule.

Le dispositif permet de chauffer par effet Joule des fibres ou des mèches sous vide, sous air ou sous air reconstitué. Cela permet de chauffer sous faible pression d'oxygène les mèches, infiltrées ou non, jusqu'à 2000°C. Il est alors possible de comparer les

différentes durées de tenue à l'oxydation des mèches infiltrées entre elles, ou par rapport aux mèches nues. De plus, cet appareillage permet un suivi vidéo en continu de l'oxydation des mèches.

c. Four à image du CEA Cesta

Cet appareillage permet de recréer en partie les conditions d'oxydation que les échantillons supporteraient lors d'une rentrée atmosphérique. Le chauffage est réalisé à la surface de l'échantillon et permet d'avoir un flux dirigé sur une surface préférentielle de l'échantillon. Les échantillons étant relativement épais (environ 5 mm) cela permet de mettre en évidence les différentes phases de l'oxydation de la PCO. De plus, le suivi vidéo permet de connaître la durée nécessaire d'oxydation avant la ruine d'un échantillon ainsi que de comparer différents types d'échantillons.

Le four est composé de 6 lampes à arc Xenon. Ces lampes sont placées au premier foyer des réflecteurs elliptiques pour concentrer les radiations émises au second foyer. Le second foyer de chaque réflecteur coïncide en un même point correspondant à la position de l'échantillon. Un schéma précisant le passage des rayons lumineux émis par le premier foyer est présenté par la Figure 44. Que cela soit par le chemin M_1 ou M_2 , tout rayon émis par le premier foyer passe par le second foyer de l'ellipse (E).

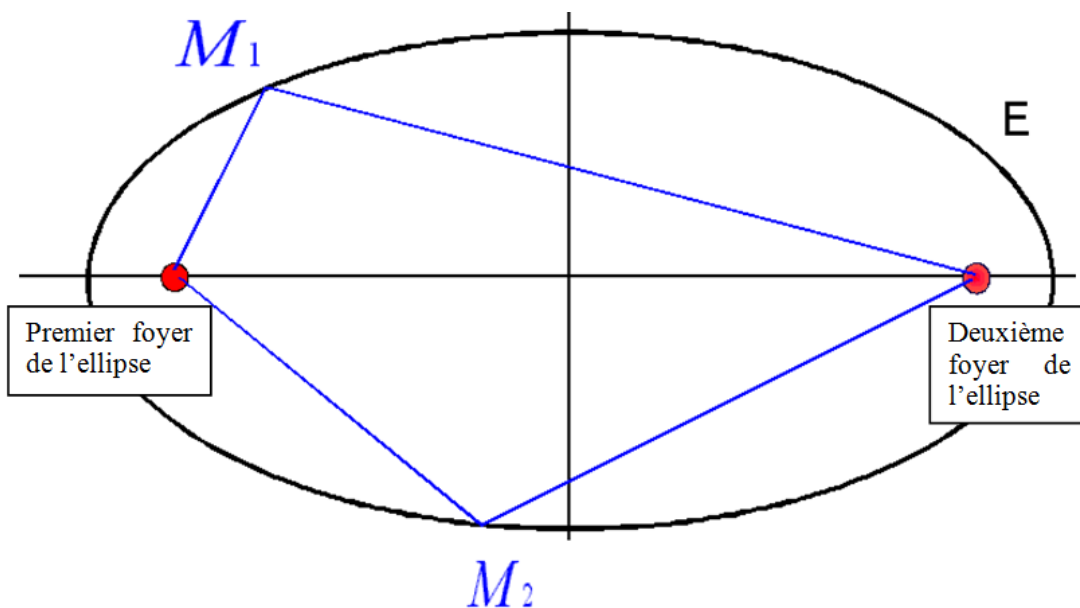


Figure 44 : Schéma d'une ellipse et du chemin pris par les rayons lumineux émis au premier foyer de l'ellipse.

La Figure 45 présente l'ensemble du dispositif du four à image d'arc comprenant les six lampes Xenon, chacune associée à une ellipse réfléchissante, ainsi que l'enceinte dans laquelle est confiné l'échantillon.

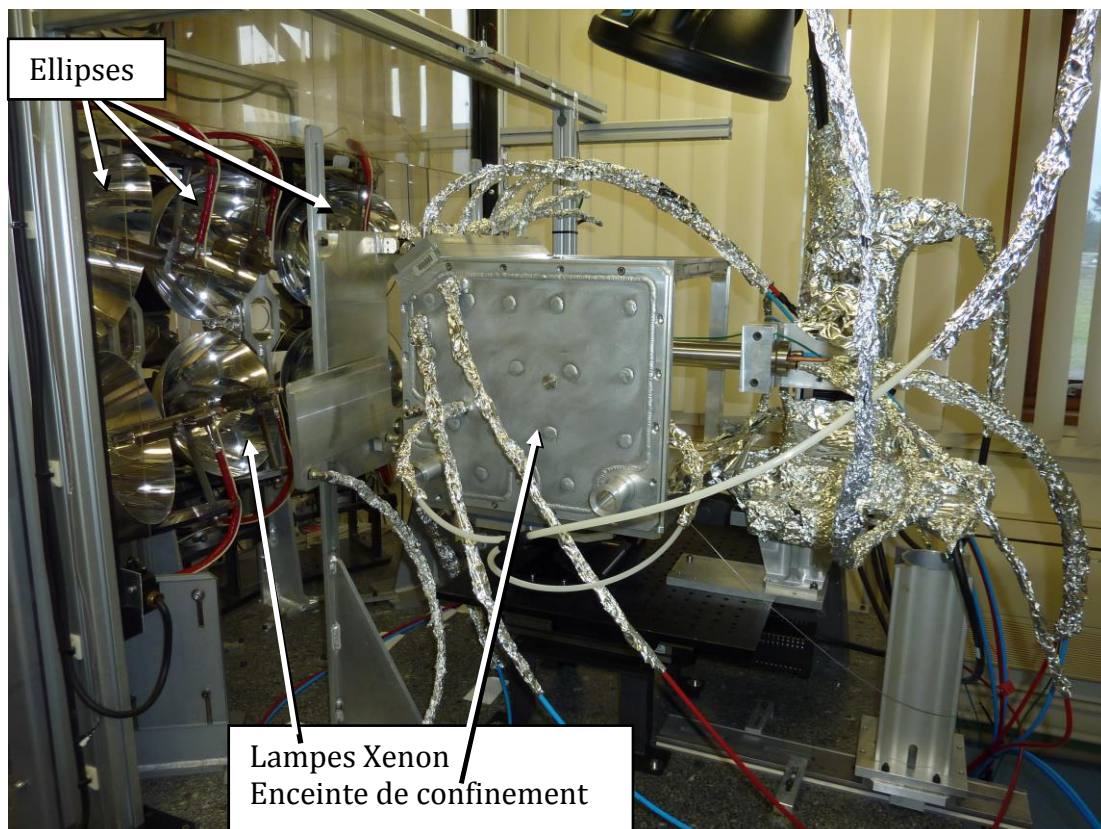


Figure 45 : Four à arc utilisé lors des tests d'oxydation sur composite (CEA/CESTA)

La Figure 46 montre l'intérieur de l'enceinte de confinement. Le bloc noir en graphite supporte les échantillons. Les échantillons sont positionnés verticalement. Il s'agit de pastilles d'un diamètre de 15 mm et d'une épaisseur d'environ 5 mm disposées au sein de mousses en zircone yttrée permettant d'assurer l'isolation thermique du porte-échantillons et donc sa protection.

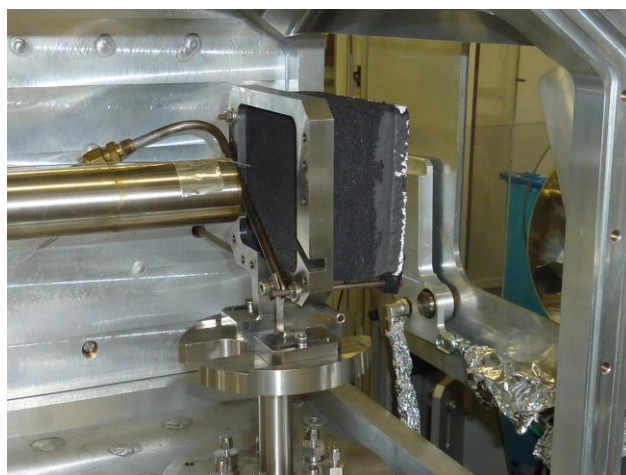


Figure 46 : Intérieur de l'enceinte du four à arc avec le dispositif supportant les échantillons.

Après dépôt et/ou oxydation, les échantillons sont analysés. Pour réaliser cela, de nombreux moyens sont mis en œuvre. Certains sont destructifs, tels que la découpe et le polissage des échantillons pour observation au MEB, ou la traction mécanique, et d'autres sont non destructifs tels que la DRX, la tomographie ou la spectroscopie Raman.

IV. Les méthodes de caractérisations physico-chimiques.

a. Préparation des échantillons

La préparation des différents échantillons (fibres, mèches, composites C/C ou pastilles frittées) dépend du type d'analyse prévu. En général, les échantillons doivent être découpés puis polis afin de pouvoir être caractérisés.

i. Découpes

Les fibres sont coupées au scalpel et observées en section transverse au microscope électronique à balayage (MEB). Les mèches quant à elles sont découpées grâce à une scie à fil diamanté horizontal ESCIL après enrobage dans de la résine époxy G1 GATAN. Enfin les échantillons tels que les composites C/C ou les pastilles de carbures frittées sont enrobés dans de la résine époxy, Specifix Struers®, puis découpés à l'aide d'une tronçonneuse de précision IsoMet 5000 Buehler.

ii. Polissages

Deux types de polissages sont effectués. Le premier est un polissage mécanique réalisé après enrobage des échantillons dans de la résine époxy Specifix® Struers grâce à une polisseuse à piston Tegra. Les conditions du polissage mécanique sont présentées dans le Tableau 8. Elles peuvent être adaptées suivant la fragilité de l'échantillon. Ce type de polissage est adapté aux échantillons de taille importante (plus de quelques millimètres carrés de polissage).

Tableau 8: Conditions du polissage mécanique

Disque utilisé	Temps	Force	Apport
Grille grain 220	5 min	20N	eau
Grille grain 660	5 min	20N	eau
Grille grain 1200	5 min	20N	eau
Drap 9 μm	5 min	20N	Liquide diamanté 8
Drap 3 μm	5 min	20N	Liquide diamanté 10
Drap 1 μm	5 min	20N	Liquide diamanté 12

Le deuxième type est un polissage ionique de surface en section transverse effectué à l'aide d'un cross section polisher Jeol (SM-09010) pendant 4 à 8 h avec une tension de 6 kV. Il permet un polissage précis d'une surface sans endommagement mécanique des interfaces ou des phases de différentes duretés. De plus, ce polissage ne nécessitant pas de drap de polissage réutilisable ne provoque aucune contamination de l'échantillon. Cependant, ce polissage ne peut être effectué que sur des petits échantillons (la surface de polissage ne dépassera pas le millimètre carré) et a un coût non négligeable.

b. Mesure du diamètre des fibres par diffraction laser

Une analyse rapide permettant de connaître l'épaisseur de carbure déposée sur une fibre est la mesure du diamètre de celle-ci par diffraction laser. Cette analyse utilise un laser He-Ne ayant une longueur d'onde de 633nm. Ce laser se diffracte sur la fibre et l'image diffractée est récupérée sur l'écran derrière la fibre. Le schéma présenté dans la Figure 47.

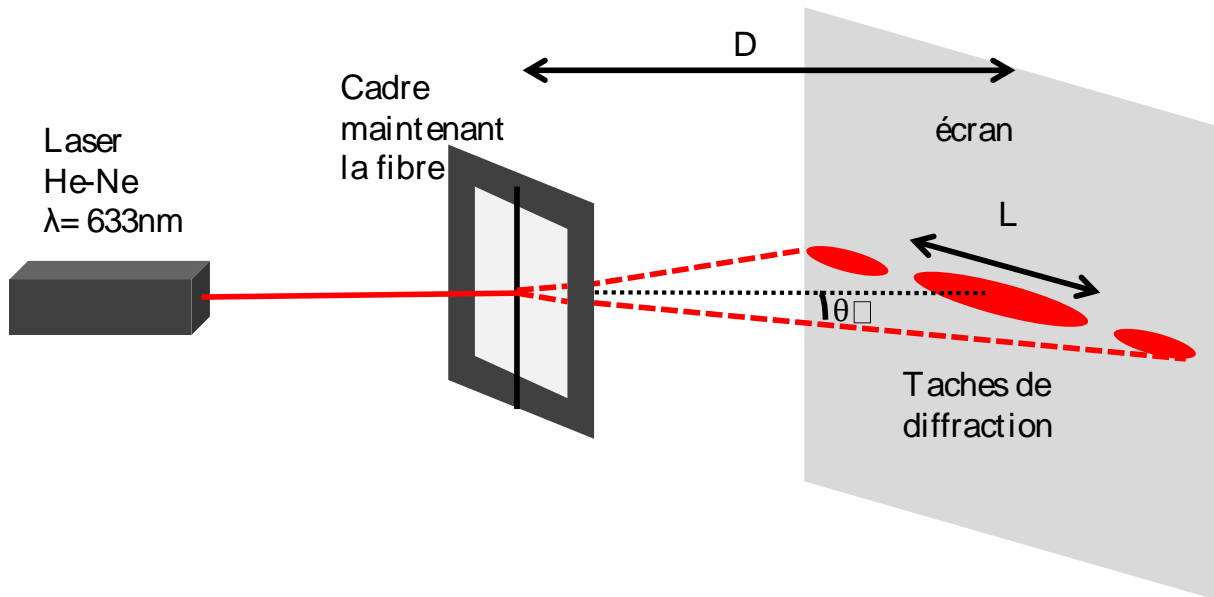


Figure 47 : Schéma du principe de fonctionnement de la diffraction laser permettant de déterminer le diamètre d'une fibre

- D = distance entre l'écran et la fibre (m)
- d = le diamètre de la fibre (m)
- L = la largeur de la première tache de diffraction (m)
- θ = l'angle de diffraction
- λ = la longueur d'onde du laser ici 633 (nm)

La relation suivante relie l'angle de diffraction θ , le diamètre de la fibre d et la distance à l'écran D .

$$\theta = \frac{\lambda}{d}$$

$$\text{Ainsi } d = \frac{\lambda}{\theta} = \frac{\lambda}{\sin \theta} = \frac{\lambda}{\frac{L}{2} \cdot \frac{1}{D}}$$

Cela permet de remonter au diamètre de chacune des fibres qu'elle soit recouverte, ou non, d'un dépôt de carbure.

c. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet l'analyse de la morphologie d'un échantillon. Couplé avec un détecteur EDS (ou EDX, Energy Dispersive X-ray Spectrometry) pour l'analyse par sélection d'énergie, la composition chimique peut être connue. Il s'agit alors d'une analyse semi-quantitative de la surface sur une profondeur de 1 à 3 micromètres. Dans notre cas, il s'agit d'un MEB Quanta 400 FEG V2. Il utilise un canon à émission de champ, un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur EDS.

En général pour toute réalisation d'une micrographie MEB, les paramètres utilisés sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : paramètres généraux utilisés lors des analyses MEB.

Type d'analyse	kV	Diaphragme	spot
Imagerie	5	5	3
Analyse EDX	5	3	5

Les micrographies MEB peuvent être réalisées à partir des électrons secondaires (SE pour « secondary electron ») ou des électrons rétrodiffusés (BSE pour « back scattered electron »)

d. La diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse de la structure cristallographique qui se fonde sur la loi de Bragg. Elle représente une condition d'interférence constructive. Dans l'étude présentée, un diffractomètre D8 Advance Bruker ($\text{CuK}\alpha$) est utilisé. Cette méthode d'analyse permet de déterminer sans endommagement de l'échantillon la structure cristallographique de celui-ci.

Les paramètres utilisés lors de la majorité des analyses DRX sont présentés ci-dessous :

Angle : 10 - 90°

Step size : 0.01

Time/step : 0.35

Mode : fente variable V4 ou fixe 0,6 (dépend de la rugosité de l'échantillon analysé)

e. La microscopie Raman

Cette technique se base sur la réponse à une excitation lumineuse des vibrations interatomiques. L'appareil utilisé est un micro spectromètre Raman Labram HR (Horiba-Jobin Yvon) pouvant utiliser deux sources laser de 632 et 514 nm (He/Ne et Ar⁺). Cette technique nous permet de déterminer si nous sommes en présence de dépôts cristallisés ou amorphes, et suivant la position des pics la composition des phases cristallines. Grâce à la hauteur des pics observés il est possible de réaliser des analyses semi-quantitatives. Cependant cette technique ne permet pas d'étudier les structures cubiques faces centrées telles que le HfC.

f. Microsonde de Castaing

Plus communément appelée Microsonde X, il s'agit d'une microsonde électronique à émission de RX (CAMECA SX 100) avec 3 analyseurs par sélection de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry) et un détecteur SSD (Silicon Drift Detector) (Bruker AXS) pour l'analyse par sélection d'énergie EDS. L'appareil utilisé est celui de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT) [PLACAMAT]. Cet appareil permet une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de la surface d'un échantillon d'un volume de l'ordre du micromètre cube avec une bien meilleure précision, de l'ordre de 1 à 2 % (relatifs), que celle de l'EDS utilisée au MEB.

g. Spectrométrie d'électrons Auger

La spectrométrie d'électrons Auger est une analyse de surface. Il s'agit d'une microsonde Auger (VG Microlab 310F) avec canon à émission de champ. Sa résolution en profondeur est de 5 nm et le diamètre de sonde est de 20 nm [PLACAMAT]. Cet appareil permet une analyse quantitative d'extrême surface.

h. Microscope électronique en transmission

Les structures des différents types de dépôts PyC, SiC et HfC, sont étudiées par microscopie électronique à transmission grâce à un MET Philips CM30ST (LaB6-300kV). Les échantillons sont préalablement amincis grâce à un Ion Slicer JEOL (EM09-100 IS).

i. Tomographie X

Les différentes préformes infiltrées sont observées de manière non destructive grâce à un Tomographe Nanotom GE ayant une taille de pixel d'acquisition de 0,9 à 20 μm . Sa source de rayons X peut aller jusqu'à 160 kV. Cette technique permet la reconstruction d'images en trois dimensions d'un objet d'après les radiographies X réalisées de celui-ci sur 360° [PLACAMAT]

V. Les outils de modélisation

Lors de la réalisation de dépôts CVD, de nombreux phénomènes interviennent. Les transferts de chaleur, les transports par convection et par conduction de matière ainsi que les réactions chimiques entre les différents précurseurs sont à prendre en compte. Cependant, les réacteurs ressemblent souvent à des boîtes noires et il est difficile de déterminer les phénomènes principaux qui ont lieu lors de la réalisation d'un dépôt. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu sont principalement des phénomènes stationnaires de transfert de masse, de quantité de mouvement et de chaleur. Les équations de conservation pour un mélange de masse volumique ρ et de vitesse \vec{v} en permettent le contrôle :

Conservation de la masse :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0$$

Conservation de la quantité de mouvement :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\nabla \vec{p} + \rho \vec{g} + \nabla \cdot (\mu (\nabla \vec{v} + \nabla^t \vec{v}))$$

Conservation de la chaleur :

$$\rho C_p \vec{v} \cdot \nabla = -\nabla \cdot (\vec{q})$$

Dans cette dernière équation, les trois modes de transfert thermique sont pris en compte dans le vecteur \vec{q} (conduction, convection et rayonnement). En CVD, le rayonnement prend une importance particulière étant donné que le milieu réactionnel évolue à haute température. Dans la modélisation, le phénomène de réaction chimique sera pris en compte en plus du phénomène de transport des espèces.

Ainsi, la réalisation d'une modélisation du réacteur permettra de mieux connaître son fonctionnement et de faciliter l'étude de l'influence de nombreux paramètres (dans notre cas principalement géométrique) sur la décomposition des précurseurs. La modélisation du réacteur de CVD est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps

grâce au module CANTERA de Python, il est possible de modéliser la thermodynamique puis la thermocinétique des réactions considérées en 0D. Dans un second temps, le réacteur est modélisé en 2D grâce au Workbench d'Ansys contenant le logiciel de simulation CFD (Computational Fluid Dynamics) FLUENT. Enfin, lorsque des calculs uniquement thermodynamiques doivent être effectués le logiciel Thermo-calc peut être utilisé.

a. CANTERA

Le logiciel CANTERA est utilisé afin de connaître l'évolution thermodynamique ou thermocinétique d'un système. Deux calculs sont effectués avec ce module.

Le premier est un calcul purement thermodynamique, qui permet de déterminer les quantités présentes d'un groupe d'espèces à l'équilibre en fonction de la température du milieu. Ce calcul utilise les polynômes NASA de chaque espèce [Nist], et cherche à minimiser les énergies de Gibbs (énergies libres). Il permet de se faire une idée de la composition d'un mélange à une température donnée après un temps infini (à l'équilibre). Cela permet de déterminer vers quelles espèces majoritaires va tendre le système à température et pression fixées.

Le deuxième est un calcul cinétique 0D. A température et pression fixées, le calcul va permettre de déterminer les compositions du milieu à partir d'un mélange initial, en fonction du temps et des réactions mises en jeu. Le programme va utiliser les polynômes NASA mais aussi les données cinétiques des réactions du mécanisme choisi (énergies d'activations E_a , coefficients pré-exponentiels A , coefficients de températures β). Cela nous permet de déterminer quelles sont les espèces majoritaires que nous devons observer lors de notre modélisation. Cela valide aussi le fonctionnement de la partie cinétique chimique du modèle réalisé.

b. Fluent

Afin de modéliser le réacteur CVD/CVI ainsi que les phénomènes thermiques et chimiques qui s'y déroulent, le logiciel de simulation CFD (Computational Fluid Dynamics) FLUENT est utilisé [Fluent]. Avec ses nombreux outils, il est le logiciel le plus adapté pour travailler sur la mécanique des fluides numériques. Il est composé d'un maillieur et d'un solveur performants permettant de modéliser les flux de gaz réactifs au sein des réacteurs de CVD. Son utilisation se fait selon plusieurs étapes : la mise en place du modèle (son maillage, ses limites), la prise en compte des espèces chimiques ainsi que les réactions chimiques qui s'y déroulent, le calcul de la solution et le post-traitement (l'affichage dans toutes les zones du réacteur des températures et/ou espèces chimiques obtenues).

La Figure 48 permet de donner un aperçu du plan de travail du logiciel donnant accès à tous les outils. Plusieurs solveurs sont à disposition. Notre modèle est créé à partir du solveur basé sur la pression en régime stationnaire. Notre utilisation se limite à des cas de simulation 2D planaires pouvant être axisymétriques. Les équations prises en compte dans les calculs sont les équations d'énergie et les équations de transport et de réactions des espèces chimiques du milieu.

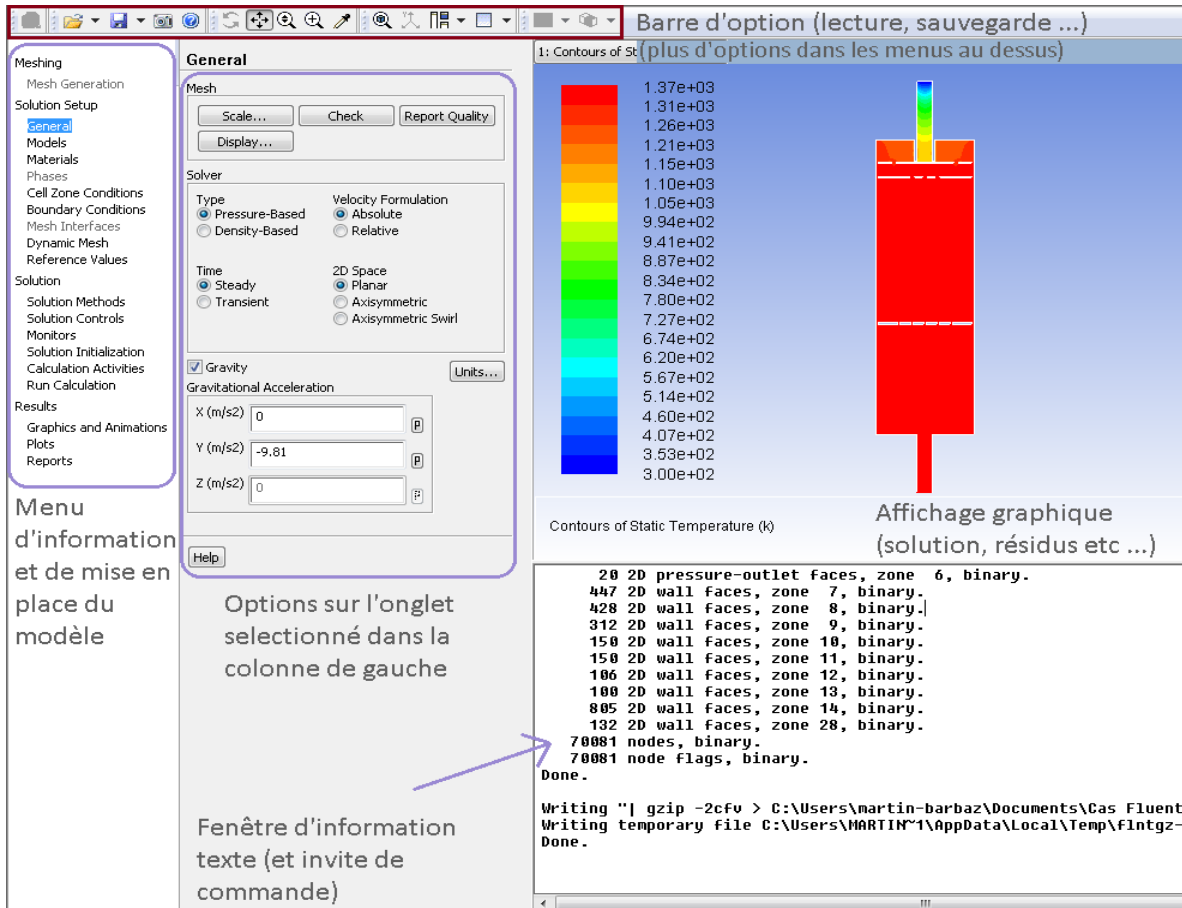


Figure 48 : Vue globale du plan de travail du logiciel.

c. Thermo-Calc

Le logiciel Thermo-Calc [Thermo-Calc] est composé d'une base de données thermodynamique et cinétique pour une grande variété de matériaux. Il permet grâce à celle-ci de réaliser de nombreux calculs thermodynamiques (obtention de l'enthalpie libre de formation ou de réaction par exemple) pouvant aller jusqu'à la réalisation de diagramme de phase.

VI. Conclusion

En conclusion pour la réalisation de notre étude, trois types de procédés ont été utilisés pour obtenir le revêtement multicouche HfC/SiC : le FBCVD/SPS, la CVD/CVI et la RMI. Chacun de ces procédés permet la fabrication de différents échantillons. Pour faciliter la compréhension du procédé de CVD, deux outils de modélisation, CANTERA et FLUENT, ont été utilisés pour modéliser la thermodynamique et la thermocinétique de différents systèmes gazeux au sein du four CVD.

Afin de caractériser les échantillons, différents moyens ont été utilisés chacun permettant une analyse spécifique (de la morphologie, de la composition chimique ou de la structure cristallographique).

Chapitre III :
Compréhension et optimisation du procédé de
dépôt CVD/CVI de la protection contre l'oxydation

Ce chapitre a pour but de rassembler l'ensemble des résultats obtenus sur la compréhension et l'optimisation de la CVD de HfC et du multicouche PyC/SiC/HfC/SiC. Il commence par une présentation des résultats obtenus lors de l'observation du porte-échantillons après dépôt et de la méthode utilisée pour passer d'un substrat plan à une fibre de carbone. Par la suite, une étude de la cinétique de dépôt des différents carbures est effectuée. Puis les morphologies des différents carbures en fonction de la pression et de la température sont évaluées.

Il est observé lors des dépôts multicouches de HfC et de SiC que chaque carbure possède sa zone de dépôt préférentielle dans le réacteur. De plus, aucun dépôt de HfC n'est observé si le porte-échantillons ne possède pas de zone de préchauffage des gaz. La modélisation du procédé CVD a pour intérêt de comprendre quels sont les phénomènes qui génèrent ces différentes zones de dépôt et comment optimiser le multicouche déposé. Les mécanismes de dépôt mis en jeu par les phénomènes thermiques, l'écoulement des gaz ainsi que les phénomènes thermochimiques et cinétiques en phase homogène alors pris en compte sont développés dans la partie IV de ce chapitre.

I. Le passage du substrat plan à la fibre de carbone

Le dépôt et les paramètres de dépôt déterminés par Szwedek lors de sa thèse [Szwedek 2011] ont été rappelés dans le chapitre I. Mais après observation du porte-échantillons, il est notable que les différents dépôts SiC et HfC ne s'effectuent pas tous au même endroit dans la zone chaude du réacteur.

a. Porte-échantillons et zone chaude

La zone chaude de dépôt optimale supposée au centre du réacteur lors de l'étude de Szwedek est présentée dans la Figure 49. Cependant, après observation du porte-échantillons à la suite de réalisation de différents dépôts, il apparaît que le HfC ne se dépose pas sans zone de préchauffage des gaz [Szwedek 2011] et que 2 zones de dépôt des carbures sont présentes. La Figure 49 permet de visualiser où elles sont situées en fonction du carbure, elles ne correspondent pas totalement à la zone chaude de dépôt supposée.

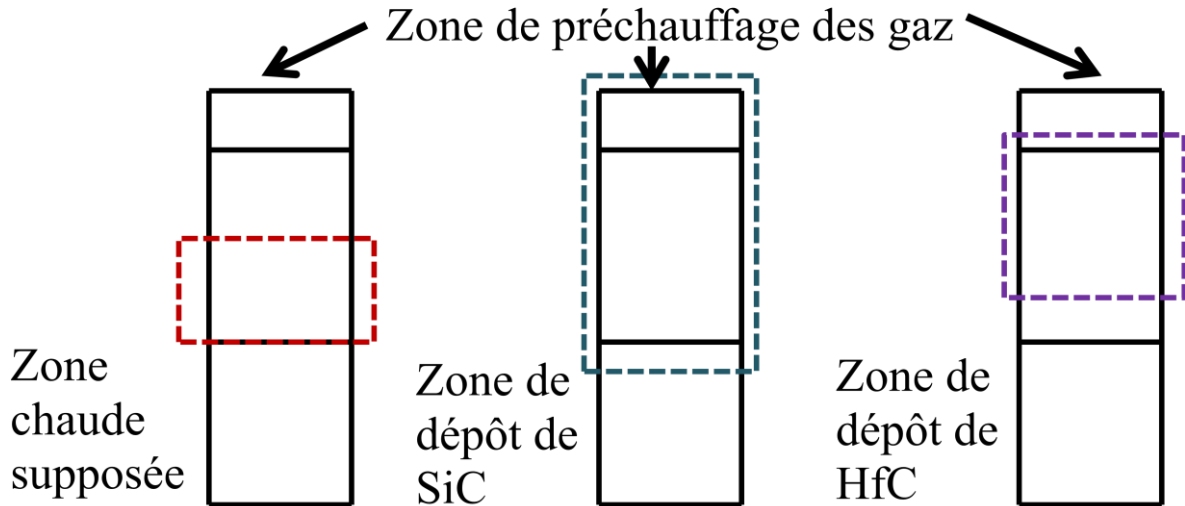


Figure 49 : Position de la zone chaude de dépôt optimale supposée et schéma des zones de dépôt effectives des différents carbures.

Il est nécessaire de chercher une position optimale pour le substrat afin d'effectuer des dépôts multicouches des deux carbures. Cela passe par l'étude de la température au sein du four et l'observation des différentes morphologies des dépôts en fonction de la position dans le four. Par la suite, une modélisation des phénomènes régissant la formation des précurseurs des dépôts en phase homogène est effectuée afin de comprendre au mieux l'influence de la géométrie du porte-échantillons et les différences de comportement des précurseurs.

b. L'optimisation de la position de l'échantillon

Dans un premier temps, l'étude débute par l'observation du dépôt de SiC et de HfC à plusieurs endroits du porte-échantillons.

i. Le dépôt de SiC

La Figure 50 a) présente une fibre d'un diamètre de 7 μm positionnée dans la zone de préchauffage des gaz après 2 heures de dépôts. Elle est recouverte d'un dépôt de SiC de 25 μm d'épaisseur. Le dépôt est homogène sur toute son épaisseur.

La Figure 50 b) présente une fibre de diamètre 7 μm positionnée dans la zone chaude au centre du réacteur après 2 heures de dépôts. Elle est recouverte d'un dépôt de SiC de 3 μm d'épaisseur.

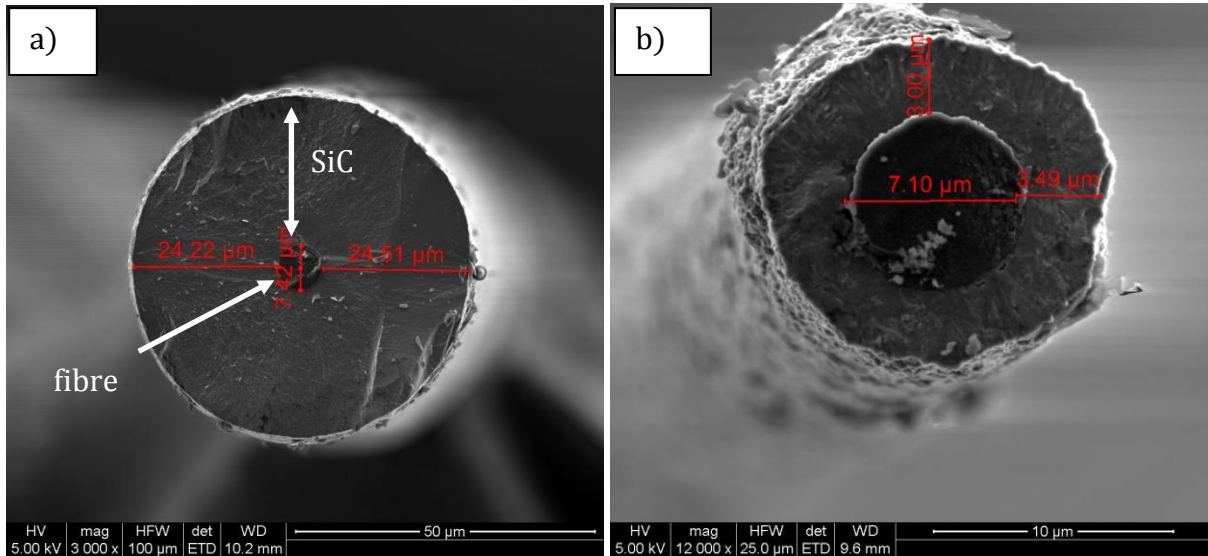


Figure 50 : Micrographies MEB SE des couches de SiC déposées en 2 heures par CVD sur des fibres de carbone HTA placées soit a) dans la zone de préchauffage des gaz en tête du four (épaisseur : 24-25 μm), soit b) dans la « zone chaude » au centre du réacteur (épaisseur : 3,5 μm).

Une analyse Raman du dépôt de SiC réalisée dans la « zone chaude » au centre du réacteur montre qu'il est bien cristallisé, les pics sont très fins, du silicium libre ainsi que du carbone libre sont détectés (Figure 51). L'analyse Raman du dépôt de SiC réalisé dans la zone de préchauffage des gaz montre que celui-ci est bien composé de SiC mais moins bien cristallisé que celui réalisé dans la « zone chaude » (Figure 51).

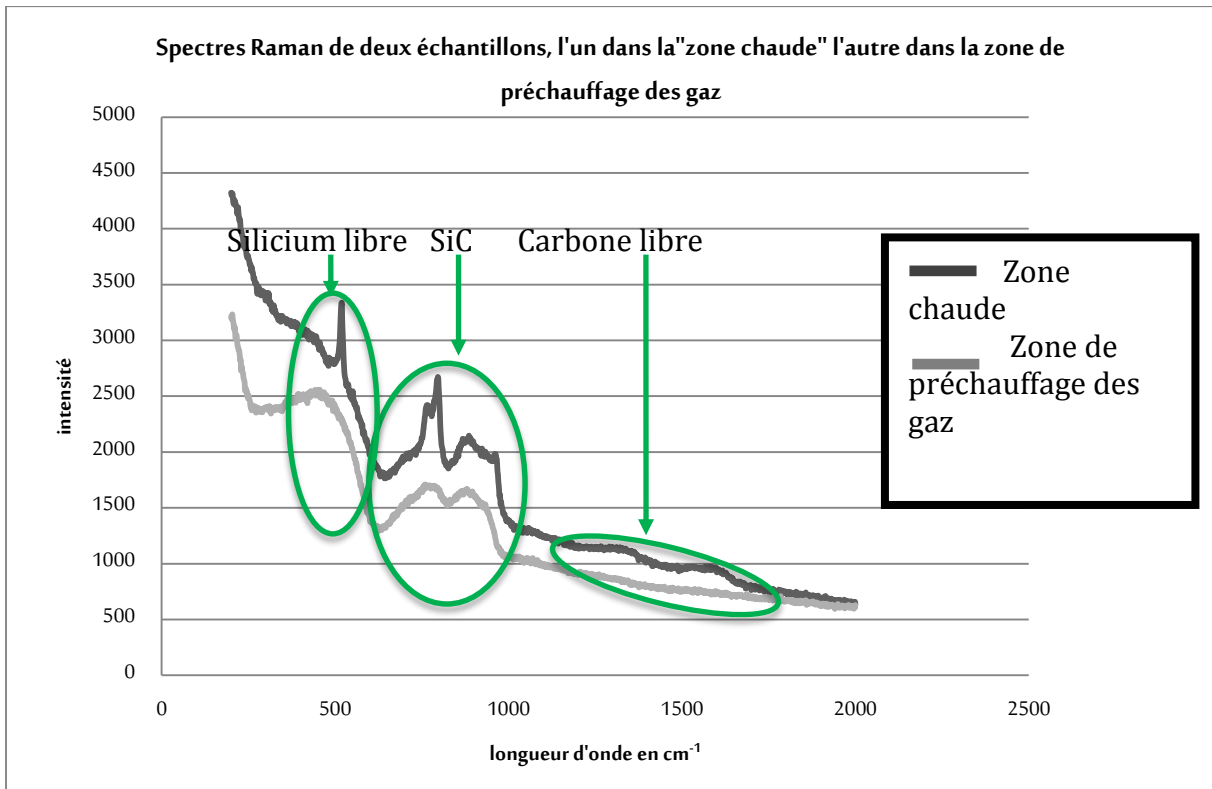


Figure 51 : Spectres Raman de deux échantillons, l'un ayant subi un dépôt de SiC dans la zone de préchauffage des gaz, l'autre ayant subi un dépôt de SiC dans la "zone chaude" au centre du four.

Le dépôt de SiC est réalisable à partir de 850 °C. Il commence donc dans la zone de préchauffage des gaz placée en tête du four à plus de 900°C, Figure 50. Par conséquent, les gaz réactifs sont en partie consommés dans cette zone.

ii. *Le dépôt de HfC*

En comparant les épaisseurs de dépôt du HfC dans et sous la zone de préchauffage des gaz, Figure 52 a) et b), il apparaît que le HfC se dépose plus facilement sous la zone de préchauffage des gaz.

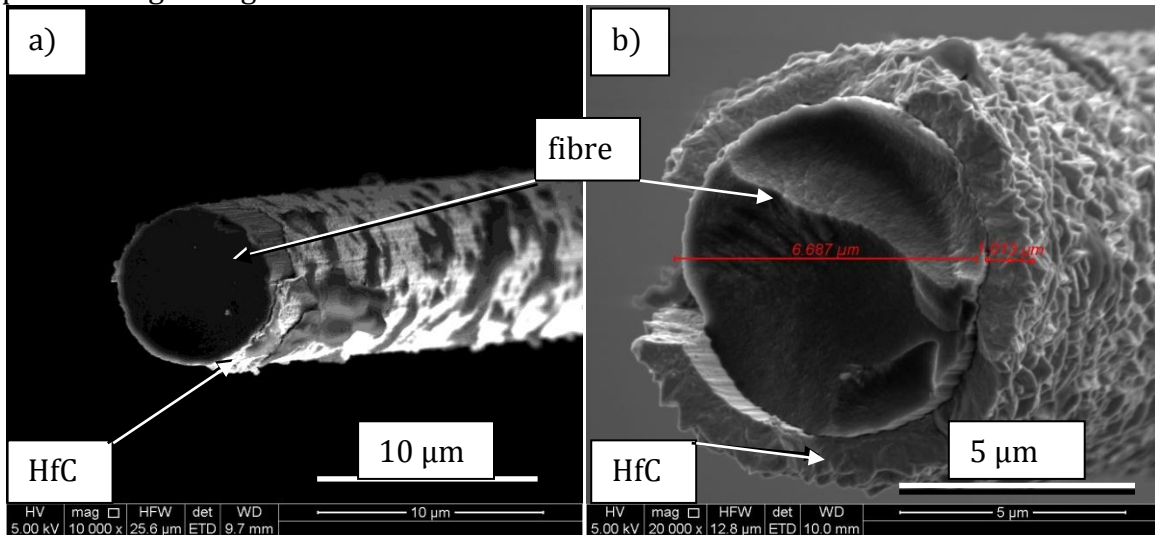


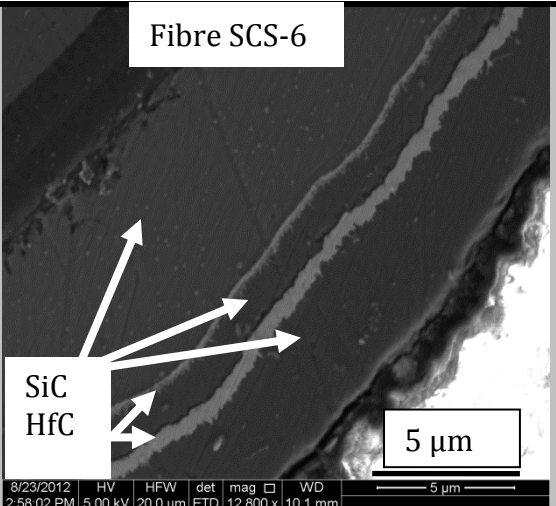
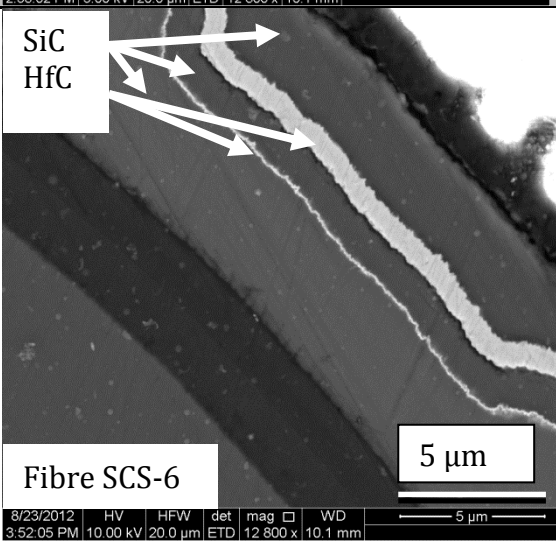
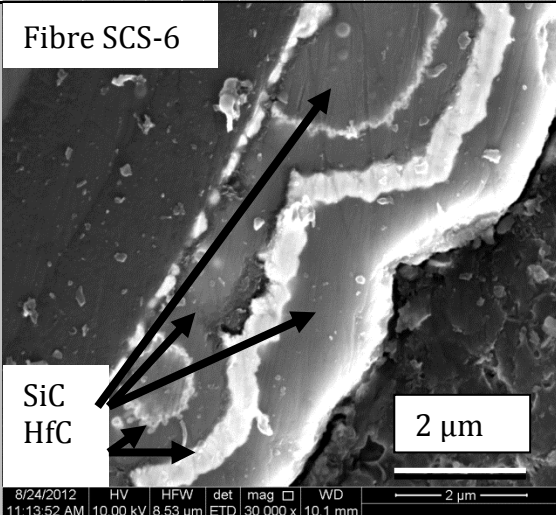
Figure 52 : Micrographie MEB SE a) dépôt de HfC obtenu sur une fibre de carbone positionnée dans la zone de préchauffage des gaz. b) dépôt de HfC obtenu sur une fibre de carbone située à 6 cm sous la zone de préchauffage des gaz.

La solution envisagée pour déposer le multicouche, tout en gardant les consignes de température identiques pour les dépôts de SiC et de HfC, est une adaptation de la position du substrat dans le porte-échantillons. Pour cela une corrélation entre la position dans le four, l'épaisseur des dépôts réalisés et la microstructure de ceux-ci est effectuée.

iii. *Détermination expérimentale d'une position optimale*

Un dépôt multicouche PyC/SiC/HfC/PyC/SiC/HfC/SiC a été réalisé sur une fibre SCS-6 tendue sur toute la longueur du porte échantillon. Pour chaque couche la durée de dépôt correspond respectivement à PyC : 20/ SiC : 30/ HfC : 30/ PyC : 45/ SiC : 10/ HfC : 60/ SiC : 60 minutes Cette fibre a ensuite été découpée en 15 tronçons, de longueur équivalente, observés, après enrobage et polissage, au microscope électronique à balayage. Les tronçons les plus intéressants sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Dépôts multicouches obtenus en fonction de la position dans le réacteur.

Position dans le four	Micrographie MEB du multicouche observé	commentaires
4 cm sous la zone de préchauffage des gaz.	 <p>Fibre SCS-6</p> <p>SiC HfC</p> <p>5 µm</p> <p>8/23/2012 HV HFW det mag WD 2:58:02 PM 5.00 kV 20.0 µm ETD 12 800 x 10.1 mm</p>	<p>Irrégularité au début de la première couche de SiC présente. De plus la couche de HfC est fine.</p> <p>La microstructure du HfC est « rugueuse ».</p>
8 cm sous la zone de préchauffage des gaz	 <p>SiC HfC</p> <p>Fibre SCS-6</p> <p>5 µm</p> <p>8/23/2012 HV HFW det mag WD 3:52:05 PM 10.00 kV 20.0 µm ETD 12 800 x 10.1 mm</p>	<p>Les dépôts sont tous homogène en morphologie et en épaisseur. Les microstructures du SiC et du HfC ne sont pas aiguilletées.</p>
17 cm sous la zone de préchauffage des gaz	 <p>Fibre SCS-6</p> <p>SiC HfC</p> <p>2 µm</p> <p>8/24/2012 HV HFW det mag WD 11:13:52 AM 10.00 kV 8.53 µm ETD 30 000 x 10.1 mm</p>	<p>Les dépôts sont irréguliers.</p>

Il en découle que la structure des dépôts est optimisée pour une position intermédiaire à 8 cm sous la zone de préchauffage des gaz. En effet, au dessus le dépôt de HfC est trop fin et des aspérités sont visibles en surface, de plus le dépôt de SiC n'est pas homogène, des

porosités sont observées au début de la première couche. En dessous, le dépôt de HfC est trop fin et le dépôt de SiC est hétérogène sur le pourtour de la fibre.

Une position optimale permettant la réalisation de dépôt de SiC ainsi que de HfC est déterminée à 8cm sous la zone de préchauffage des gaz.

La cinétique de dépôt du carbure de hafnium et la morphologie nécessitent d'être contrôlées. Le paragraphe suivant commence par une évaluation des cinétiques des dépôts du carbure de silicium et du carbure de hafnium à 8 cm sous la zone de préchauffage des gaz.

II. La cinétique de réaction en CVD

Pour chaque température, la vitesse de dépôt est considérée constante après amorçage et est évaluée à partir de deux durées.

- a. Etude de l'évolution de l'épaisseur d'un revêtement multicouche (PyC/SiC) déposé sur les fibres en fonction de la position dans le cadre.

On considère toujours la zone de dépôt comme homogène en température. Cependant, le cadre de graphite sur lequel sont disposées les fibres se comporte de la même manière qu'un corps noir et rayonne lorsqu'il est chauffé, ce qui peut être à l'origine de gradients de température locaux. De plus, les flux de gaz peuvent être localement changés aux abords du cadre. Le schéma de positionnement de 5 fibres sur un cadre en graphite est présenté Figure 34 au chapitre II. Le cadre en graphique est disposé horizontalement au sein du porte échantillon.

Afin de vérifier que les dépôts de carbures ont lieu de manière uniforme sur toutes les fibres, un test est réalisé avec un dépôt multicouche de pyrocarbone et de carbure de silicium (PyC/SiC)₅ avec des durées respectives de dépôt de 7/45/7/30/7/45/7/30/7/45 minutes. Les deux premières couches sont réalisées à 1000°C. Les 4 suivantes sont réalisées à 950°C. Les 4 dernières sont réalisées à 900°C. Les températures indiquées sont celles de la zone chaude. La Figure 53 présente deux micrographies MEB d'une section d'un monofilament de carbone revêtu du multicouche (PyC/SiC)₅.

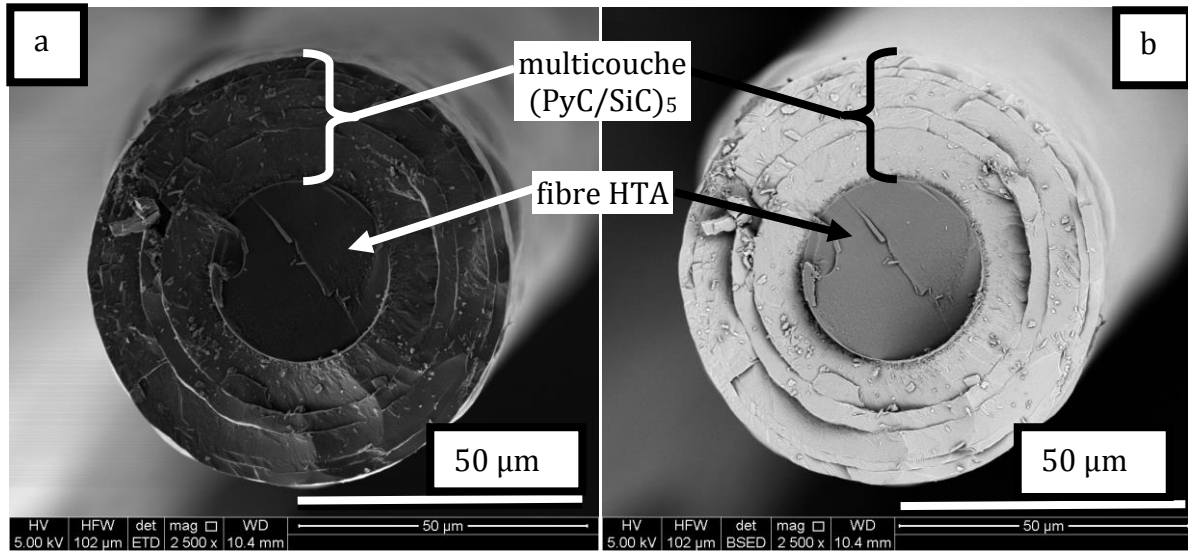


Figure 53 : Micrographies MEB SE (a) et BSE (b) du revêtement multicouche (PyC/SiC)₅ déposé sur un monofilament de carbone.

Le dépôt est homogène autour de la fibre et aucune décohésion n'est observable entre les couches.

La Figure 54 présente l'épaisseur totale du revêtement multicouche évaluée en mesurant par diffraction laser les diamètres des fibres revêtues et en connaissant leur diamètre initial (34,5 µm).

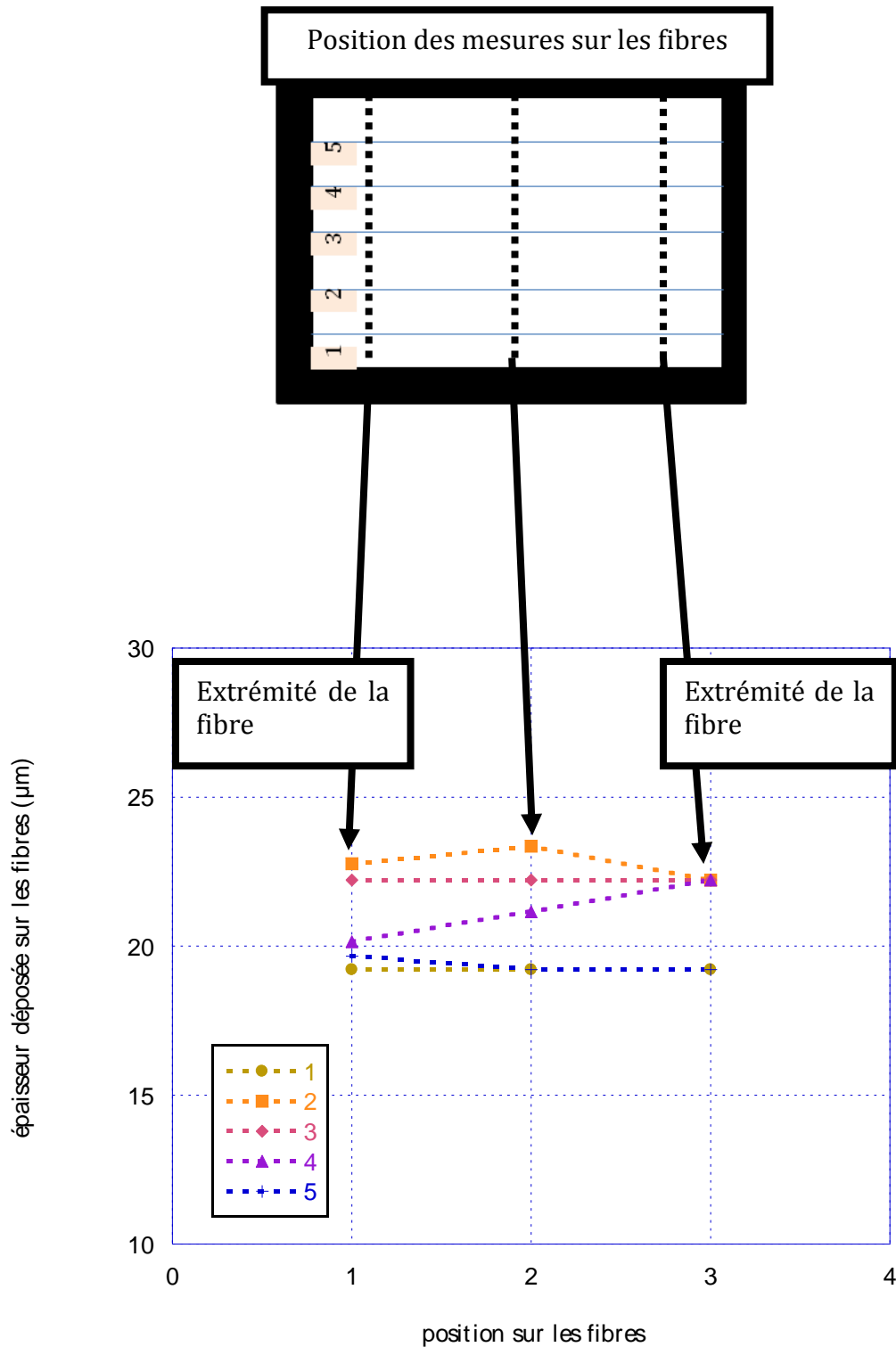


Figure 54 : Epaisseur déposée en fonction de la position le long de la fibre et de la position de cette fibre sur le cadre en graphite. Le cadre en graphite est positionné horizontalement au sein du porte-échantillons à 8 cm sous la zone de préchauffage des gaz.

Les dépôts sur les fibres en bord de cadre sont plus fins (une différence de 4 μm seulement). De plus, l'homogénéité du dépôt de SiC le long de chacune des fibres est très bonne puisqu'il y a moins de 1 μm de variation entre le haut (position 1) et le bas de la fibre (position 3) séparées de 2,5 cm.

Les dépôts réalisés sur un cadre sont donc considérés comme ayant une épaisseur homogène sur toutes les fibres de celui-ci.

b. Etude cinétique du dépôt de SiC

L'étude de la cinétique de dépôt de SiC est présentée par la Figure 55 et la Figure 56. La Figure 55 présente l'épaisseur déposée en fonction du temps à différentes températures. Le coefficient directeur des différentes courbes représente k (la vitesse de dépôt, ici en $\mu\text{m/s}$).

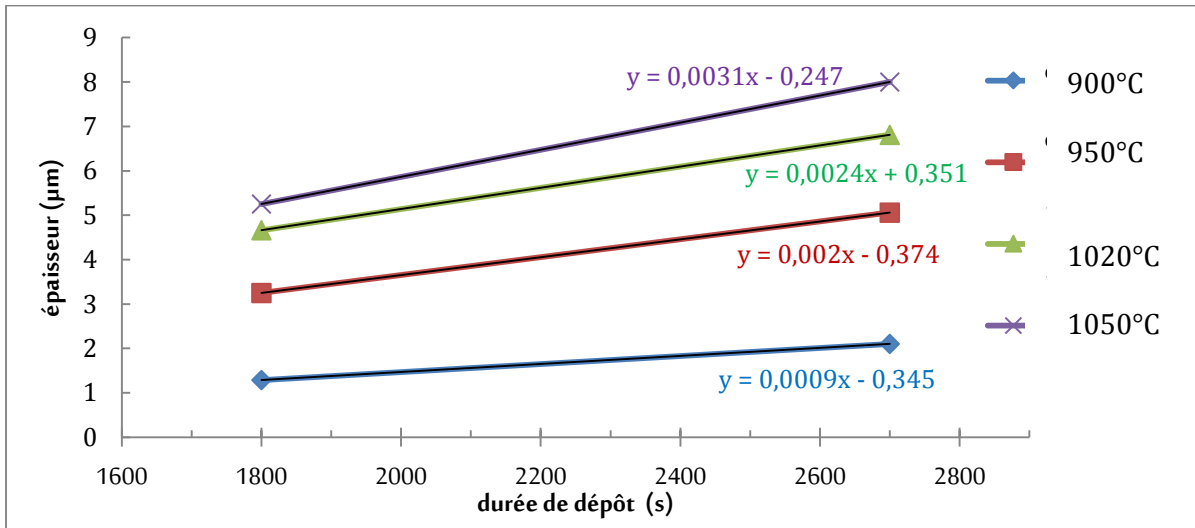


Figure 55 : Epaisseur de SiC déposée en fonction de la durée et de la température de dépôt.

La Figure 56 présente $\ln(k)$ en fonction de $1000/T$. L'énergie d'activation apparente obtenue est plus faible que celle de Loumagne [Loumagne 1993].

E_a (Loumagne) = $190 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$

E_a (mesurée) = 100 kJ.mol^{-1}

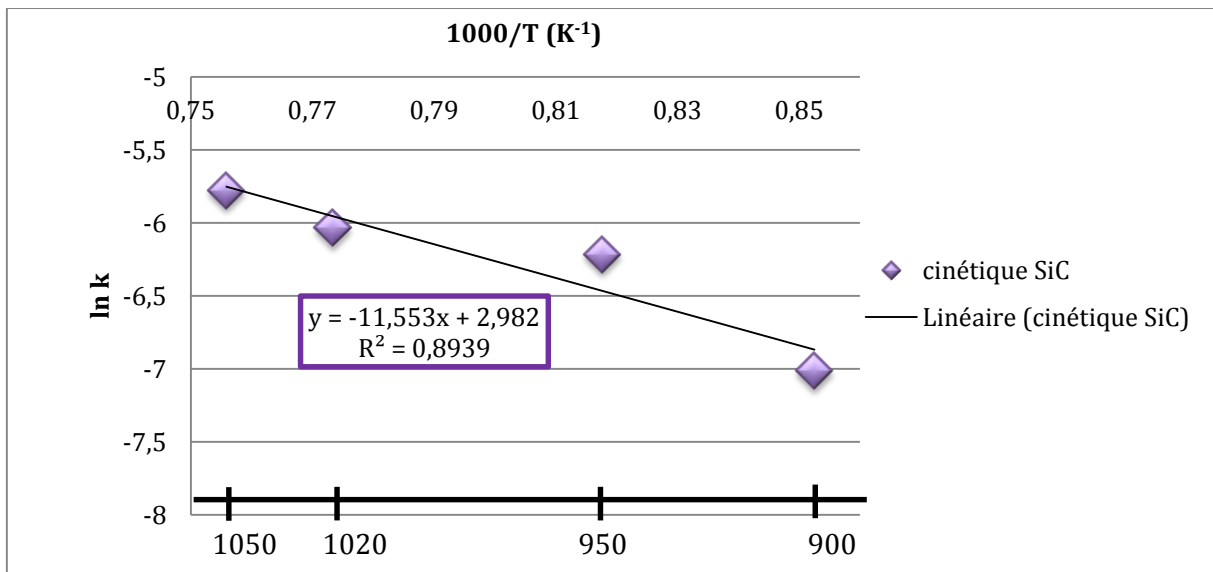


Figure 56 : Diagramme d'Arrhénius du dépôt de SiC.

Cette étude cinétique très simplifiée n'a été réalisée que dans le but de connaître l'épaisseur de dépôt de SiC pour un temps et une température donnés dans le réacteur CVD considéré à notre point de fonctionnement. La valeur de l'énergie d'activation mesurée est deux fois plus faible que celle présente dans la littérature [F. Loumagne 1993]. Il convient de rester très prudent avec ce résultat car le nombre de points obtenus pour construire le diagramme d'Arrhénius est insuffisant pour mettre en évidence un éventuel changement de régime de croissance avec la température.

De plus comme expliqué dans le chapitre précédent, lors d'un dépôt de SiC des réactions se produisent en amont de l'échantillon. Les réactions en phase hétérogène entraînent une consommation d'une partie des réactifs dès l'entrée du four tandis que les réactions en phase homogène influent sur la nature des précurseurs effectifs du dépôt au niveau de l'échantillon. Par conséquent, le mélange gazeux à notre point de fonctionnement est différent de celui en entrée du four. Dans notre cas où la maturation des gaz est favorisée, la cinétique de dépôt peut donc être différente de celle sans zone de préchauffage des gaz (correspondant à l'étude de Loumagne [F. Loumagne 1993]).

c. Etude de la cinétique de dépôt de HfC.

La position de l'échantillon dans le four étant un paramètre très influent sur l'épaisseur des dépôts obtenus à cause de la consommation d'une partie des précurseurs par la zone de préchauffage, l'étude de la cinétique de HfC ne peut être réalisée qu'en un point de fonctionnement bien défini, choisi ici (à 8 cm sous la zone de préchauffage des gaz).

Plusieurs temps de dépôts ont été testés à 1020°C pour différentes couches de HfC (1 ou 2 couches) séparées par des sous-couches de PyC, de quelques nanomètres d'épaisseur, comme présenté dans la Figure 57.

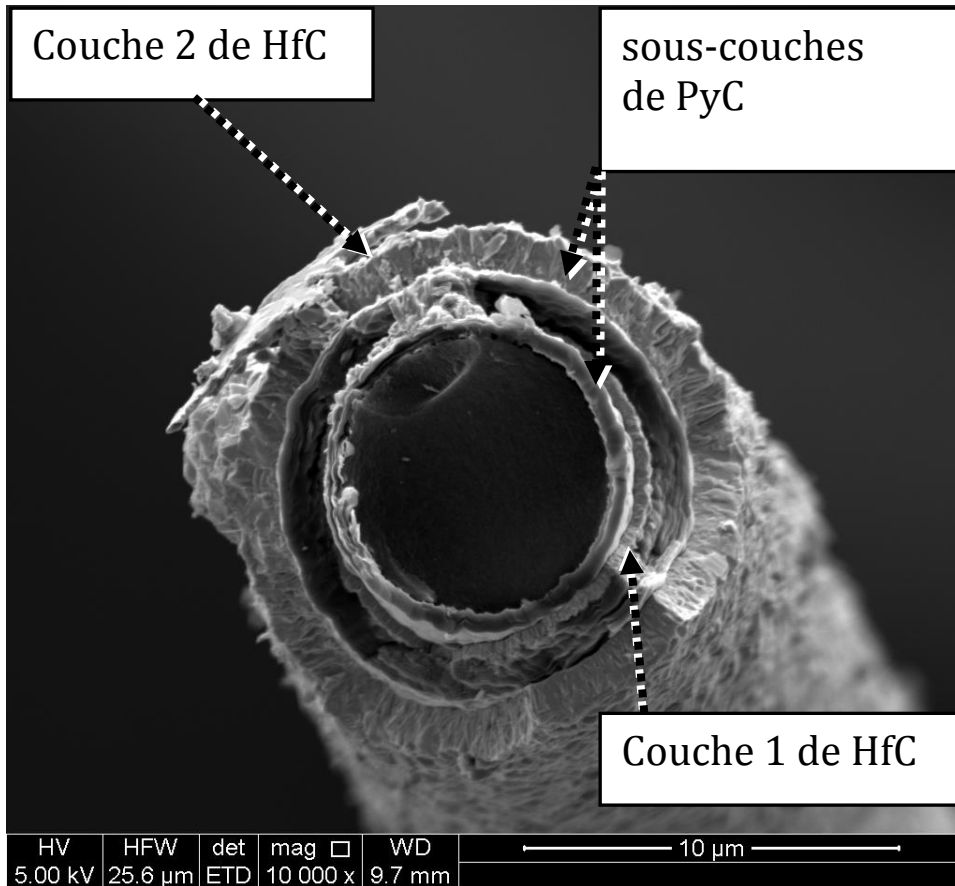


Figure 57 : Fibre après dépôt des 2 couches de HfC et des 2 sous-couches en PyC à 1100°C.

A partir de cette étude, deux graphiques ont été tracés. Le premier (Figure 58) représente l'évolution de l'épaisseur du dépôt de HfC en fonction du temps, et ce sans différenciation entre les couches 1 ou 2 de HfC. Un coefficient de corrélation d'une valeur $R^2=0,85$ est observable. De plus, un temps d'amorçage moyen de 20 minutes est mesuré. Ce temps est très long devant les durées de dépôt. Il est potentiellement dû à un temps d'amorçage de la réaction de chloruration situé loin en amont du réacteur CVD.

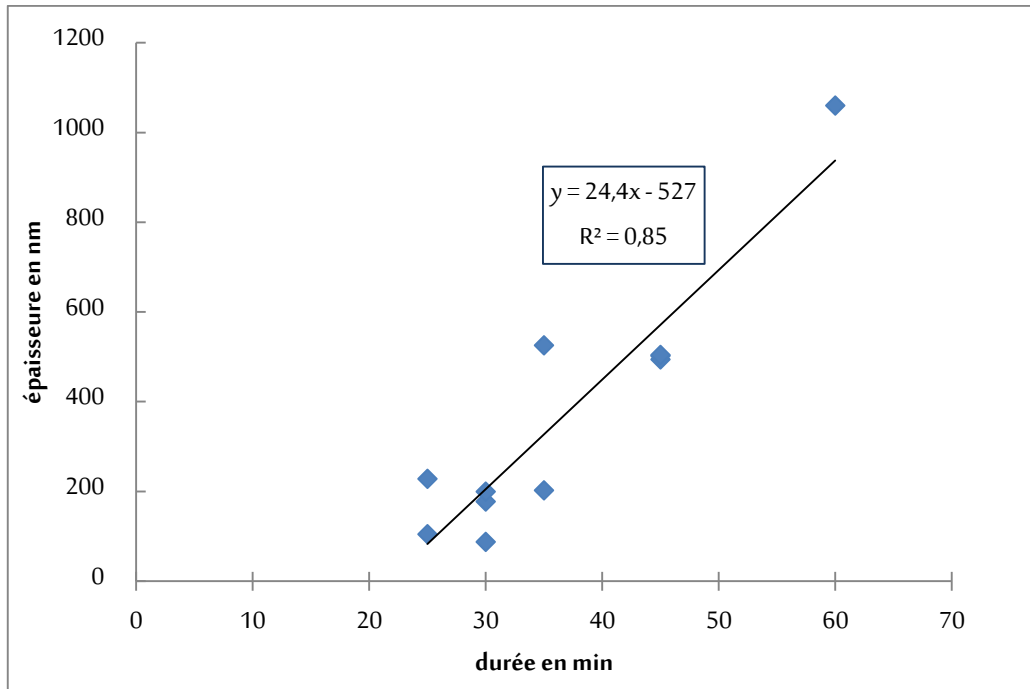


Figure 58 : Evolution de l'épaisseur du dépôt de HfC en fonction du temps T=1020°C

Le deuxième graphique (Figure 59) représente l'évolution de l'épaisseur du dépôt de HfC en différenciant les couches 1 ou 2 de HfC. En supprimant un point considéré comme aberrant (cf annexe 1), il est notable que la couche 1 et la couche 2 ont la même vitesse de dépôt. Elles ne se différencient que par un temps d'amorçage différent, d'environ quatre minutes en plus pour la couche 1. Les causes de cette différence de temps d'amorçage ne sont pas connues. Il est cependant possible de supposer que le temps où le chlorureur reste à haute température peut influencer sur la réaction de chloruration du hafnium.

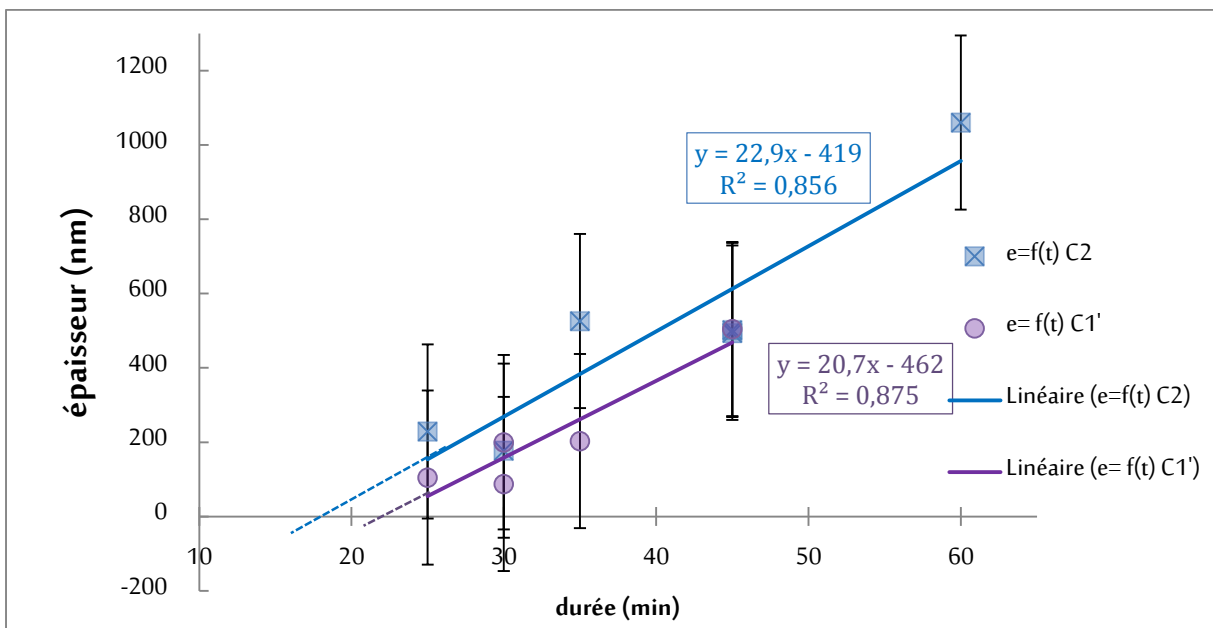


Figure 59 : Evolution des différentes couches de HfC en fonction du temps à T=1020°C.

Malgré la réalisation de nombreux essais de dépôt de couches de HfC pour des durées variant de 25 à 60 minutes et pour des températures variant de 900 à 1100 °C les

résultats obtenus présentent des incertitudes trop importantes pour en déduire une valeur d'énergie d'activation fiable.

De plus, la littérature est peu abondante. Seul Wunder *et al.* [Wunder 1997] ont estimé une énergie d'activation du dépôt de HfC. Celle-ci d'une valeur de 225 kJ.mol⁻¹, a été déterminée à 15 kPa pour une température variant de 850 à 1025°C et une pression partielle de HfCl₄ constante égale à 70 Pa. Les taux de dilution utilisés par Wunder *et al.* sont aussi plus importants : CH₄/HfCl₄ = 16/1 H₂/HfCl₄ > 93/1 contre CH₄/HfCl₄ = 3,18 et H₂/HfCl₄ = 7,5 dans cette étude. La différence entre l'énergie d'activation du dépôt de HfC trouvée dans la littérature (malgré les différences de pression et de dilution) et celle obtenue expérimentalement (d'une valeur de 15 kJ.mol⁻¹ dans notre cas) met en évidence la difficulté d'obtention de l'énergie d'activation de manière expérimentale avec le réacteur CVD/CVI en notre possession.

Une étude approfondie des régimes cinétiques et des énergies de dépôt apparentes sur des durées plus longues (plus de 4 heures par dépôt) pourrait permettre de diminuer l'incertitude sur la vitesse de dépôt de HfC. De plus, une adaptation de l'enceinte de CVD avec l'ajout d'une microbalance faciliterait grandement la détermination des cinétiques de dépôt par l'obtention des résultats en continu. La zone de préchauffage des gaz et la conception du four gênent la mise en place d'une telle balance. De plus, il est possible que la zone de préchauffage des gaz consomme une partie des réactifs et qu'il ne sera pas possible d'atteindre la même valeur d'énergie d'activation du dépôt de HfC que celle trouvée par Wunder [Wunder 1997]

L'épaisseur des couches n'est pas le seul paramètre à prendre en compte, il est aussi nécessaire de contrôler la microstructure du dépôt. Celle-ci évolue en fonction de la température, de la pression et des débits de gaz. La morphologie des dépôts de SiC étant bien connue dans la littérature, notre étude est axée sur celle des dépôts de HfC en fonction de la température.

III. Les différentes morphologies

La morphologie d'un dépôt CVD est fonction de la dilution du précurseur, de la pression et de la température. A paramètre de dilution fixe (déterminé par Szwedek [Szwedek 2011]), seules la température et la pression sont les facteurs variables. L'influence de la pression sur la morphologie de HfC est évoquée dans cette partie bien qu'elle soit fixée à 5 kPa afin de ne pas provoquer de variations brutales de flux gazeux au sein du réacteur lors des changements de précurseurs entre les différentes couches. 5 kPa étant la pression optimale d'infiltration de SiC sans former de dérivés instables en sortie du réacteur, cette pression est conservée également pour les dépôts de PyC et HfC.

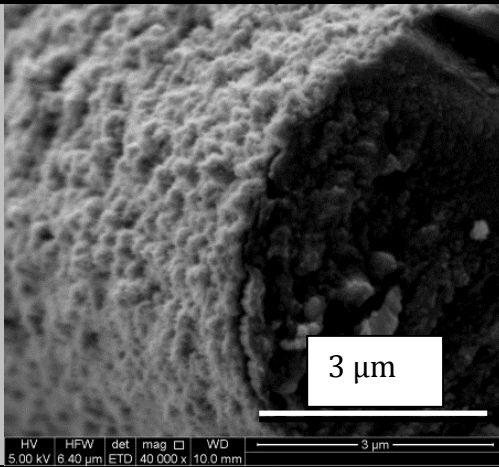
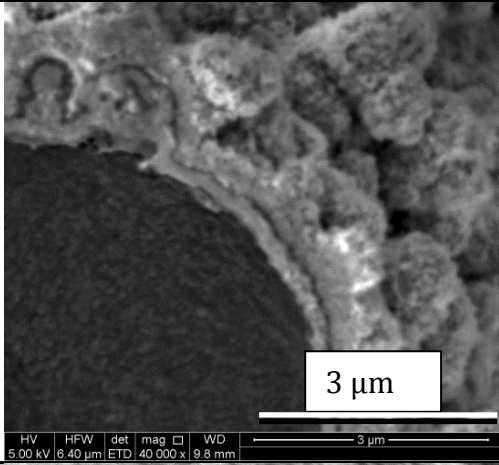
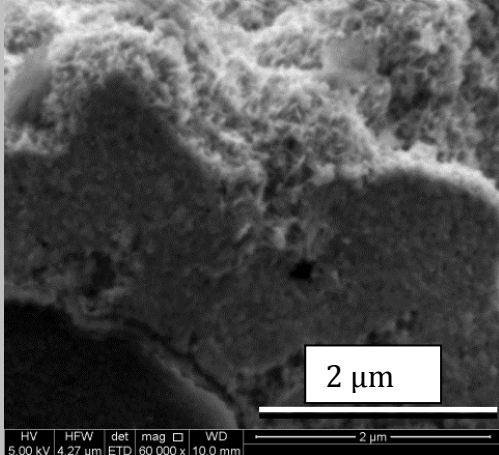
a. En fonction de la température

La morphologie du dépôt est un critère important à prendre en compte pour les protections à l'oxydation. Le dépôt doit être homogène, en morphologie, peu rugueux et bien cristallisé.

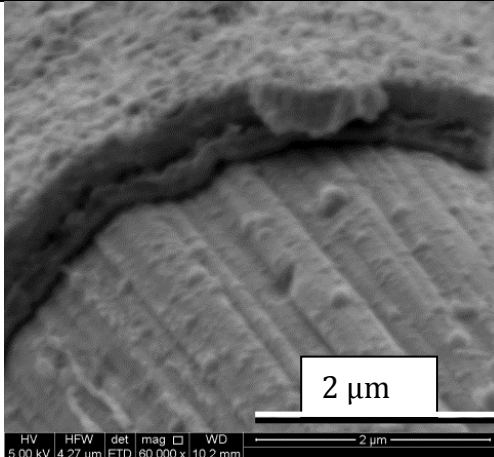
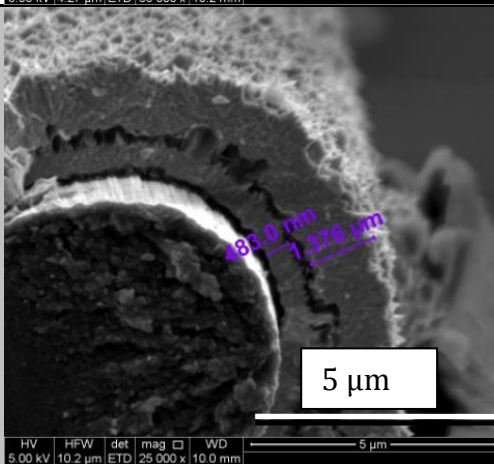
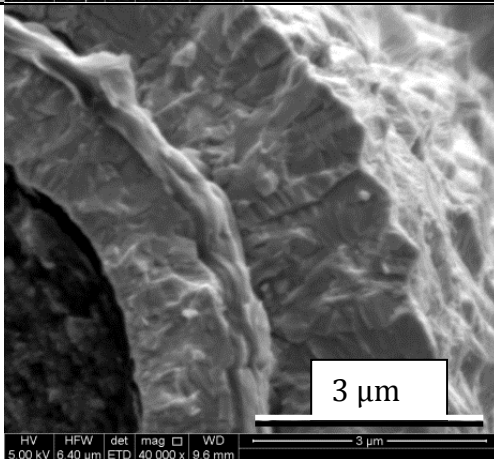
Le Tableau 11 expose l'évolution de la morphologie du dépôt multicouche PyC/HfC/PyC/HfC observée entre 900 et 1100°C.

Chapitre III

Tableau 11 : Evolution de la morphologie du dépôt de HfC en fonction de la température entre 900 et 1100 °C.

Type de dépôt et temps de dépôt en minutes	T (°C)	Dépôt observé	Remarques
Pyc/HfC/PyC/HfC 10 / 30 / 10 / 45	900		Dépôt fin
Pyc/HfC/PyC/HfC 10 / 60 / 10 / 45	925		La rugosité augmente avec l'épaisseur.
PyC/HfC/PyC/HfC 10 / 30 / 10 / 45	950		Le dépôt présente toujours une forte rugosité.

Chapitre III

<p>PyC/HfC/PyC/HfC 10 / 45 / 10 / 45</p>	<p>102 0</p>		<p>Le dépôt est peu rugueux et plus régulier.</p>
<p>PyC/HfC/PyC/HfC 10 / 30 / 10 / 45</p>	<p>105 0</p>		<p>Le dépôt est bien cristallisé et aciculaire</p>
<p>PyC/HfC/PyC/HfC 10 / 30 / 10 / 45</p>	<p>110 0</p>		<p>De larges grains colonnaires perpendiculaires au substrat sont observables.</p>

La microstructure du dépôt de HfC évolue en fonction de la température à laquelle il est réalisé. Pour une pression et des débits de gaz identiques. La cristallinité et la rugosité du dépôt augmentent entre 900 et 1000°C. De 1000°C à 1100°C, la rugosité diminue en partie, le revêtement est composé de grains colonnaires de plus en plus larges et perpendiculaires au substrat.

b. En fonction de la pression

La Figure 60 présente la morphologie de deux dépôts réalisés lors de la thèse de Szwedek à 5 kPa [Szwedek 2011] dans des conditions de dépôt identiques aux nôtres. La morphologie du dépôt est très dépendante de la pression. Ainsi en comparant les micrographies MEB du Tableau 11 des dépôts à 1050 et 1000° C avec les clichés de la Figure 60 il est notable que le dépôt est plus cristallisé à une pression de 15 kPa qu'à une pression de 5 kPa.

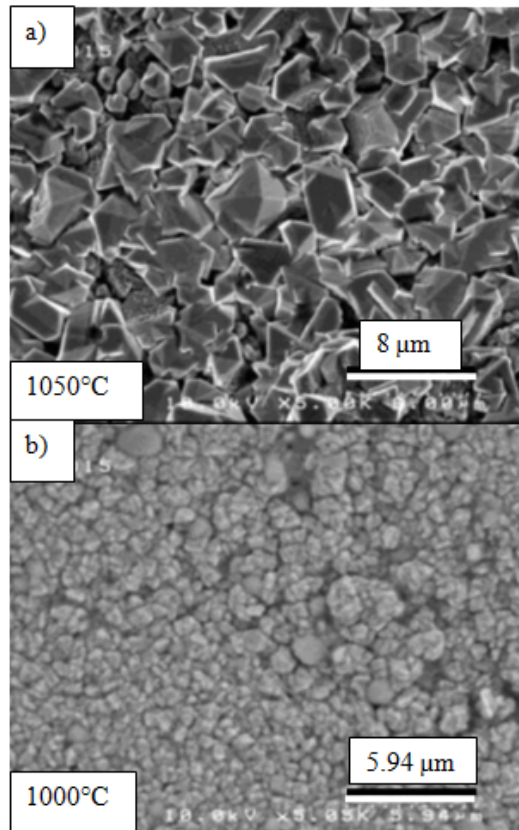


Figure 60 : Observation au MEB SE de la surface d'un dépôt de HfC déposé sur un substrat plan à 15 kPa pendant 2h à 1050°C (a) et 1000°C (b) [Szwedek 2011]

L'infiltration requière de travailler à basse pression (5 kPa), cela conduit pour une même température et une même durée à un revêtement présentant des cristaux plus fins. Pour cette application de protection contre l'oxydation nous avons préféré une telle microstructure.

En se fondant sur les précédents résultats, les paramètres de dépôt optimum du HfC sont : une température de 1020 à 1050°C et une pression de 5kPa [Verdon 2013].

Afin de comprendre pourquoi une zone est plus favorable à la réalisation de dépôt multicouche, une modélisation du réacteur CVD dans son ensemble est effectuée. Celle-ci prend en compte les échanges thermiques et les phénomènes de transfert de matière avec et sans réaction chimique en phase homogène pour les dépôts de SiC et de HfC.

IV. Apport de la modélisation à la compréhension du réacteur

Les paramètres qui influent sur la nature du flux gazeux au sein d'un réacteur CVD et donc sur les dépôts obtenus sont tout d'abord les conditions opératoires, température, pression et débits de gaz. Celles-ci changent les propriétés des gaz (densité capacité calorifique...). Cumulés à la géométrie du réacteur ils influent directement sur l'écoulement et les phénomènes thermiques. L'ensemble conditionne la nature, la morphologie et l'épaisseur du dépôt obtenu.

La modélisation du réacteur CVD a pour but d'améliorer la compréhension des phénomènes régissant le dépôt du multicouche et d'aider à son optimisation. Cette modélisation corrélée aux observations expérimentales permettra la description et la compréhension de l'état du milieu réactionnel lors du dépôt ainsi que l'optimisation de la géométrie du réacteur.

Aucun moyen technique de caractérisation des gaz in-situ ou ex-situ ne peut être adapté au réacteur, notre étude ne prend en compte que les réactions en phase gazeuse pour les dépôts de SiC et de HfC. Le but est donc de comprendre à travers la modélisation dans quelle zone du réacteur les espèces siliciées, carbonées et chlorées principalement responsables des dépôts de SiC et de HfC se forment. Une fois mise en place, la modélisation permettra l'optimisation de la géométrie du porte-échantillons et de sa zone de préchauffage des gaz. En effet, Szwedek a mis en évidence la nécessité d'une zone de préchauffage afin de former HfC [Szwedek 2011]. L'importance de la géométrie du porte-échantillons doit donc être évaluée pour déterminer son influence sur le dépôt.

La modélisation est réalisée en trois parties. Tout d'abord la mise en place du modèle thermique puis la modélisation des réactions chimiques en phase gazeuse qui ont lieu au sein du four et enfin la détermination de l'influence de la géométrie du porte-échantillons.

a. Cadre de l'étude et généralités sur la modélisation des réacteurs CVD/CVI.

Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu sont principalement les phénomènes stationnaires de transfert de masse, de quantité de mouvement et de chaleur. Les phénomènes de transport de masse incluent :

- La dynamique des fluides, les transferts de masse et de chaleur des réactifs injectés dans le réacteur,
- Le transport de masse des réactifs proches des substrats, la diffusion dans la couche limite et la désorption des produits des réactions hétérogènes à leur surface ainsi que leur transport en dehors du four.

Dans notre étude seul le premier type de transport de masse est pris en compte.

Les équations de conservation pour un mélange de masse volumique ρ et de vitesse \vec{v} en permettent le contrôle :

- Conservation de la masse : $\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0$ (1)

- Conservation de la quantité de mouvement :

$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = -\nabla \vec{p} + \rho \vec{g} + \nabla \cdot (\mu (\nabla \vec{v} + \nabla^t \vec{v}))$ (2)

- Conservation de la chaleur : $\rho C_p \vec{v} \cdot \nabla T = -\nabla \cdot (\vec{q})$ (3)

Dans cette dernière équation, les 3 modes de transfert thermique sont pris en compte dans le vecteur \vec{q} (conduction, convection et rayonnement). Le rayonnement prend une

importance particulière étant donné que le réacteur utilisé est un réacteur à parois chaudes et que le milieu réactionnel évolue à haute température.

La méthodologie développée afin de limiter les temps de calcul est de valider un modèle géométrique puis un modèle thermique grâce aux résultats expérimentaux, et enfin de démarrer la simulation de décomposition des précurseurs à partir du modèle thermique convergé et validé.

b. La modélisation aérothermique

Les phénomènes de transfert de matière avec, et sans, réactions chimiques ne seront pertinents et fiables, que si le profil thermique dans le réacteur est conforme aux gradients locaux durant les opérations de dépôt. Dans un premier temps, il est nécessaire de créer la géométrie et le maillage utilisés.

i. Géométrie et maillage

Il a fallu représenter le volume utile du four de manière simplifiée, à l'aide de l'environnement logiciel Ansys Workbench. Un axe de symétrie est utilisé le long du tube et le tube d'entrée des gaz est raccourci afin de diminuer les temps de calculs. Le résultat est présenté dans la Figure 61.

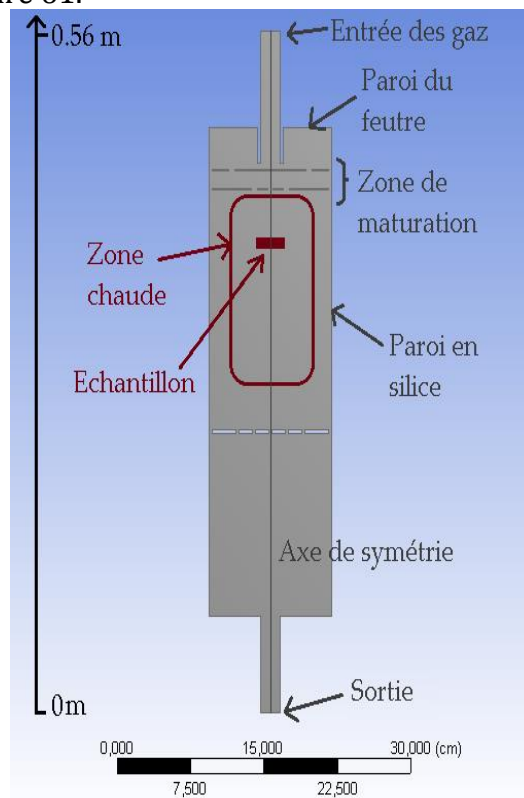


Figure 61 : Géométrie du four représentée sur Ansys Workbench

Pour le maillage, une méthode hybride a été utilisée. La grande majorité des mailles sont rectangulaires. En revanche, il est nécessaire de raffiner le maillage dans les zones telles que la zone de préchauffage, où des étranglements sont présents, et dans la zone "chaude" (ou zone utile) qui est la zone où l'échantillon est placé. Des mailles triangulaires permettent la transition entre les grandes mailles rectangulaires et les plus petites mailles. La Figure 62 présente le résultat obtenu sur la partie supérieure du

réacteur. Une géométrie axisymétrique est utilisée pour les calculs (axe de symétrie vertical traversant le centre du four). Le nombre de nœuds final n'est que de 45000, ce qui évite un temps de calcul trop long.

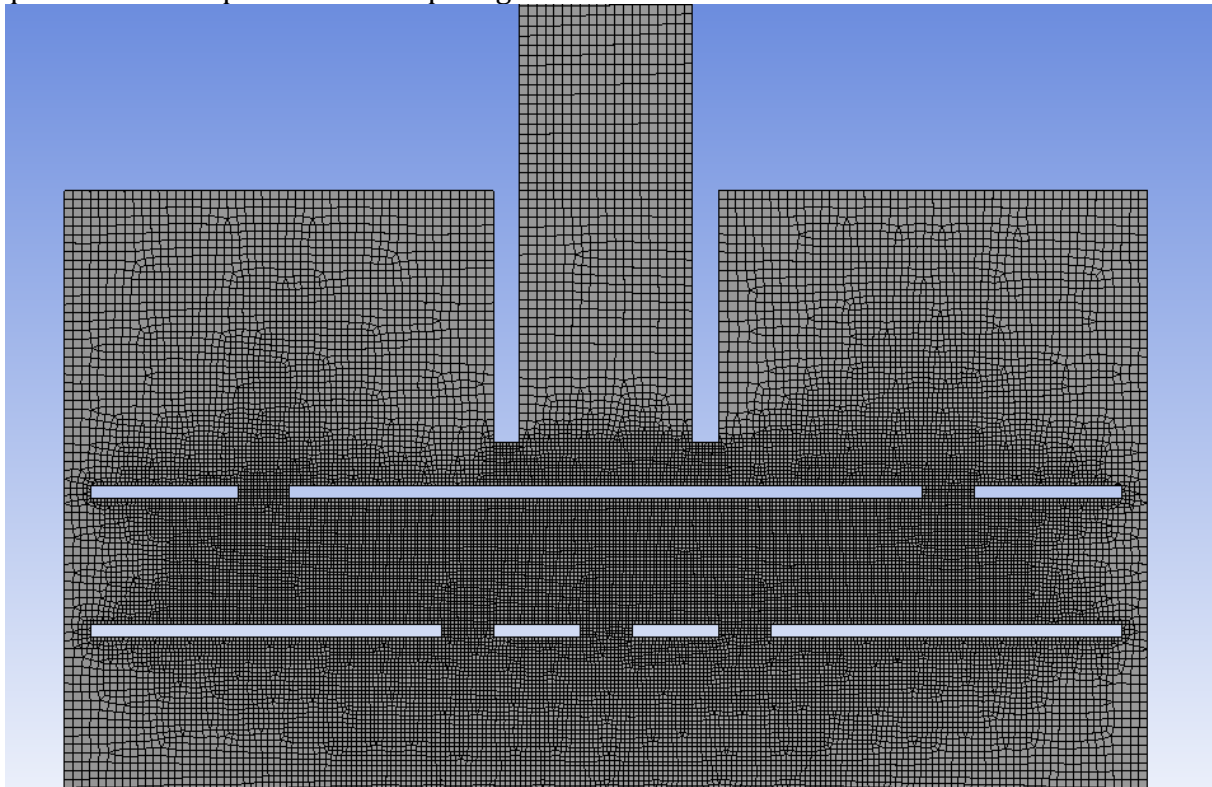


Figure 62 : Maillage de la partie supérieure du réacteur effectué sur Ansys Workbench

Les propriétés physico-chimiques des matériaux prises en compte sont indiquées dans le Tableau 12.

Tableau 12: Propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés dans la modélisation du réacteur.

	Graphite	Papyex®	Silice	Feutre
Masse volumique $\rho(\text{kg.m}^{-3})$	1600	800	2225	250
Conductivité thermique $\lambda(\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	42	10(normale) 70(plan)	2	0,3
Chaleur spécifique $C_p(\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	1630	750	1000	750
Emissivité (sans unité)	0,9	0,6	0,88	0,3

Lors de la mise en place de la modélisation au sein de Fluent, ces données ainsi que les épaisseurs de chaque pièces de la géométrie (un mur épais est modélisé par une arête à laquelle est assignée une épaisseur) sont utilisées. Elles sont résumées dans la Figure 63.

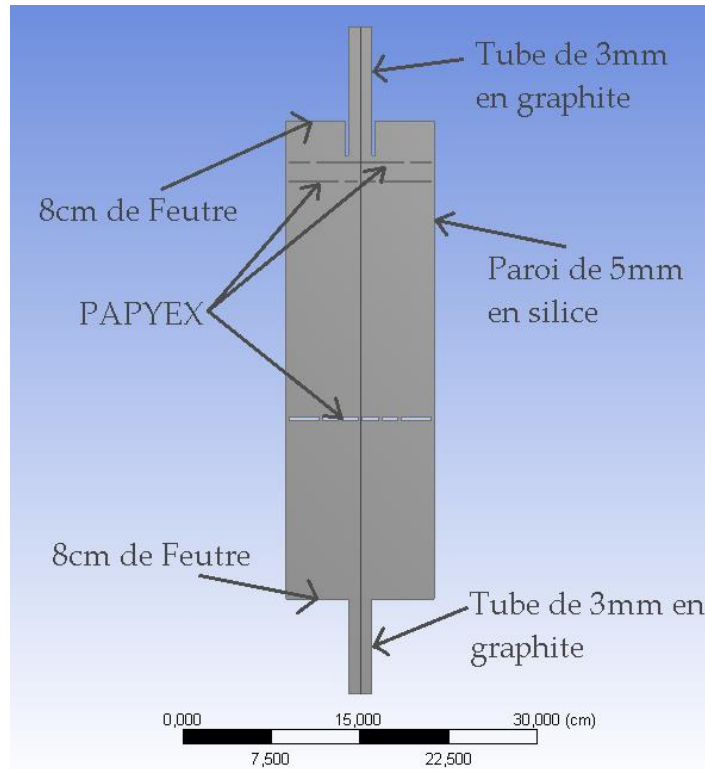


Figure 63 : Conditions aux limites matérielles.

Ainsi la modélisation du réacteur prend en compte les feutres isolants thermiques, la paroi du tube constituée de 5 mm de silice, les tubes en graphite d'entrée et de sortie ainsi que les plaques du porte-échantillons en papyex®

ii. *Modèle thermique*

Afin de mettre en place un modèle thermique pertinent, des profils thermiques ont tout d'abord été réalisés expérimentalement sous 1000 sccm de dihydrogène à 1020°C.

1. *Conditions aux limites thermiques*

En raison de la complexité géométrique du réacteur, une mesure de la température en tout point de celui-ci lors des profils thermiques expérimentaux est impossible. La Figure 64 résume les zones où les mesures des profils thermiques ont été effectuées. Les mesures obtenues dans chaque zone (entrée, zone utile et sortie) sont présentées en annexe. Pour obtenir une modélisation thermique en adéquation avec les profils expérimentaux, différentes conditions limites dans chacune des zones (1 à 4) ont été mises en place. Enfin, le modèle de rayonnement « surface to surface » est utilisé pour prendre en compte le rayonnement des parois. Ce modèle simple est suffisant dans le cas de cette étude car la majorité des gaz y sont peu sensibles.

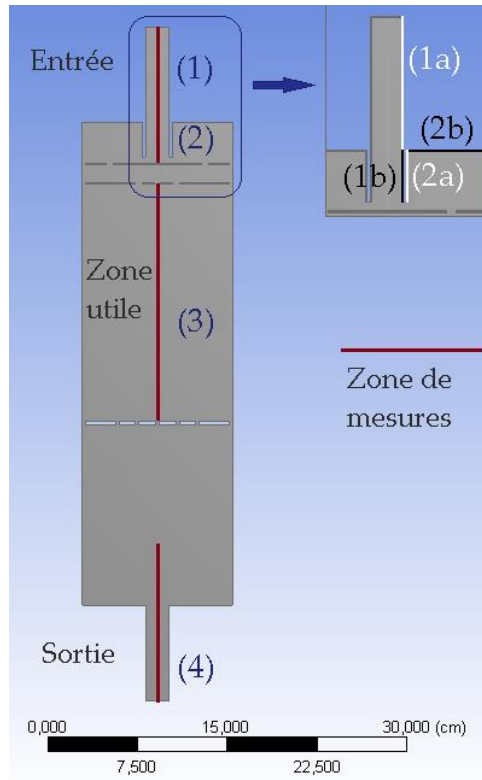


Figure 64 : Visualisation des zones de mesures thermiques.

Quatre parties ou zones composent le réacteur :

- Tube d'entrée (1) :

La partie du tube d'entrée qui n'est pas à l'intérieur du four (1a) est un mur adiabatique. Pour la partie située dans le four (1b), le profil expérimental (en annexe Figure 161) est utilisé pour mettre en place une UDF (User Defined Function) qui permet de déterminer la température en tout point du mur en fonction de sa position. Elle est déterminée par un ajustement de la courbe expérimentale par un polynôme d'ordre 4. L'équation obtenue est présentée ci-dessous, avec T la température obtenue en Kelvin et Y la position verticale sur le mur en mètres :

$$T = 4,26 \times 10^6 \times Y^4 - 9,0148 \times 10^6 \times Y^3 + 7,0977 \times Y^2 - 2,4687 \times 10^6 \times Y + 3,21469 \times 10^5$$

Par simplification, le gaz est injecté en entrée à 700 K dans le modèle. La comparaison des profils thermiques expérimental et numérique (mesurés et simulés) dans la zone d'entrée du réacteur est présentée dans la Figure 65.

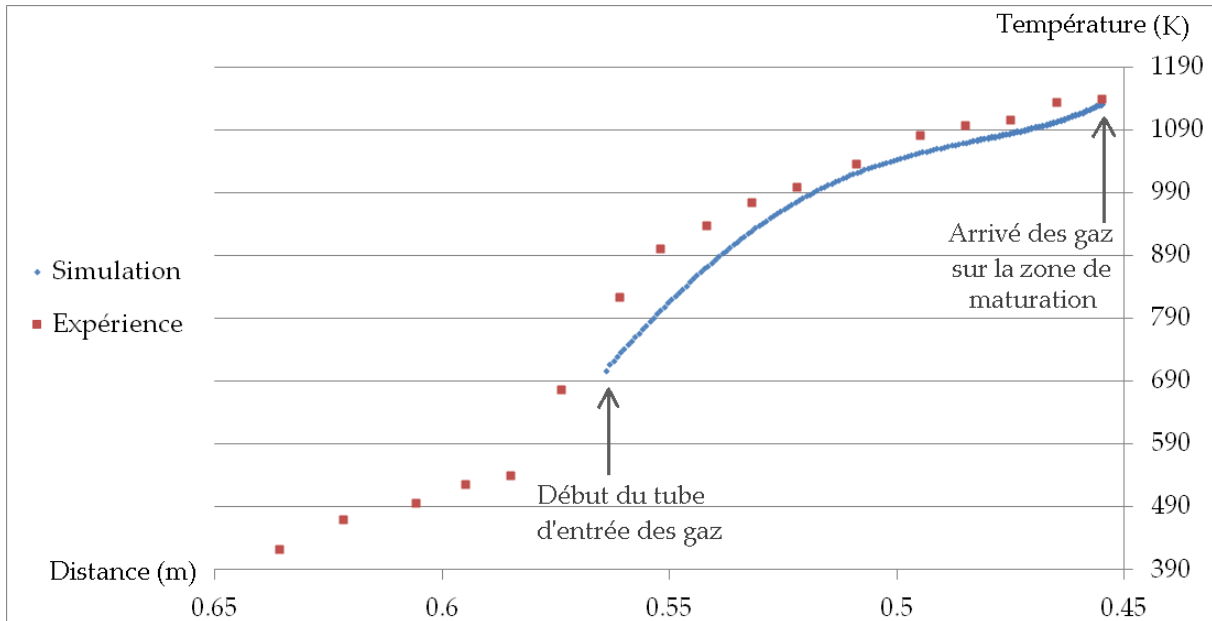


Figure 65 : Comparaison du profil thermique expérimental et du profil thermique modélisé dans la zone d'entrée du four (l'origine correspond à la sortie du four)

Il y a jusqu'à 90 K d'écart en entrée du tube entre le profil expérimental et le profil modélisé. Cet écart est réduit à moins de 10 K dès la moitié du tube. Cette différence est acceptable étant donné les erreurs expérimentales possibles sur la position du thermocouple et sur la mesure de la température (le thermocouple à cause du rayonnement au sein du four n'indique pas la température réelle des gaz).

– Zone précédant la zone de préchauffage (2) :

Les zones (1b) et (2a) du tube d'entrée sont séparées par 3 mm de graphite. La modélisation doit prendre en compte la conduction thermique à travers le graphite. L'UDF définie préalablement est donc appliquée derrière une épaisseur de 3 mm de graphite. Pour la paroi située sous le feutre (2b) (l'isolant thermique), une température externe de 300 K est appliquée ainsi que le calcul de la conduction à travers 8 cm de feutre. Cette condition est très proche de la condition de mur adiabatique.

– Zone utile (3) :

Une température externe correspondant à une température de consigne de 1020°C est appliquée à la paroi du four et ce derrière 5 mm de silice. Ainsi le four est chauffé par conduction thermique à travers la paroi. Le profil thermique expérimental et le profil thermique numérique sont comparés dans la Figure 66. Ceux-ci vont de la sortie de la zone de préchauffage (ou maturation) à la plaque centrale du réacteur. L'écart de température est de 22 K au maximum. Ce résultat est acceptable aux vues de l'incertitude sur les mesures liées à l'utilisation d'un thermocouple pour déterminer la température du gaz.

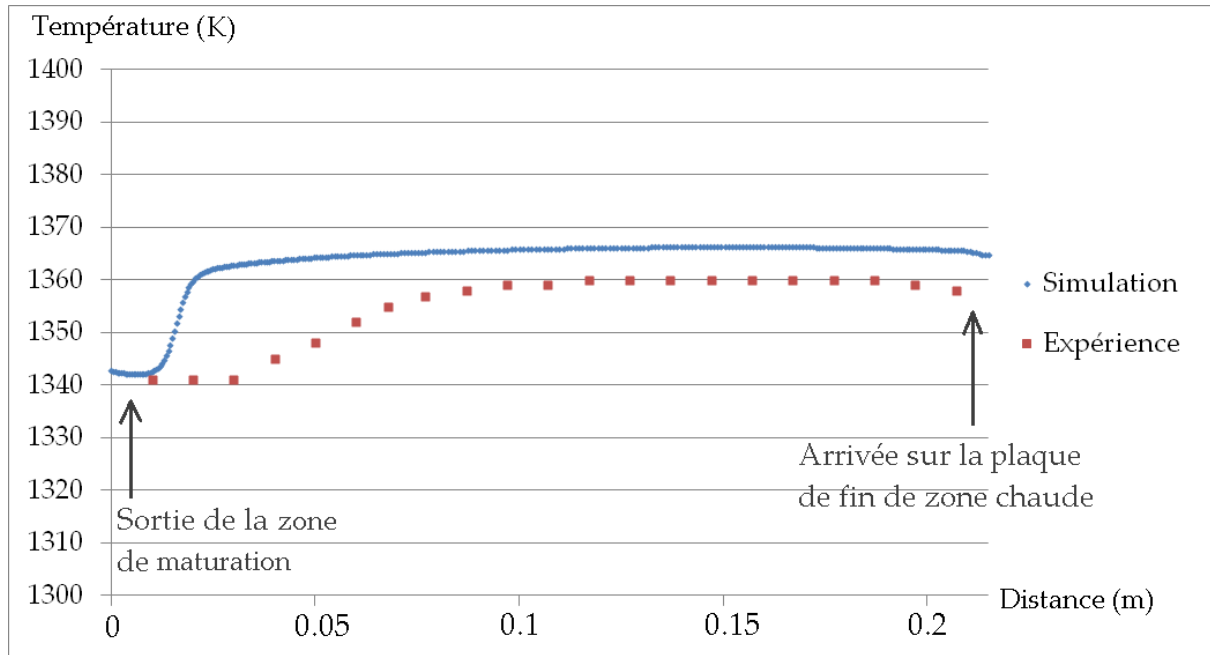


Figure 66 : Comparaison du profil thermique expérimental et numérique dans la zone utile du réacteur.

– Tube de sortie (4) :

Un refroidissement a lieu lors de la sortie des gaz du réacteur. La modélisation de ce refroidissement ne nécessite pas d'être précise car il n'influence pas les profils thermiques de la zone utile. De plus, nous ne nous intéressons qu'à la décomposition des réactifs en phase homogène (gazeuse) et non aux recombinaisons éventuelles en sortie de four. Une température de 660 K est donc appliquée aux parois du tube de sortie pour imposer un refroidissement.

Les caractéristiques utilisées pour réaliser le modèle thermique sont résumées dans la Figure 67.

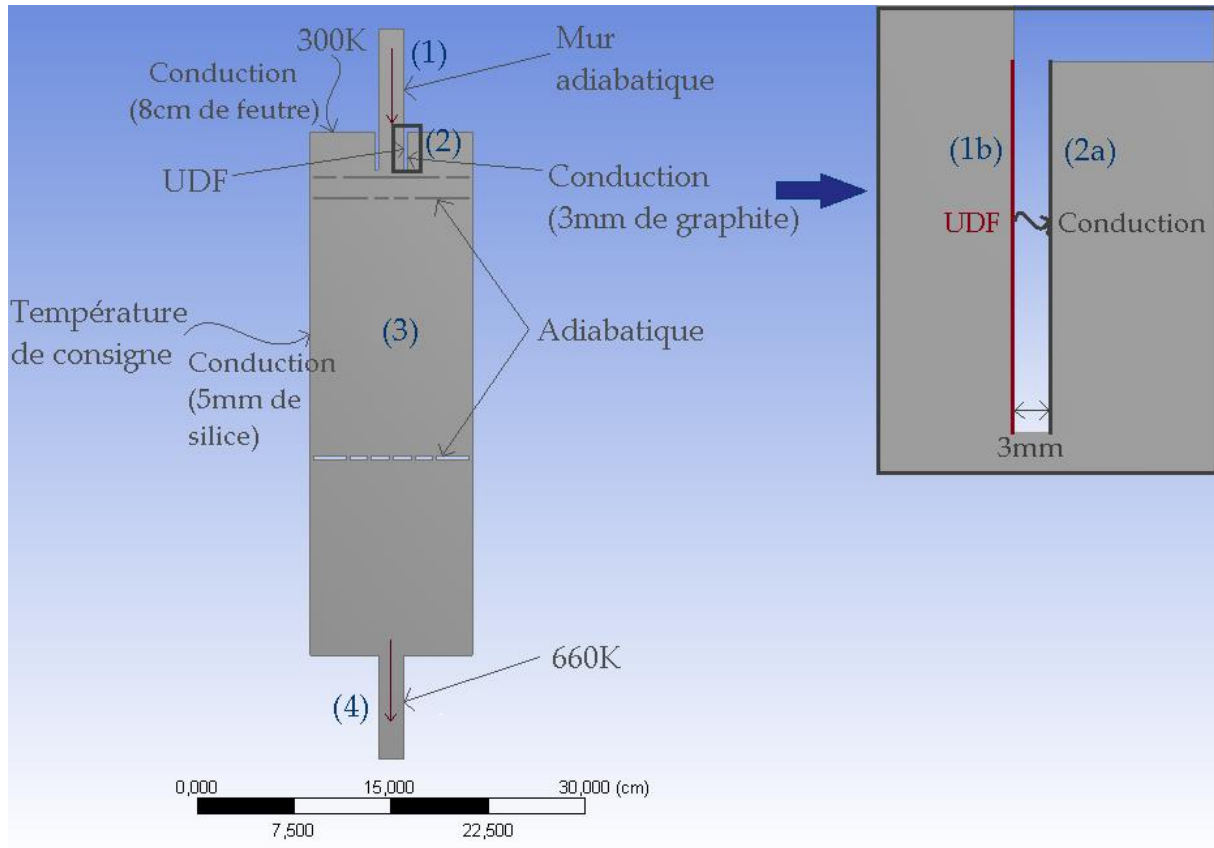


Figure 67 : Récapitulatif des conditions aux limites utilisées pour le modèle thermique.

2. Cartes thermiques et écoulements

La démarche sélectionnée pour limiter le temps de calcul est de débiter les simulations avec des conditions initiales thermiques et d'écoulement fixées. Pour cela, une simulation est effectuée avec seulement les équations d'énergie et d'écoulement activées. On considère l'écoulement de 1000 sccm de dihydrogène dans le four avec une température de consigne de 1020°C.

La carte thermique est observable dans la Figure 68. La température au sein du four augmente rapidement dès la sortie du tube d'entrée des gaz et est homogène au sein du four entre la zone de préchauffage et la plaque centrale du porte-échantillons.

Les lignes de courant, observables dans la Figure 68, ne présentent pas de turbulence, l'écoulement est laminaire. Ce résultat est prévisible par le calcul du nombre de Reynolds (ayant une valeur proche de 10, et très inférieur à 2000, dans notre cas) suivant l'équation présentée ci-dessous :

$$Re = \frac{\rho Lv}{\mu}$$

$$Re_{largeur} = \frac{0,1 * 0,2 * 0,015}{1,72 \cdot 10^{-5}} = 17,4$$

$$Re_{longueur} = \frac{0,1 * 0,12 * 0,015}{1,72 \cdot 10^{-5}} = 10,5$$

ρ masse volumique de H_2

v la vitesse de l'écoulement (déterminée connaissant le débit de H_2 et la section du four)

L une longueur caractéristique (pour le Re longueur il s'agit du diamètre tandis que pour le Re largeur il s'agit de la longueur de la zone chaude)

μ la viscosité de H_2

L'analyse adimensionnelle de l'écoulement et des transferts thermiques est complétée par le calcul du nombre de Prandtl, Pr .

$$Pr = \frac{\mu * Cp}{\text{conductivité thermique}}$$

$$Pr = \frac{1,72 \cdot 10^{-5} * 2000}{4,54 \cdot 10^{-2}} = 7,58 \cdot 10^{-1}$$

Ayant une valeur de 0,76 le nombre de Prandtl exprime la faible dépendance du gradient de température vis-à-vis de l'écoulement.

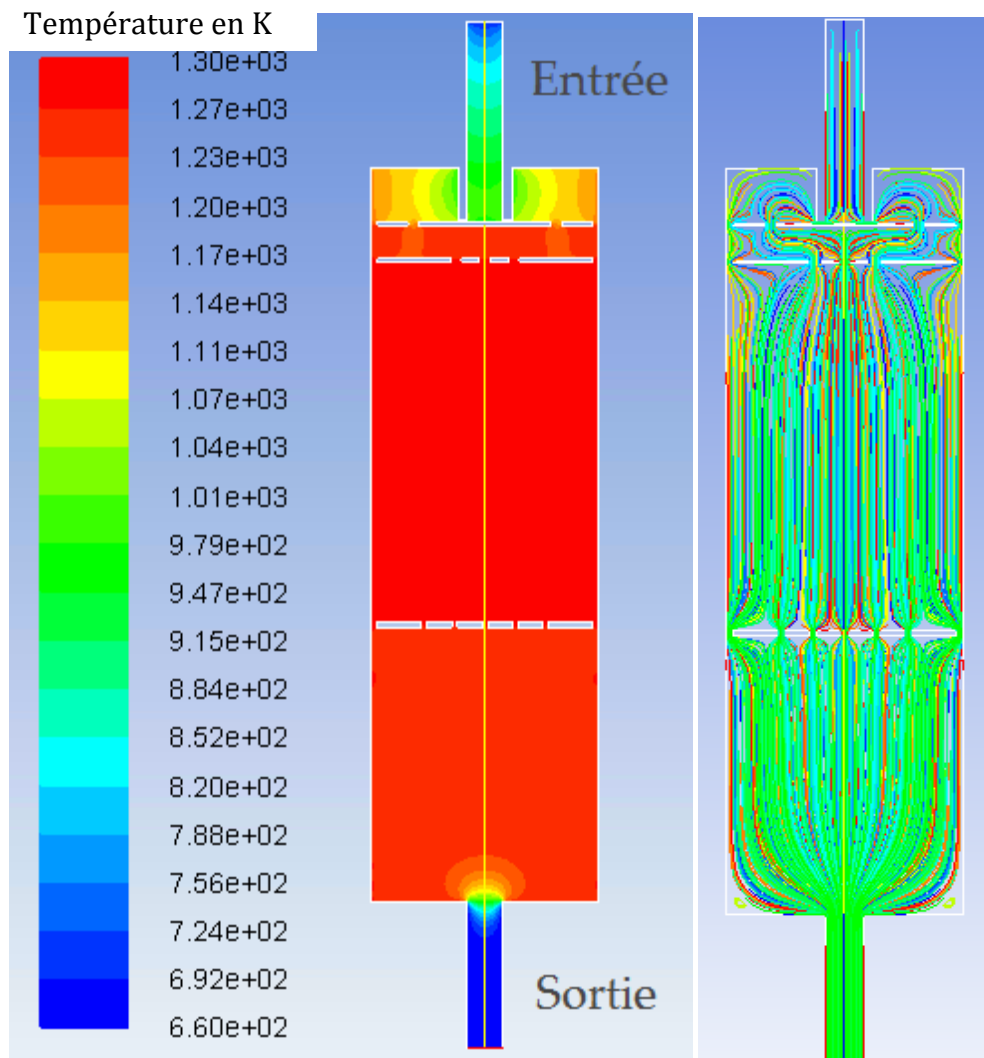


Figure 68 : Carte thermique et lignes de courant de l'écoulement dans le four CVD pour $Q(H_2) = 1000$ sccm, $P = 5$ kPa et $T = 1020^\circ C$.

A partir du calcul du modèle thermique, et de l'écoulement, convergé, il est alors possible d'intégrer les réactions chimiques à la modélisation du réacteur.

c. Modélisation des réactions chimiques de décomposition des précurseurs avec utilisation de CANTERA

La CVD ou CVI est un procédé qui se déroule hors équilibre. Il a été mis en évidence que les calculs thermodynamiques lors de l'étude de ces différents systèmes sont particulièrement sensibles à la précision et à la qualité de la base de données thermodynamiques [Choy 2003]. De ce fait, les bases de données utilisées ont été celles du NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) [Nist] pour les données thermodynamiques et les coefficients NASA ont été utilisés pour les données thermochimiques [Nasa].

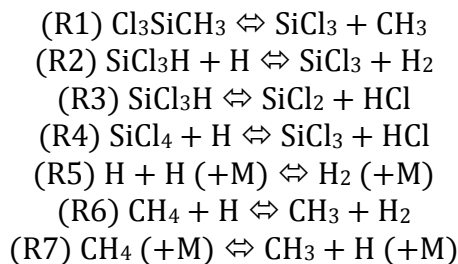
Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer un mécanisme de décomposition des précurseurs. Sans la capacité d'adapter au réacteur des appareils de mesures ou de détection des espèces formées, un mécanisme simple mais représentatif de l'évolution de la phase gazeuse est sélectionné dans la littérature pour la réalisation de l'étude.

Par la suite, afin de valider la modélisation sous Fluent, le module Python Cantera est utilisé et présenté dans le Chapitre II. Il permet l'étude de l'évolution du système d'un point de vue thermodynamique et thermocinétique en 0D. Il se fonde sur la minimisation des enthalpies libres de réactions.

i. *Décomposition du mélange MTS/H₂*

1. *Mécanisme et données thermocinétiques*

Le mécanisme sélectionné et simplifié est composé de 7 réactions chimiques. Elles sont présentées ci-dessous.



Les données cinétiques utilisées pour les simulations sont les valeurs du coefficient pré-exponentiel A , de l'énergie d'activation E_a et du coefficient de la température b du formalisme d'Arrhenius. k correspond à la constante de la vitesse de réaction sous la forme :

$$k = AT^{\alpha}e^{-E_a/RT}$$

Ces valeurs sont, d'après la publication de De Jong [De Jong 1995], indépendantes de la pression sauf pour la réaction unimoléculaire (R1) et par les réactions avec un troisième corps (R5) et (R7) qui sont normalement hautement dépendantes de la pression. Un croisement des données avec la publication d'Osterheld et Allendorf [Osterheld 1993] a donc été effectué pour confirmer la base de données de De Jong et permettre l'utilisation des données cinétiques dans le "fall-off", zone entre les hautes et les basses pressions où le calcul des cinétiques de réaction est complexe, de 1 à 5 kPa. Les réactions définies sont des équilibres et sont donc considérées dans le sens direct et dans le sens indirect. La publication ne présentant que les données des réactions dans le sens direct, les données du mécanisme dans le sens indirect doivent être déterminées.

Les enthalpies et les entropies standard de formation ($\Delta_f H_{298}^\circ$ et $\Delta_f S_{298}^\circ$) de chaque espèce à 298K (disponibles dans la base de données NIST [Nist]) sont utilisées pour calculer les enthalpies et les entropies standards de réaction à 298K ($\Delta_r H_{298}^\circ$ et $\Delta_r S_{298}^\circ$), équations E1 et E2. Le même calcul est effectué pour la capacité calorifique de réaction ($\Delta_r Cp$) à partir des capacités calorifiques de chaque espèce (Cp), équation E3. Les Cp sont supposés constants en fonction de la température. Grâce aux capacités calorifiques de réaction, $\Delta_r Cp$, les enthalpies et entropies standards de réaction sont calculées à une température donnée, équation E4 et E5. Ces dernières permettent le calcul de l'énergie libre de réaction $\Delta_r G$, équation E6. La constante d'équilibre K est calculée à partir de cette énergie libre, équation E7. Comme les valeurs des paramètres de la loi d'Arrhenius pour le sens direct sont connues, il est possible de calculer la constante cinétique pour le sens direct k_{direct} et de retrouver la constante du sens indirect $k_{indirect}$ avec la constante d'équilibre, équation E8. Le raisonnement est synthétisé sur le schéma suivant

$$\begin{aligned}
 (\Delta_f H_{298}^\circ, \Delta_f S_{298}^\circ, Cp) &\xrightarrow{\text{E1}} \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H_{298}^\circ = \sum \pm \Delta_f H_{298}^\circ \\ \Delta_r S_{298}^\circ = \sum \pm \Delta_f S_{298}^\circ \end{array} \right. \quad (- \text{ pour les réactifs, } + \text{ pour les produits}) \\
 &\xrightarrow{\text{E2}} \\
 &\xrightarrow{\text{E3}} \Delta_r Cp = \sum \pm Cp \\
 \\
 (\Delta_r H_{298}^\circ, \Delta_r S_{298}^\circ, \Delta_r Cp) &\xrightarrow{\text{E4}} \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r Cp(T - 298) \\ \Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r Cp(\ln T - \ln 298) \end{array} \right. \\
 &\xrightarrow{\text{E5}} \\
 (\Delta_r H_T^\circ, \Delta_r S_T^\circ) &\longrightarrow \Delta_r G = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ \quad \text{E6} \\
 K = e^{-\Delta_r G/RT} \quad \&\quad k_{direct} = AT^\beta e^{-Ea/RT} \longrightarrow k_{indirect} = k_{direct}/K \quad \text{E7}
 \end{aligned}$$

Une régression des moindres carrés partiels est faite sur les $k_{indirect}$ selon une loi d'Arrhenius du type $k = AT^\beta e^{-Ea/RT}$ à plusieurs températures pour déterminer les valeurs de A, Ea et β nécessaires à la prise en compte du mécanisme sous Fluent. Les données cinétiques pour le mécanisme de décomposition du MTS sont observables dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Données cinétiques correspondantes aux réactions directes et indirectes du mécanisme sélectionné.

	A	β	Ea (J/kmol)	A	β	Ea (J/kmol)
R1	7,60 E+14	0	2,90 E+08	6,19 E+08	2,22	-1,76 E+06
R2	2,47 E+12	0	1,06 E+07	2,62 E+10	1,16	1,16 E+08
R3	2,60 E+11	0	1,97 E+08	4,95 E+05	2,39	-4,57 E+07
R4	1,50 E+12	0	1,42 E+07	2,84 E+08	1,54	4,91 E+07
R5	2,95 E+18	-1	0	5,64 E+19	-0,69	4,34 E+08
R6	1,26 E+14	0	4,98 E+07	9,49 E+11	0,56	4,00 E+07
R7	1,41 E+17	0	3,70 E+08	5,57 E+13	0,25	-7,34 E+07

Dans un premier temps, pour étudier le mécanisme choisi, une simulation sur le module Python Cantera est effectuée.

2. Résultats des modélisations thermodynamiques et thermocinétiques du module Cantera.

Deux calculs sont effectués avec le module Cantera sous Python. Le premier est un calcul thermodynamique qui permet à pression fixée de déterminer la composition du système à l'équilibre en fonction de la température, sans prendre en compte les cinétiques de réactions. Ce calcul ne nécessite donc que les données thermodynamiques des espèces du système sous forme polynômiale. Cette simulation permet de mieux comprendre ce à quoi il faut s'attendre en termes de composition des gaz dans le milieu selon la température. Le deuxième calcul est un calcul à pression et température fixées, en fonction du temps, et nécessite aussi les données cinétiques du sens direct, en plus des données thermodynamiques. Les données thermodynamiques sont utilisées par le module Cantera pendant le calcul d'une manière similaire au raisonnement décrit plus haut pour le calcul des données du sens indirect. Cette simulation permet de connaître la composition des gaz dans le milieu en fonction du temps à une température fixée.

Si les temps de passage des gaz dans notre four à chaque palier de température sont connus, il est possible de savoir quelle sera la composition du milieu à chaque endroit du four. Cela permet de vérifier la viabilité du calcul sous Fluent. Dans notre cas, les temps de passage ne sont pas précisément connus à cause de la zone de préchauffage, mais le temps de passage des gaz à travers tout le four (tube d'entrée à tube de sortie) est calculé et vaut environ 5 s, selon le chemin du gaz dans le four. Le temps de passage des gaz en zone chaude vaut, lui, 3,1 s.

Le résultat suivant est obtenu pour le calcul purement thermodynamique (la composition des gaz en entrée est la même que celle décrite dans le chapitre 1). La Figure 69 permet d'observer le résultat obtenu, elle donne la fraction molaire de chaque espèce obtenue en fonction de la température d'équilibre.

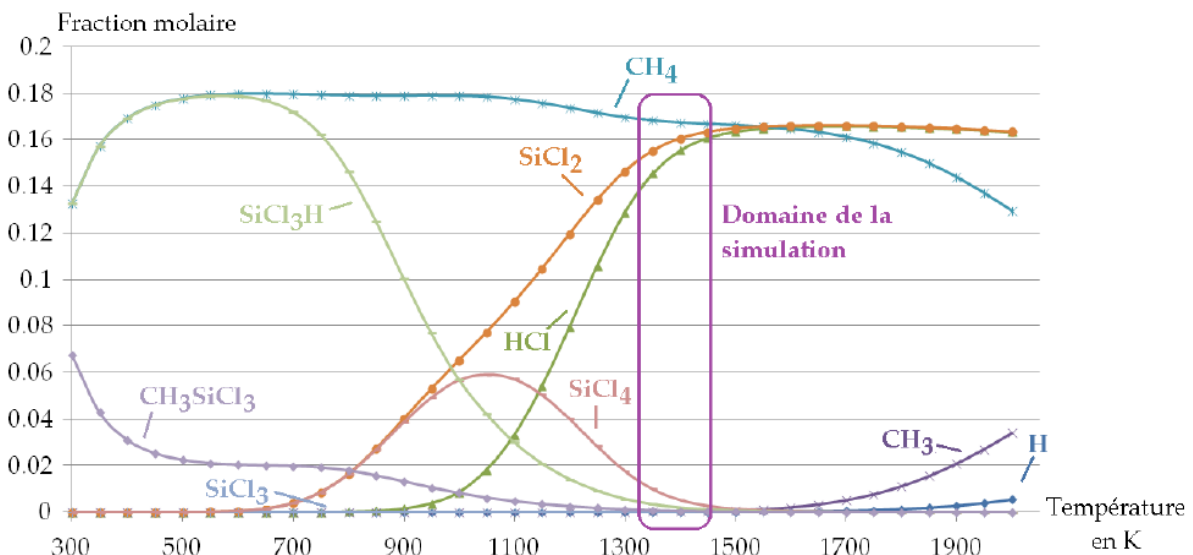


Figure 69 : fraction molaire du mélange gazeux à l'équilibre en fonction de la température (en K)

La thermodynamique prévoit ainsi une présence majoritaire des trios d'espèces SiCl_2 , CH_4 et HCl dans des quantités avoisinant 0,16 en fraction molaire (et aussi de H_2 , le gaz vecteur, à hauteur de 0,5 en fraction molaire). Il y a aussi présence de SiCl_4 et SiCl_3H . Le résultat du calcul cinétique est nécessaire pour connaître la composition du mélange à pression et température fixées en fonction du temps. Le temps nécessaire au mélange pour atteindre l'équilibre thermodynamique pourra ainsi être estimé, et être comparé

avec les temps de passage calculés des gaz dans le four. Le résultat de ce calcul à 1370 K (température de la zone chaude du four étudié) avec mise en évidence de l'équilibre est donné à la Figure 70.

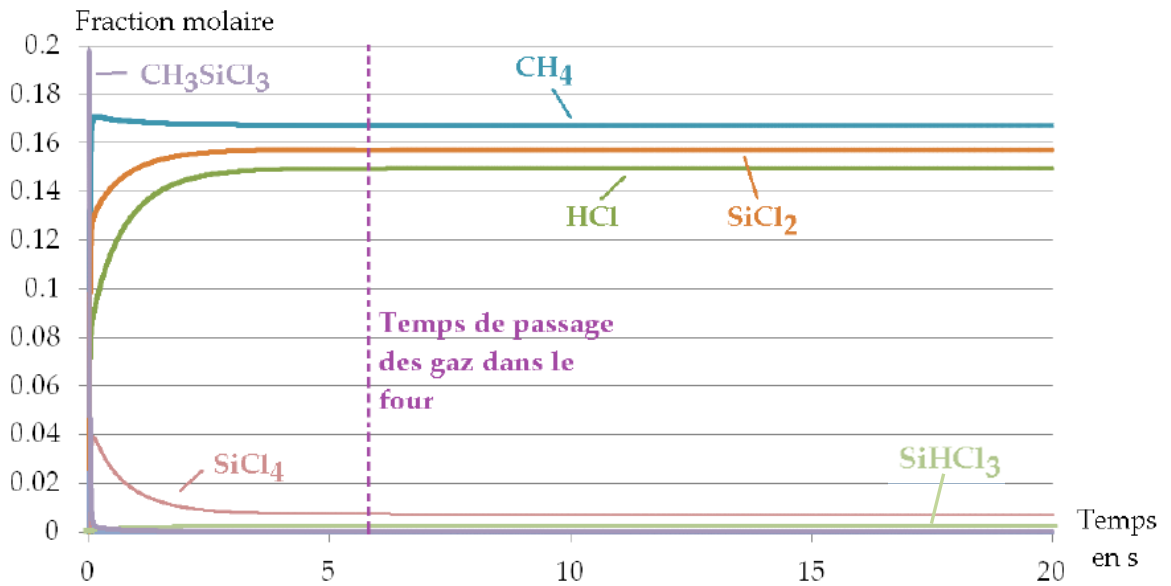


Figure 70 : Evolution de la fraction molaire des différentes espèces en fonction de la durée du temps de passage dans la zone chaude.

L'équilibre thermocinétique est bien atteint en moins de 5 s, ce qui est conforme au temps de passage des gaz dans la zone réactive (environ 5 s). Même si le gaz ne passe que 3,1 s à la température de 1370 K, l'équilibre dans le four peut être considéré atteint car les réactions chimiques commencent à avoir lieu bien avant 1370 K. Les fractions molaires des espèces sont mieux observables sur la Figure 71 qui présente l'évolution des fractions molaires des différentes espèces en fonction du temps à 1370 K pour les temps courts.

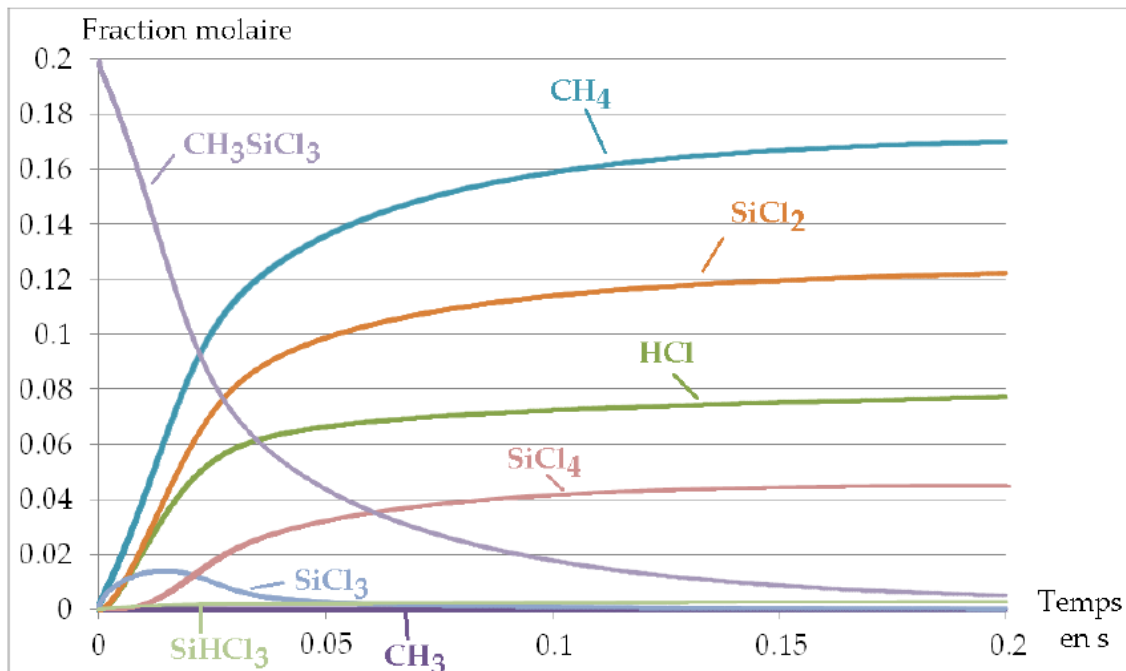


Figure 71 : Résultat du calcul thermocinétique sous Cantera pour le mélange MTS/H₂ à 5kPa. Et 1370K.

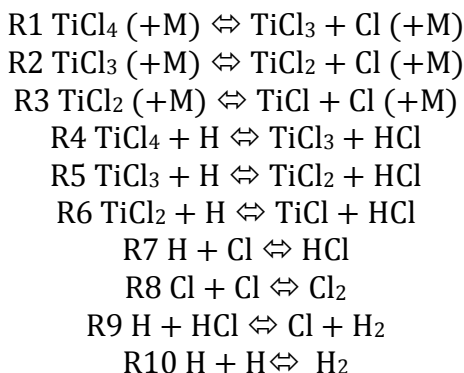
Grâce à ce graphique, il est possible de déterminer quelles espèces seront présentes en début de four, notamment avant la zone de préchauffage. Les espèces SiCl_3 , et SiCl_4 seront considérées comme des espèces intermédiaires lors du calcul Fluent. Ces informations permettront de savoir que le calcul est fiable si la composition du mélange réactionnel à l'équilibre est identique.

ii. *Décomposition du mélange TiCl_4/H_2*

1. *Mécanisme et données thermocinétiques*

De même que pour le système MTS/H_2 , il est nécessaire dans un premier temps d'effectuer une étude thermodynamique et cinétique. A la différence du système MTS/H_2 , le système $\text{Hf}/\text{Cl}/\text{H}$ n'a été que très peu étudié. Le manque de données à son sujet nous amène à approcher notre cas par l'étude du système $\text{Ti}/\text{Cl}/\text{H}$ plus connu et que nous avons supposé transposable au cas $\text{Hf}/\text{Cl}/\text{H}$. Cette hypothèse se justifie par les similitudes physico-chimiques entre les deux métaux du même groupe titane et hafnium. Tout comme dans l'étude menée pour le MTS , il est nécessaire d'étudier le mécanisme de décomposition de TiCl_4 . Les travaux suivants utilisent comme référence la publication de Teyssandier et Allendorf [**Teyssandier 1998**]. Dans un premier temps, le but est de retrouver avec Cantera les conclusions de ces derniers, à savoir le graphique de la thermodynamique et les graphiques des cinétiques à haute et basse pression observables dans la publication. Cela permettra la validation de l'utilisation dans Cantera des données cinétiques issues de la publication. Dans un second temps, l'utilisation de ces données permettra un calcul des données cinétiques dans le cadre de notre étude, à savoir sous une pression de 5 kPa. Le mécanisme initialement proposé par Teyssandier et Allendorf [**Teyssandier 1998**] doit aussi être simplifié afin de pouvoir être utilisé sous Fluent.

Le mécanisme complet est le suivant :



La base de données utilisée est la base de données NASA [**Nasa**]. Elle est légèrement différente de celle utilisée par Teyssandier et Allendorf pour leurs calculs, mais la différence est minime et n'influence pas sur le résultat (constantes cinétiques du même ordre de grandeur). L'objectif initial étant de retrouver les résultats de la publication, les mêmes paramètres que ceux de l'étude sont utilisés, à savoir des fractions molaires respectives de TiCl_4 et H_2 égales à 0,1 et 0,9.

2. *Modélisations thermodynamiques et thermocinétiques du module Cantera.*

La Figure 72 montre le résultat du calcul thermodynamique sur Cantera avec toutes les réactions (R1 à R10).

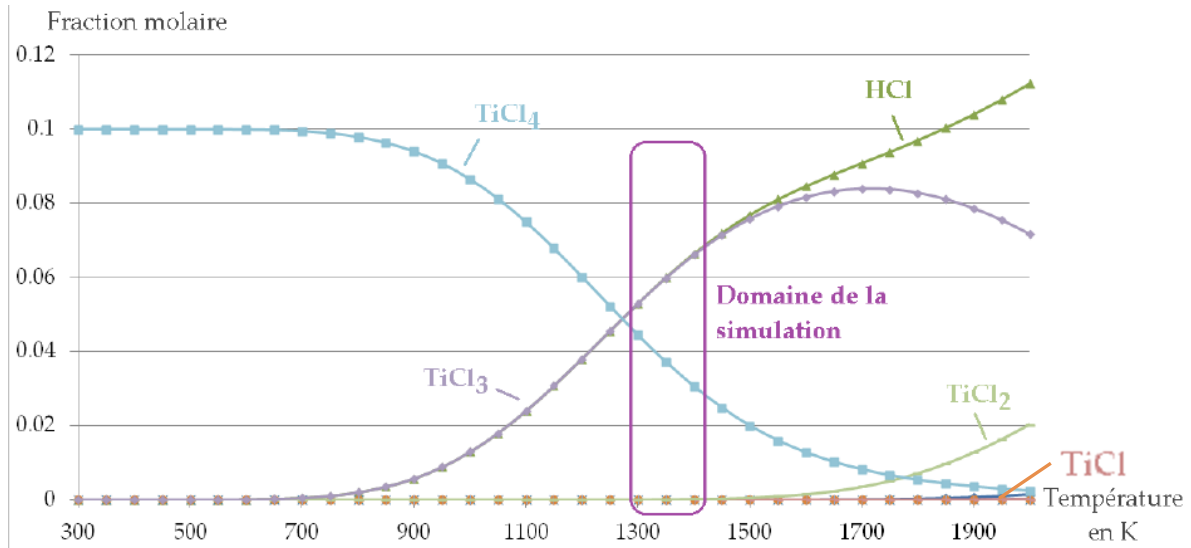


Figure 72 : Résultat de la simulation thermodynamique sur Cantera à 5 kPa pour une fraction molaire en TiCl_4 de 0,1 et une fraction molaire en H_2 de 0,9.

D'après cette étude thermodynamique, l'espèce majoritaire présente en zone chaude et susceptible d'être précurseur d'un dépôt serait TiCl_3 . Les espèces TiCl et TiCl_2 ne sont formées qu'à des températures supérieures à 1500 K, températures qui ne seront jamais atteintes dans le four étudié (température maximum de 1373 K). Pour les calculs cinétiques, les données utilisées sont celles de la publication [Teyssandier 1998]. Pour les réactions (R7) à (R10), les coefficients pré-exponentiels A , les coefficients en température b et les énergies d'activation E_a , du formalisme d'Arrhenius $k = AT^b e^{-E_a/RT}$ pour les constantes cinétiques dans le sens direct et indirect sont données. Pour les réactions (R1) à (R6) seules les données du sens direct sont référencées. Par conséquent, il faut appliquer le même raisonnement que dans le paragraphe IV c. i. 1. pour le calcul des données du sens inverse des réactions. De plus, pour les réactions (R1) à (R3), un formalisme particulier est adopté, le formalisme de Troe, au format particulier SRI. Ce formalisme met à disposition trois paramètres qui permettent le calcul des constantes cinétiques de réactions unimoléculaires (dans le sens direct) à partir de la pression, de la constante cinétique à très haute pression et de la constante cinétique bimoléculaire (constante de vitesse prenant en compte les collisions avec d'autres molécules). Une fois la constante unimoléculaire calculée, il est possible, de la même manière que dans le paragraphe IV c. i. 1, d'accéder aux données cinétiques du sens indirect de réaction. Les données du format Troe-SRI issues de la publication [Teyssandier 1998] sont utilisables dans le calcul Cantera, ce qui permet l'utilisation d'un seul fichier de données cinétiques pour les calculs haute et basse pression (respectivement 101 kPa et 0,133 kPa, soit 760 Torr et 1 Torr) et par la suite à 5 kPa. Comme pour le MTS, les données cinétiques des sens directs des réactions sont ajoutées aux données thermodynamiques pour le calcul cinétique Cantera (avec aussi les données du format de Troe-SRI). Dans un premier temps, la température choisie pour le calcul est 1500 K (température de la publication). Les résultats du calcul à 101 kPa (haute pression) et 1500 K sont observables sur la Figure 73 :

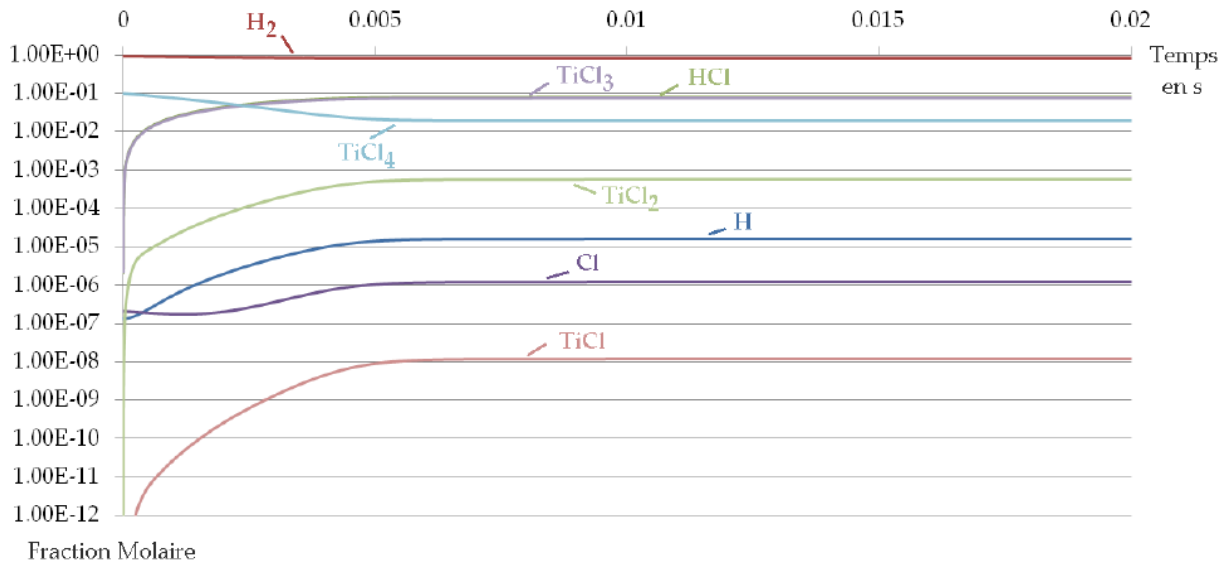


Figure 73 : Résultat du calcul thermocinétique Cantera à 1500K et 101kPa pour une fraction molaire en TiCl₄ et en H₂ respectivement de 0,1 et 0,9.

Ce résultat est similaire aux résultats de la publication de Teyssandier et Allendorf [Teyssandier 1998], que ce soit en terme de composition une fois l'équilibre atteint ou en terme de décomposition des espèces en fonction du temps. Cependant il n'en est pas de même pour le calcul à 0,133 kPa (basse pression) dont le résultat est présenté Figure 74 :

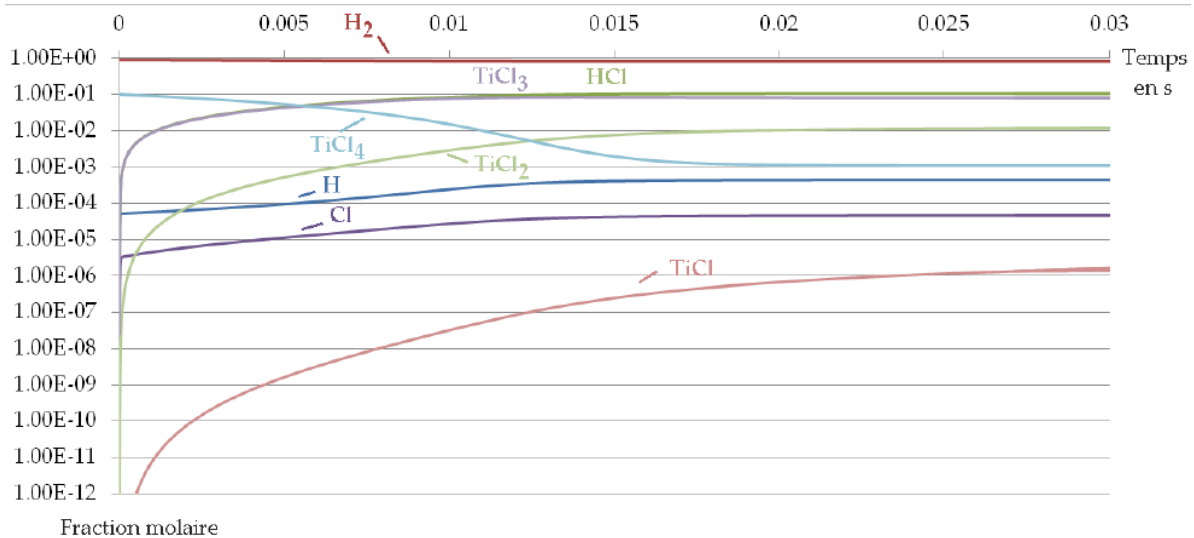


Figure 74 : Résultat du calcul thermocinétique sous Cantera à 1500K et 0,133kPa pour une fraction molaire en TiCl₄ et en H₂ respectivement de 0,1 et 0,9.

La composition du milieu à l'équilibre correspond bien avec celle décrite dans la publication [Teyssandier 1998]. En revanche, il est ici atteint pour une durée 100 fois plus faible (0,03 au lieu de 3 s). La Figure 75 suivante montre le taux de formation de TiCl₃ au cours du temps selon la réaction considérée.

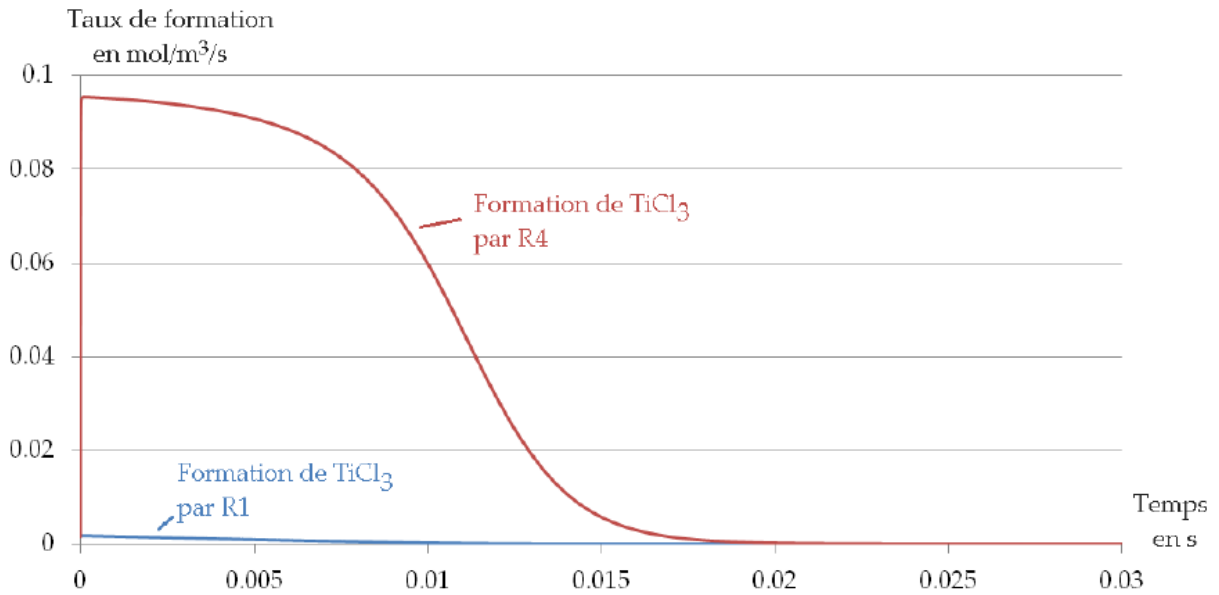


Figure 75 : Présentation du taux de formation de $TiCl_3$ au cours du temps en fonction de la réaction considérée R1 ou R4.

Le résultat de la Figure 74 est expliqué par une participation beaucoup trop importante de la réaction 4 dans le calcul (réduction du $TiCl_4$ par l'hydrogène). Les réactions R1 et R4 devraient participer de manière égale à la création de $TiCl_3$. Une définition manuelle des données cinétiques pour le sens inverse des réactions (découplé du sens direct) ne change pas ce résultat. Dans le cas d'une définition manuelle des données cinétiques Cantera ne se charge plus du calcul les valeurs sont celles obtenues lors du calcul présenté dans le paragraphe IV C. i. 1. et utilisées pour le système Ti-Cl-H dans le paragraphe Iv c. ii. 2.

Le problème vient soit des données de la publication, soit de l'implémentation des données dans le calcul. Pour confirmer que le problème est bien lié à la réaction 4, on peut s'intéresser à ce que donne le calcul en retirant le groupe de réactions R4 R5 et R6 qui correspond aux réductions des espèces $TiCl_x$ en $TiCl_{x-1}$ par l'hydrogène :

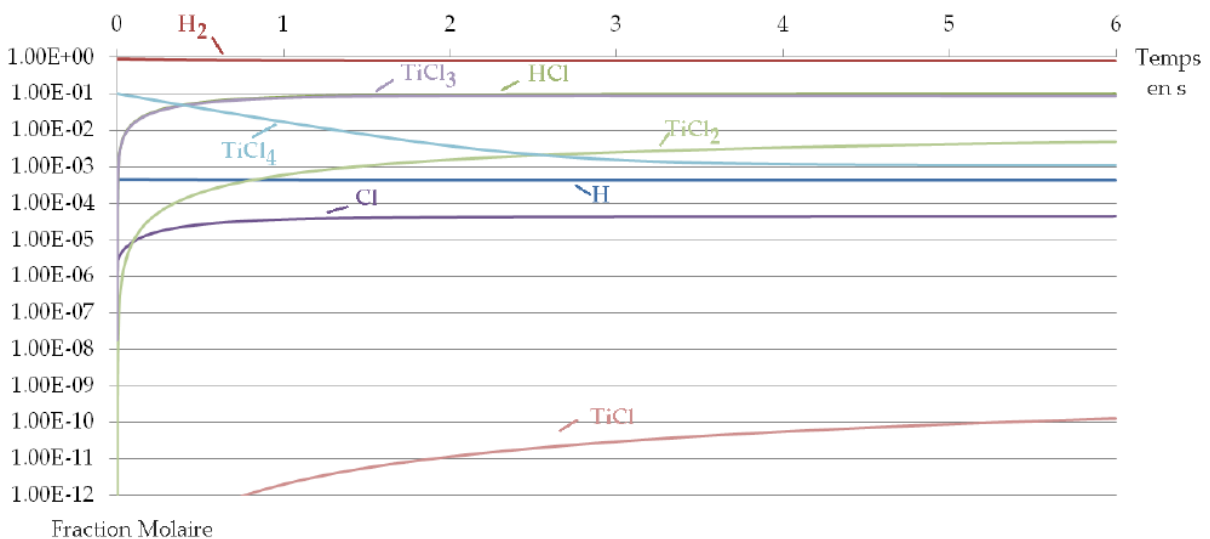


Figure 76 : Résultat du calcul cinétique Cantera à 1500K et 0,133kPa sans les réactions R4 R5 et R6.

La décomposition est cette fois beaucoup plus lente. L'équilibre est atteint pour environ 6 s, contre 3 s sur la publication de Teyssandier et Allendorf [Teyssandier 1998]. Si les réactions R4 R5 et R6 participaient de la même manière que les réactions R1 R2 et R3, il faudrait deux fois moins de temps pour atteindre l'équilibre, soit environ 3 s, comme le prévoit la publication [Teyssandier 1998]. Les données cinétiques ne peuvent a priori pas être utilisées si l'équilibre est atteint trop rapidement. En effet le temps de passage des gaz en zone chaude avoisine 3 s, ce qui correspond au temps d'atteinte de l'équilibre à très basse pression. Si le mélange venait à se comporter de la même manière à notre pression opératoire (5 kPa), l'équilibre serait trop vite atteint dans la simulation. En revanche un calcul cinétique à 5 kPa sans prendre en compte les réactions R4 R5 et R6 donne le résultat présenté par la Figure 77.

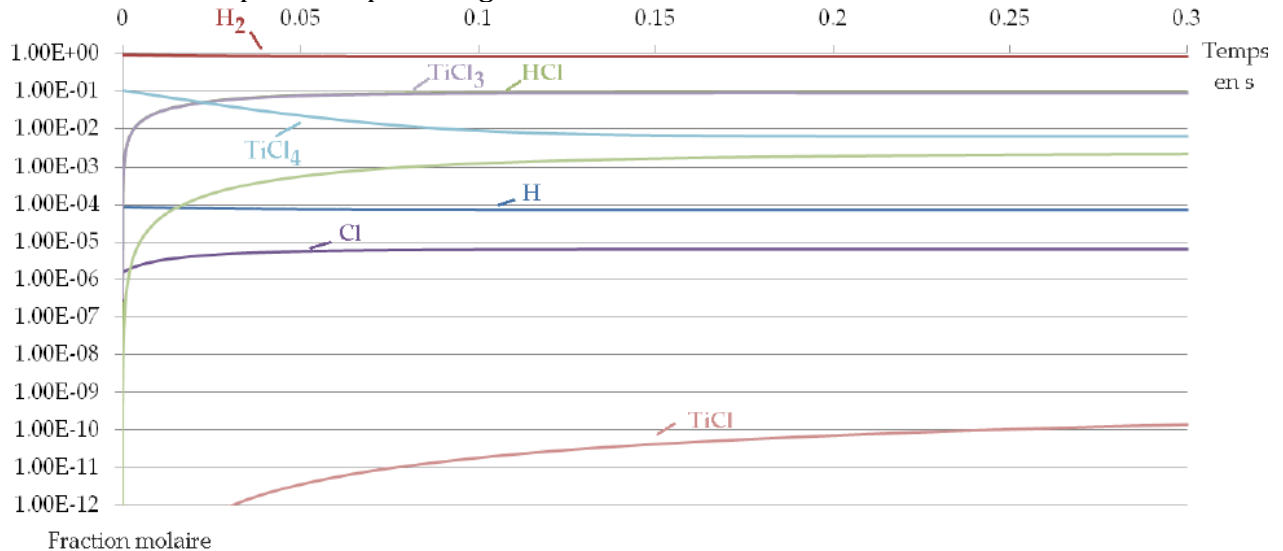


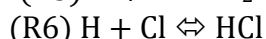
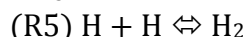
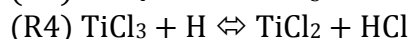
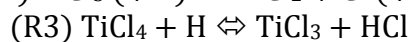
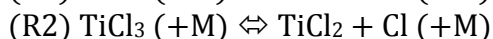
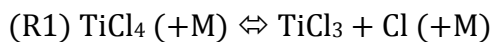
Figure 77 : Résultat du calcul cinétique Cantera à 1500 K et 5 kPa pour une fraction molaire en TiCl_4 et en H_2 respectivement de 0,1 et 0,9, sans les réactions R4 R5 et R6.

L'équilibre est atteint au bout de 0,3 s, ce qui est inférieur au temps de passage des gaz dans le four ou dans la zone chaude. En raisonnant de la même manière que pour le calcul basse pression, le temps pour atteindre l'équilibre peut donc être estimé inférieur à celui du calcul sans les réactions R4 R5 et R6. Ces calculs étant effectués à 1500 K, il faut vérifier si les résultats (Figure 77) sont similaires à 1300 K pour la composition utilisée dans le four. Les constantes cinétiques à 5 kPa pour les sens directs sont calculées avec le formalisme de Troe- SRI détaillé dans la publication [Teyssandier 1998]. Les constantes pour les sens inverses des réactions sont aussi calculées d'après le raisonnement déjà exposé pour le système MTS/ H_2 car elles serviront pour la simulation Fluent. Les données cinétiques sont récupérées depuis une régression linéaire des moindres carrés partiels selon la loi d'Arrhenius $k = AT^{b_e}e^{-E_a/RT}$ à différentes températures. Cette étude est réalisée de la même manière que celle de la thèse de Drieux [Drieux 2013]. Les calculs à 1300 K sont observables en Annexe (Figure 164 et Figure 165). Pour le calcul avec le mécanisme complet, l'équilibre est atteint pour environ 1 s contre 1,5 s sans les réactions R4 R5 et R6. Ces valeurs restent en dessous du temps de passage des gaz en zone chaude (égal à 3 s). Le temps de passage des gaz dans le four et la zone chaude n'étant donc pas un facteur limitant, les données cinétiques sont utilisées dans le calcul Fluent.

L'implémentation complète du mécanisme dans Fluent ralentirait énormément les calculs. Il est donc nécessaire de réduire le mécanisme. Comme observé sur tous les graphiques précédents, l'espèce Cl_2 est très peu présente (fraction molaire de 10^{-12} ou

moins). Il en est de même pour l'espèce TiCl , qui n'est quasiment pas créée. Les simulations, sans prendre en compte les réactions faisant participer ces espèces, ne montrent quasiment aucune différence (annexe, Figure 166 et Figure 167). Les écarts vont jusqu'à 10^{-4} en fraction molaire pour les espèces et une évolution légèrement différente des concentrations en H et Cl (en quantités très faibles de l'ordre 10^{-6} en fraction molaire).

Le mécanisme final implémenté dans la simulation sous Fluent est donc le suivant :



iii. *Modélisation Fluent*

1. *Décomposition de MTS/H₂*

La mise en place du mécanisme chimique sous Fluent comprend la prise en compte des différentes propriétés des espèces gazeuses du milieu. Les polynômes thermodynamiques introduits pour le calcul Cantera sont rentrés dans le logiciel et permettent le calcul des capacités calorifiques thermiques, des enthalpies standards et des entropies standards. Des valeurs moyennes pour les entropies et les enthalpies sont donc utilisées. Le résultat est exactement le même que pour des calculs à partir des polynômes thermodynamiques. Ce raisonnement n'est pas appliqué pour les capacités calorifiques étant donné le fait que leurs variations en fonction de la température ne sont pas négligeables.

Pour ce qui est de la conductivité thermique et de la viscosité des gaz, des valeurs moyennes constantes pour tout le milieu seront utilisées. Pour la prise en compte de la densité, une loi de gaz idéal est utilisée. Cette vision simplifiée est acceptable car l'écoulement et le profil thermique sont fixés pour le calcul de la chimie. Aucune différence notable n'a été observée avec un calcul plus compliqué utilisant des conditions plus complexes. Le calcul étant instationnaire, la convergence complète nécessite un temps de calcul 5 à 10 fois supérieur au temps de passage des gaz dans le four. Dans notre cas ce temps est donc d'environ 50 s numériques. Un calcul prend alors, en temps réel, plusieurs jours à être effectué. La Figure 78 représente les résultats en termes de présence d'espèces dans la configuration géométrique du four, avec la composition des gaz initiale décrite dans le paragraphe II c. i. (fractions molaires de 0,2 pour MTS et 0,8 pour H₂).

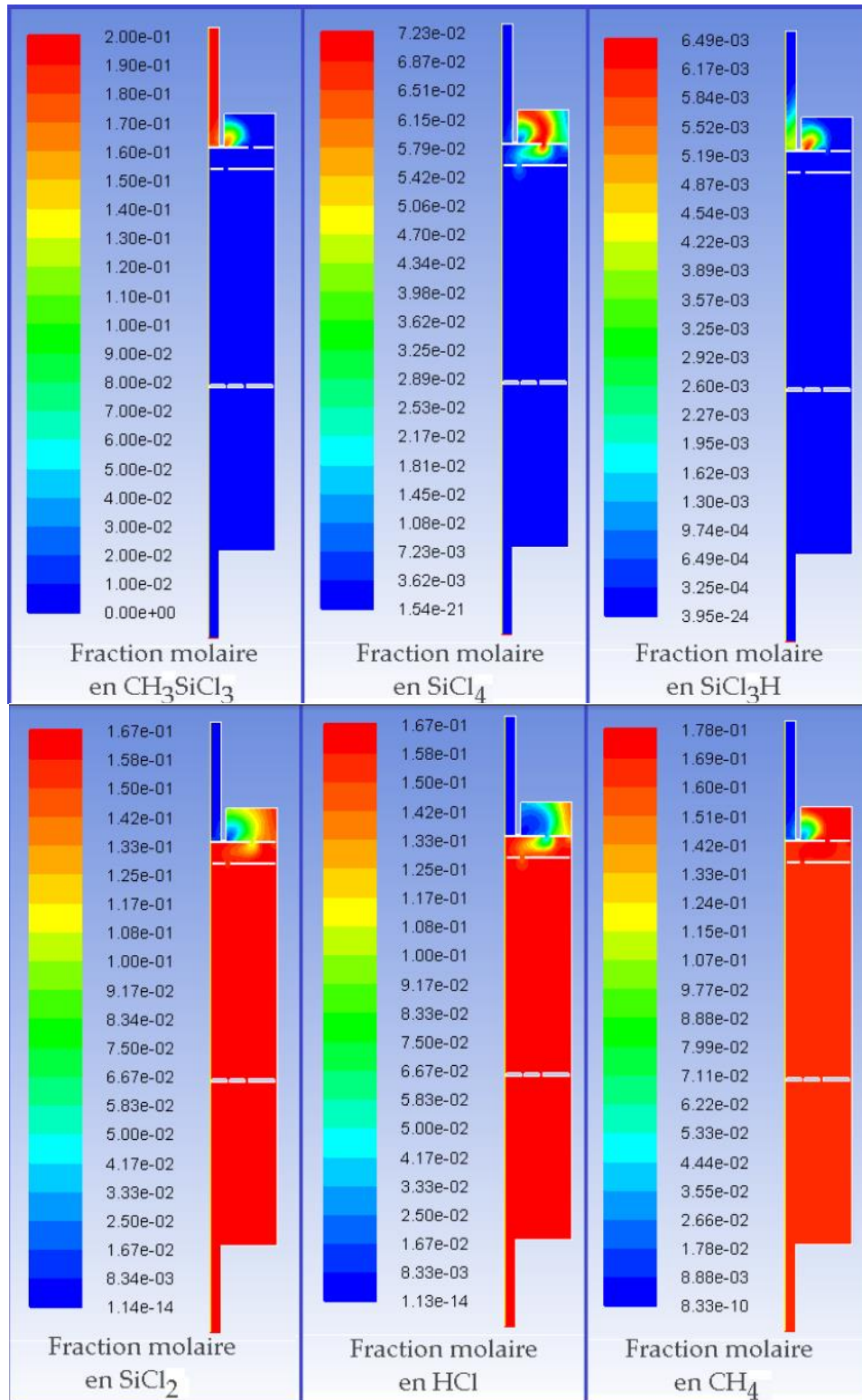


Figure 78 : Carte des fractions molaires des espèces (5kPa, 1370K, $Q(\text{H}_2)=0,9$ et $Q(\text{MTS})=0,1$)

Les compositions obtenues sont conformes aux résultats observés sur Cantera. Les trois produits majoritaires SiCl_2 , HCl et CH_4 sont obtenus lorsque le gaz atteint la zone de préchauffage. Il faut noter que la recombinaison en fin de four (au refroidissement) de SiCl_3H (appelé TCS pour trichlorosilane) à partir de SiCl_2 et HCl n'est pas prise en compte. En effet, cette réaction (sens inverse de l'équilibre (R3)) pose des problèmes de convergence dans le calcul Fluent et n'est donc pas implémentée. Cette simplification est

justifiable à travers plusieurs aspects. Le premier est que la zone de refroidissement n'est pas la partie intéressante de la modélisation, la composition des gaz après la zone chaude n'a pas à être précise. De plus, la présence du TCS en sortie ne pourrait pas être quantifiée. En effet, la consommation de Si par le dépôt sur le substrat et sur les parois n'est pas modélisée. D'ailleurs, le même problème est à noter pour les autres espèces participant au dépôt. Leur consommation n'est pas prise en compte. S'ajoute à cela le fait qu'aucune quantité d'espèce dans le four n'est mesurable expérimentalement, et donc qu'aucune comparaison ne pourrait être faite entre modélisation et expérience. Cette simulation montre, d'après la position du substrat (quelques centimètres après la zone de préchauffage), que SiCl_2 peut être précurseur du dépôt. Cependant cela ne permet pas de l'affirmer. Une autre espèce, certes en moindre quantité, peut être précurseur du dépôt (SiCl_3 , SiCl_3H , SiCl_4 ...).

Les limites de notre simulation en milieu gazeux sont ici atteintes pour ce qui est des interprétations au niveau chimique. Il est toujours possible en revanche d'observer ce que provoque un changement de géométrie. L'importance de la zone de préchauffage et de sa géométrie peut tout de même être mise en avant. D'autres configurations ont été testées, comme celles présentées sur la Figure 79.

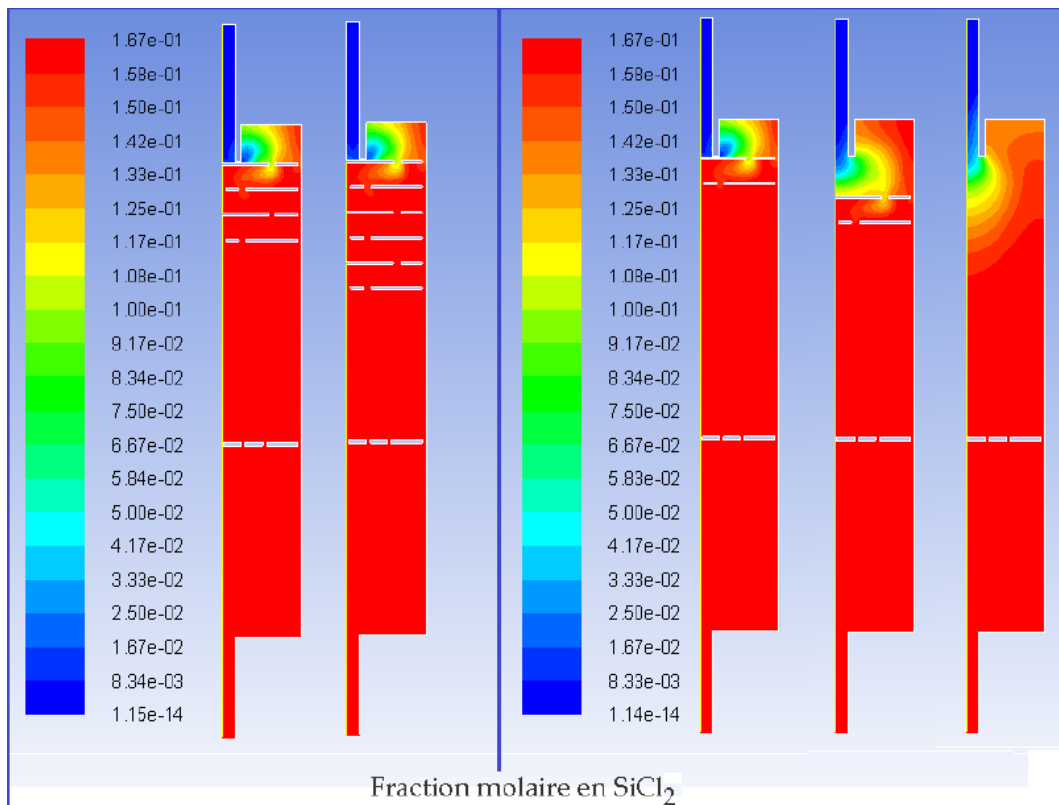


Figure 79 : Evolution de la répartition de la fraction molaire en SiCl_2 après convergence pour le système MTS/ H_2 selon la géométrie de la zone de préchauffage.

La partie gauche de cette image montre que pour ce système chimique, l'ajout de plaques à la zone de préchauffage n'a pas d'effet. Ce résultat pouvait être envisagé car SiCl_2 est déjà présent dans la zone de préchauffage dans la simulation où celle-ci n'est composée que de deux plaques. Deux plaques sont donc suffisantes. En revanche il est possible qu'avec une décomposition plus tardive des précurseurs gazeux pour un système chimique différent, l'ajout de plaques pourrait favoriser l'apparition des précurseurs du dépôt dès la sortie de la zone de préchauffage. Il est en effet observable

sur la deuxième partie de la figure que plus les plaques sont basses plus la présence en SiCl_2 est retardée. Sans plaques, la décomposition du MTS est décalée plus bas dans le four. Cependant, plus le nombre de plaques augmente plus la consommation du précurseur sera importante.

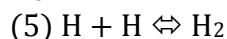
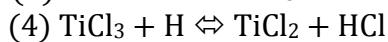
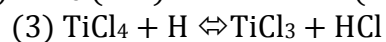
En revanche cela pourrait expliquer pourquoi le dépôt de HfC n'a pas lieu sans zone de préchauffage (appelé aussi zone de préchauffage). Si les précurseurs du dépôt du système Hf/Cl/H apparaissent plus tard que pour le système MTS/ H_2 , la nécessité des plaques qui permettent la maturation des gaz est ici mise en valeur.

2. *Décomposition de TiCl_4/H_2*

Les caractéristiques du calcul Fluent sont plus complexes pour le cas du système Ti/Cl/H comparé au système MTS/ H_2 . En effet, les premiers calculs calqués sur le modèle de MTS/ H_2 ne donnant pas de résultats (divergence du calcul ou convergence vers une solution absurde), il a fallu développer d'avantage le modèle. La viscosité, la conductivité thermique et la diffusivité massique sont alors calculées selon la "théorie cinétique" dans Fluent. Ce modèle utilise les longueurs caractéristiques et les paramètres d'énergie de Lennard-Jones (L-J) pour chaque espèce du milieu. Ces paramètres sont fournis dans la publication de Teyssandier et Allendorf [Teyssandier 1998] pour les espèces TiCl_x :

Espèce	Longueur caractéristique de L-J	Paramètre d'énergie de L-J
TiCl_4	6.03	507
TiCl_3	5.13	852
TiCl_2	4.22	1197

Par soucis de rapidité de calcul, une simulation préliminaire a été effectuée pour tester ces paramètres. Cette simulation utilise un mécanisme encore plus réduit, avec seulement les équilibres suivants :



Le résultat présentera donc une concentration en Cl trop importante qui devrait être consommé par les réactions non prises en compte. Le résultat de la simulation est présenté dans la Figure 80.

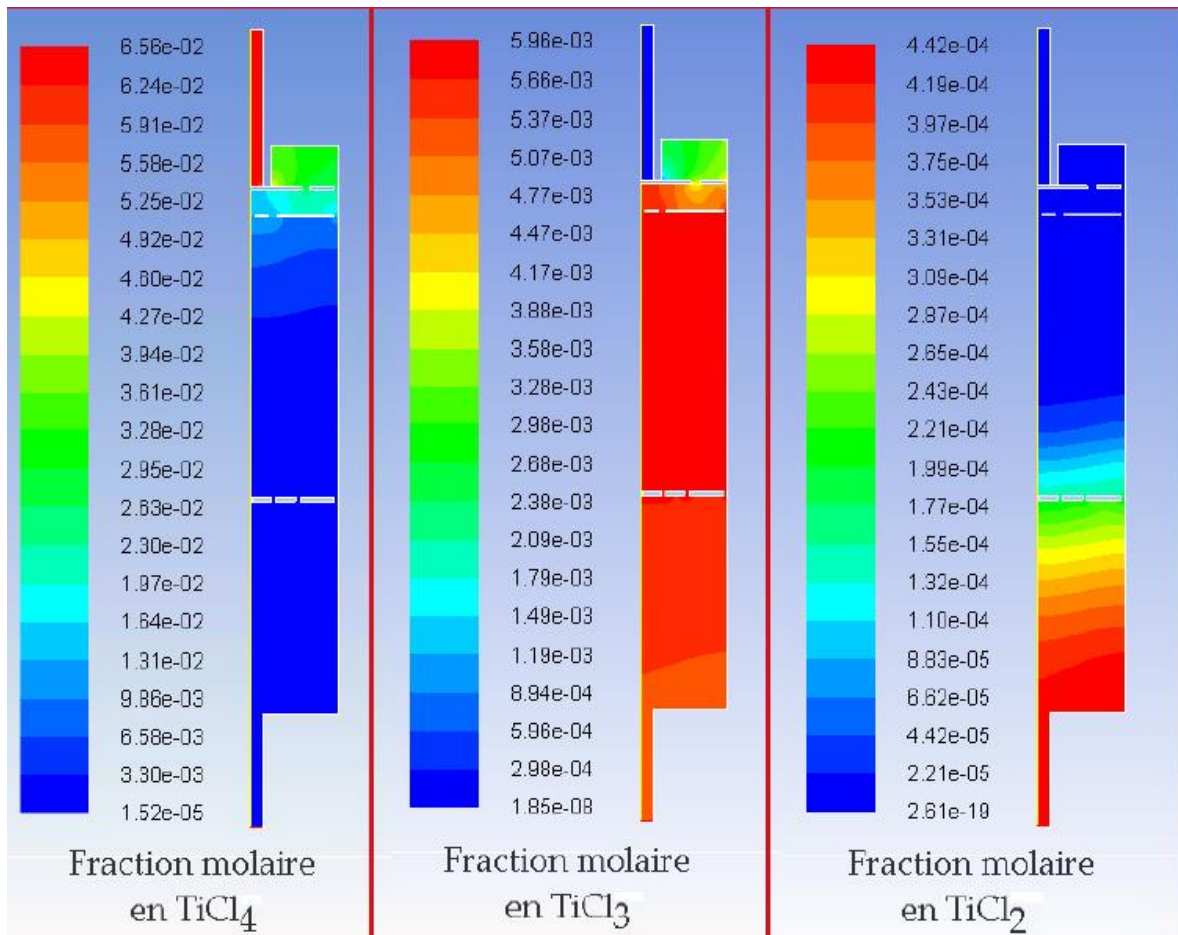


Figure 80 : Présence des espèces dans le four en fraction molaire après convergence partielle.

Il faut noter que le calcul n'a pas complètement convergé, ce qui explique une concentration en $TiCl_3$ non uniforme en fin de four. Les résultats en quantité ne sont pas proches des résultats de la modélisation Cantera. Cela peut s'expliquer par le fait que le mécanisme réactionnel est réduit. En revanche, ce résultat montre une décomposition tardive de $TiCl_4$ en comparaison avec la décomposition de MTS. Il est donc fondamental d'avoir une zone de préchauffage. Sans les plaques de la zone de préchauffage, la décomposition de $TiCl_4$ serait probablement encore plus tardive dans le four, et si les précurseurs du dépôt sont $TiCl_3$ ou encore $TiCl_2$ (très peu présent et situés en bas du four), il est logique de ne pas observer de dépôt de HfC à l'emplacement de l'échantillon. Les travaux qui suivent ce calcul préliminaire et qui n'ont pas pu être menés par manque de temps sont évidemment le calcul avec un mécanisme plus complet qui prendrait en compte la recombinaison de Cl en HCl via les deux réactions éliminées dans le mécanisme précédent, et l'étude de l'influence de la géométrie. En effet, mettre en évidence l'utilité des plaques dans la zone de préchauffage par un calcul où ces plaques sont enlevées est important. De plus, le rajout de plaque qui n'avait pas d'influence pour la décomposition du MTS pourrait ici avoir une forte influence sur les répartitions d'espèces au sein du four.

d. Bilan de la modélisation

L'analyse de la mécanique des fluides et de la température au sein du four allée avec la modélisation des phénomènes de transport est essentielle afin d'acquérir les informations nécessaires à l'optimisation des réacteurs et à leur passage à une échelle industrielle.

Une modélisation en phase gazeuse a été réalisée, prenant en compte les réactions chimiques associées à la décomposition de deux précurseurs gazeux (MTS et HfCl_4) en présence d'hydrogène. Deux étapes distinctes de la modélisation ont été effectuées. La première est la mise en place d'un profil thermique fiable sous flux de H_2 , avec prise en compte des trois types de transfert thermique (convection, conduction et rayonnement), et comparaison avec des mesures expérimentales. Cette étape a été effectuée avec un maximum de précision au vue des possibilités de mesure au sein du four.

La deuxième étape est la mise en place du modèle chimique. Le point critique de cette partie est le choix d'une base de données complète et fiable pour chacun des mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une base de données a pu être définie sans trop de difficultés pour la décomposition du MTS, cela n'a pas été le cas pour le système Hf/Cl/H . Les données étant quasi inexistantes à ce sujet, ce système a été approché par le système Ti/Cl/H mieux connu dans la littérature. Après validation d'un mécanisme pour chacun des deux systèmes à travers des calculs thermodynamiques et thermocinétiques sous Cantera sur Python, la simulation sous Fluent a pu être mise en place.

Le modèle final pour la décomposition du MTS semble bien représenter le processus réel, d'après les quelques observations expérimentales avec lesquelles il a été possible de le comparer. Les simulations de décomposition de TiCl_4 sous H_2 pour approcher le système HfCl_4/H_2 montrent des résultats encourageants pour la suite. Il a notamment été possible de mettre en évidence l'importance de la zone de préchauffage du porte-échantillons, sans cette dernière le dépôt de HfC est impossible.

Pour poursuivre ce travail, il est nécessaire de faire plus de calculs sur le système Ti/Cl/H , pour arriver à un modèle chimique représentatif de la réalité. De plus, des calculs sont à prévoir pour montrer l'influence de la géométrie de la zone de préchauffage qui n'a pour l'instant été que très peu étudiée dans le cas de Ti/Cl/H . Pour aller plus loin dans cette étude, l'idéal serait de mettre en place une base de données du système Hf/Cl/H et ainsi avoir des observations plus réalistes.

L'étape ultime de cette modélisation serait de porter ce travail à une étude des réactions chimiques en phase hétérogène, et modéliser directement le phénomène de dépôt. Ce travail nécessiterait une bonne connaissance des réactions en phase hétérogène et des données liées au dépôt de carbure de silicium et de hafnium au sein du four.

Ces résultats permettent de valider l'utilisation d'un point de fonctionnement spécifique à la PCO étudiée situé à 8 cm sous la zone de préchauffage des gaz.

e. Multicouche PyC/HfC/SiC

L'utilisation d'une zone de préchauffage des gaz combinée à une position intermédiaire du substrat sous cette zone de préchauffage au lieu du centre du réacteur, point de fonctionnement à 8 cm sous la zone de préchauffage, permet l'obtention du revêtement multicouche présenté dans la Figure 81. Il est constitué de 7 couches : $\text{PyC/SiC/HfC/SiC/PyC/HfC/SiC}$ obtenues avec des temps de dépôt respectivement de 20/30/30/45/10/60/60 minutes.

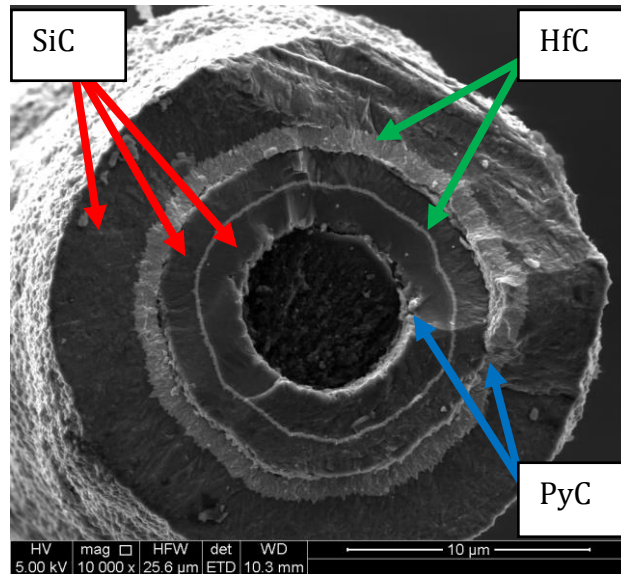


Figure 81 : Micrographie MEB d'un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC/PyC/HfC/SiC déposé sur une fibre de carbone HTA.

Aucune décohésion n'est observable entre les différents carbures même après fracture de l'échantillon pour observation au MEB. Toutes les couches sont homogènes en épaisseur. Les épaisseurs de pyrocarbone sont trop fines pour être visibles à ce grandissement.

V. Conclusion

L'objectif était de mettre en évidence l'influence de la géométrie du porte-échantillon et de sa zone de préchauffage sur l'évolution du mélange ainsi que de mieux comprendre la CVD des couches SiC et HfC de la PCO.

Dans un premier temps, il a été mis en évidence que la position de l'échantillon dans le porte-échantillon a une forte influence sur la morphologie et la vitesse de dépôt des différentes couches obtenues. Une position optimale a ainsi été déterminée de manière expérimentale permettant la réalisation de dépôts sur des fibres de carbone.

Dans un second temps, l'étude des cinétiques de dépôt des couches de SiC et de HfC, à la position optimale de dépôt préalablement déterminée, a mis en évidence plusieurs phénomènes. Le premier est la consommation d'une partie des réactifs par la zone de préchauffage des gaz. Ce phénomène implique l'obtention d'une énergie d'activation de la réaction de dépôt de la couche de SiC plus faible que celle trouvée dans la littérature [Loumagne 1993]. Le second phénomène mis en évidence est l'incertitude sur les épaisseurs de HfC déposées. Cette incertitude est trop importante pour permettre la détermination précise d'une cinétique de dépôt. Le temps d'amorçage de la réaction de près de 20 minutes oblige à la réalisation de tests très longs. L'adaptation d'une microbalance au moyen d'essai est impossible à cause de la présence de la zone de préchauffage des gaz. Ainsi aucune valeur précise de l'énergie d'activation de la réaction de dépôt de HfC n'a pas pu être déterminée. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui régissent les dépôts et l'influence de la zone de préchauffage, une modélisation du réacteur prenant en compte les phénomènes d'écoulement, thermiques et chimiques a été réalisée.

Cette modélisation a montré l'influence du nombre de plaques dans la zone de préchauffage ainsi que la position de celle-ci. Cette zone de préchauffage permet une décomposition des espèces réactives plus vers l'entrée du réacteur et ainsi la possibilité de déposer du HfC et du SiC au même niveau. De plus, elle valide l'utilisation d'une position de l'échantillon à 8 cm sous la zone de préchauffage pour le dépôt et l'infiltration de la PCO. Cependant des problèmes de convergence lors des modélisations sous Fluent de la décomposition de $TiCl_4$ en présence de dihydrogène seraient à résoudre afin de compléter l'étude. De plus, une détermination des constantes de vitesse des réactions élémentaires en phase gazeuse de décomposition des chlorures $HfCl_x$ en présence d'hydrogène pourrait être effectuée afin de calculer les constantes de vitesse des réactions élémentaires et ainsi de construire un mécanisme réactionnel pour la décomposition de $HfCl_4$ sous H_2 . La méthode utilisée pourrait se baser sur l'étude déjà effectuée par De Persi [De Persi 2001] dans le cas de la décomposition unimoléculaire du silane et du disilane par la théorie RRKM (Rice et Ramsperger, Kassel et Marcus) et dans le cas des réactions impliquant les espèces N-H par la théorie QRRK (Quantum, Rice et Ramsperger, Kassel). Cela permettrait de travailler directement avec les gaz précurseurs plutôt que d'effectuer un rapprochement structure réactivité.

Au final, un dépôt de plusieurs couches alternées de carbures de silicium et de hafnium séparées par des couches de pyrocarbone a été effectué avec succès à 8 cm sous la zone de préchauffage des gaz avec une pression de 5 kPa et sous 1020°C. Il est alors nécessaire de passer à l'infiltration de la PCO au sein de substrats poreux. Cela permet la fabrication d'échantillons pouvant être utilisés par la suite pour les tests d'oxydation de la PCO. Cette infiltration est effectuée en premier lieu par CVI. Puis ce procédé est comparé à celui de RMI.

Chapitre IV : Infiltration du multicouche

Deux procédés ont été étudiés pour réaliser l'infiltration d'une protection multicouche composée de PyC, de SiC et de HfC au sein de substrats carbonés.

Le premier, l'infiltration chimique par voie gazeuse (CVI), doit permettre d'infiltrer le revêtement multicouche autour de chacune des fibres ou fils de la préforme de manière homogène et avec une épaisseur de moins d'1 μm . Ce procédé a été non seulement réalisé dans des mèches de carbone seules mais aussi sur deux types de préformes (2D $\frac{1}{2}$ et 3D), en partie pré-densifiées par du carbone. Ce chapitre s'intéresse aux différents paramètres permettant l'optimisation de l'infiltration du multicouche PyC/SiC/HfC/SiC par CVI.

Le deuxième est un procédé d'infiltration réactive par voie liquide (RMI pour reactive melt infiltration) à partir de HfSi_2 , et de silicium. Ce procédé doit permettre le comblement des porosités d'une préforme en complément de la matrice carbonée déjà présente. Le multicouche ainsi infiltré aura une épaisseur de plusieurs micromètres. La RMI a été utilisée pour infiltrer des préformes, 2D et 3D, en partie pré-densifiées par du carbone. Les travaux ont été effectués par Alexandre Allemand et Edouard Guillermin [Allemand 2014].

I. L'infiltration chimique par voie gazeuse (CVI)

Afin de déterminer les paramètres de dépôt optimaux pour l'infiltration du multicouche, et considérant que ceux pour l'infiltration du PyC et du SiC est déjà acquise [Feron 1998] [Christin 1979], notre étude se consacre à l'infiltration de HfC. La première étape est l'infiltration du carbure de hafnium au sein de mèches HTA. La seconde étape correspond à l'infiltration du multicouche (PyC/SiC/HfC/SiC) au sein de mèches carbonées. Puis, la même séquence est infiltrée au sein d'une préforme de carbone pré-densifiée.

a. Infiltration dans des mèches de carbone HTA

Les mèches sont tendues sur un cadre en carbone et maintenues aux extrémités par de la colle carbone, comme spécifié dans le chapitre II.

i. Influence de la température.

La température du réacteur et le volume libre dans les mèches de carbone sont les deux paramètres étudiés. Les paramètres utilisés sont : pression fixée à 5 kPa ; $\beta = \frac{\delta\text{CH}_4}{\delta\text{HfCl}_4} = 3$ et $\alpha = \frac{\delta\text{H}_2}{\delta\text{HfCl}_4} = 7,5$ [Chap IV, Szwedek 2011].

Une infiltration est considérée comme correctement effectuée lorsque la couche de carbure revêt de manière homogène chacune des fibres au sein de la mèche HTA et que la différence d'épaisseur des couches de carbure infiltrées, entre l'extérieur et l'intérieur de la mèche est faible. Afin de pouvoir se référer à une infiltration de carbure connue, l'épaisseur de HfC infiltrée ainsi que le rapport entre l'épaisseur de HfC en surface et l'épaisseur infiltrée à cœur, sont comparés à ceux de SiC.

La température d'infiltration varie de 900°C à 1100°C. Les paragraphes suivants présentent l'évolution de l'infiltration d'un dépôt PyC/HfC/PyC/HfC de 900°C à 1100°C. Deux clichés MEB sont présentés pour chaque température (Figures 82 à 87). Le premier à faible grandissement présente une vue globale de la transition

périphérie/cœur de la mèche. La deuxième à fort grandissement présente le dépôt autour des fibres au cœur de la mèche. Le dépôt de HfC observé apparaît en blanc sur les micrographies MEB tandis que le PyC apparaît en noir.

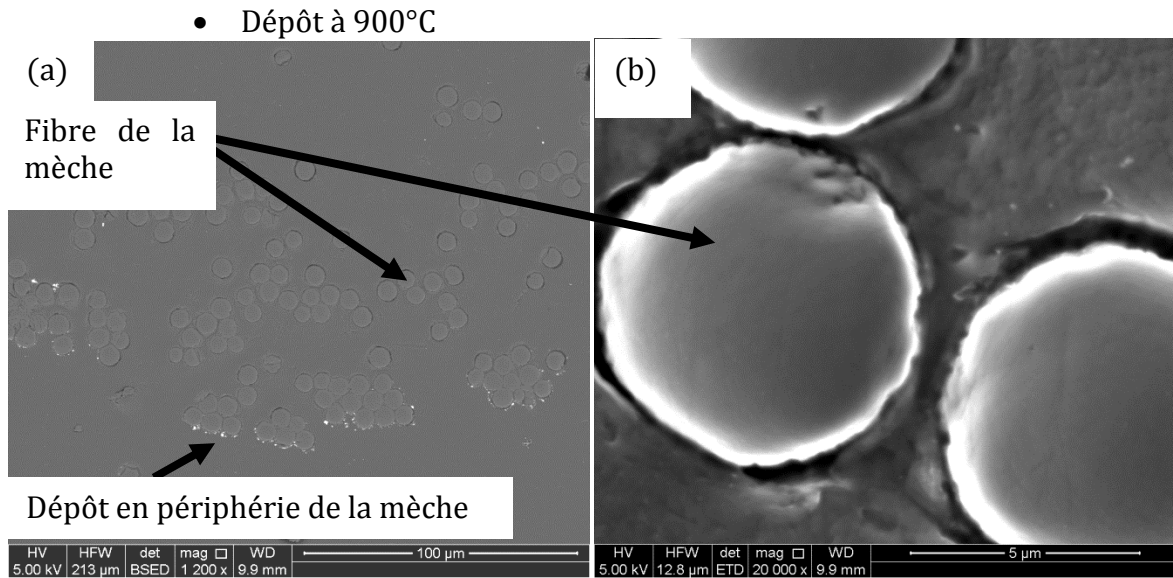


Figure 82 : Observations MEB SE (a) et BSE (b) du dépôt de PyC/HfC/PyC/HfC effectué à 900°C. Les couches de PyC ont été réalisées en 10 minutes de dépôt tandis que les couches de HfC ont été réalisées respectivement en 30 et 45 minutes.

Très peu de dépôt est observé après CVI à 900°C Figure 82, et cela seulement en périphérie de la fibre. A cœur, le dépôt n'est pas présent.

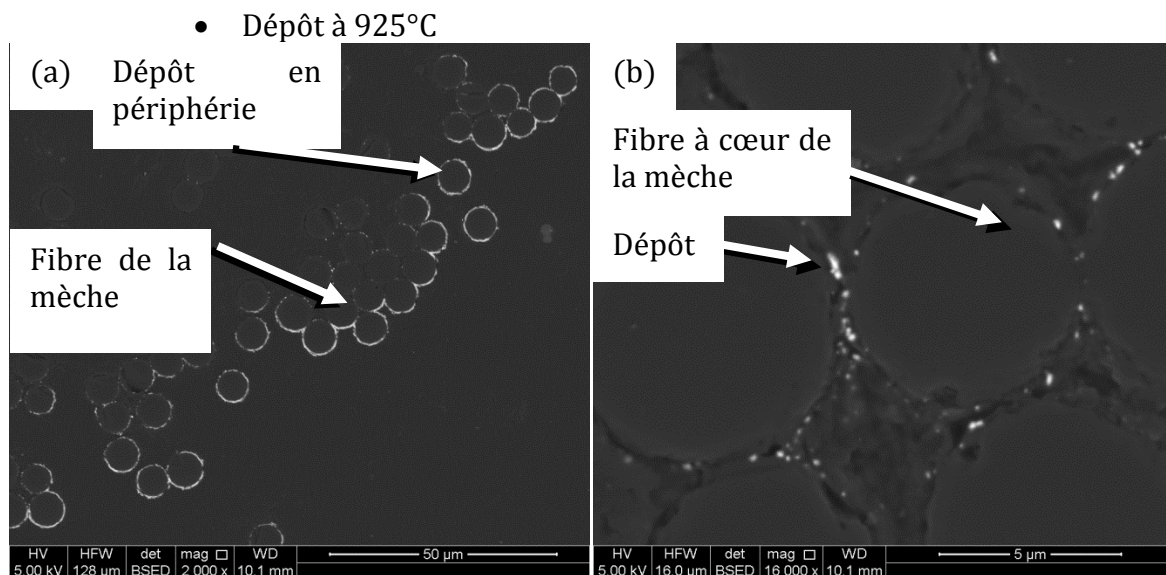


Figure 83 : Observations MEB BSE du dépôt de PyC/HfC/PyC/HfC effectué à 925°C en périphérie (a) et à cœur de mèche (b). Les couches de PyC ont été réalisées en 10 minutes de dépôt tandis que les couches de HfC ont été réalisées respectivement en 60 et 45 minutes.

Un peu plus de dépôt est observé après CVI à 925°C qu'à 900°C (la Figure 83). Il est visible en périphérie de la mèche ainsi qu'à cœur. Le dépôt n'est cependant uniforme qu'en périphérie. Les deux couches de HfC ne peuvent pas être distingués.

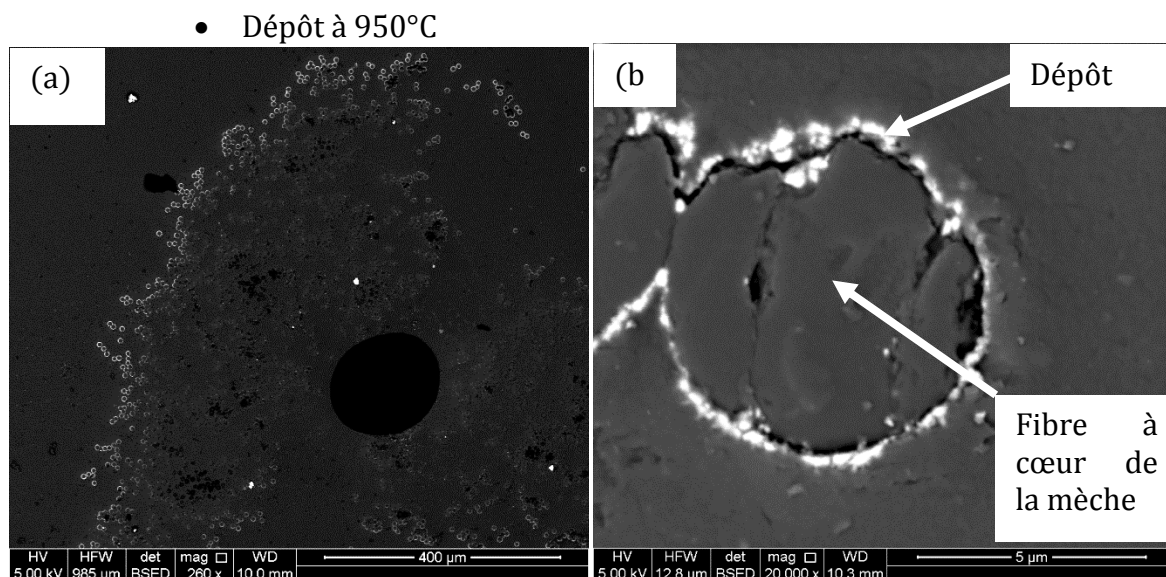


Figure 84 : Observations MEB BSE de a mèche globale (a) et d'une fibre à cœur (b) après une infiltration d'un multicouche PyC/HfC/PyC/HfC à 950°C. Les couches de PyC ont été réalisées en 10 minutes de dépôt tandis que les couches de HfC ont été réalisées respectivement en 30 et 45 minutes.

Après CVI à 950°C le dépôt observé est très fin. Il est visible sur les deux micrographies (a) et (b) de la Figure 84. Le dépôt est d'avantage présent à cœur du fil qu'à 925°C, mais il n'est toujours pas continu. Les deux couches de HfC ne sont pas discernables.

• Dépôt à 1020°C

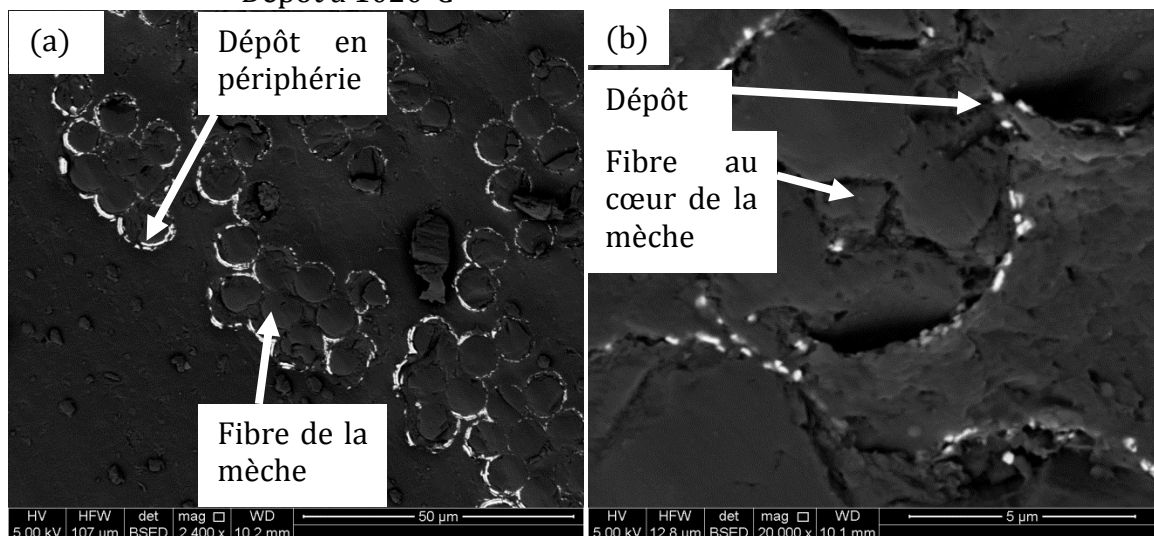


Figure 85 : Dépôt de PyC/HfC/PyC/HfC effectué à 1020°C. Les couches de PyC ont été réalisées en 10 minutes de dépôt tandis que les couches de HfC ont été réalisées en 30 minutes chacune. Observations MEB BSE d'une partie de la mèche (a) et d'une fibre à cœur de la mèche (b).

Après CVI à 1020°C, le dépôt est observé à cœur et en périphérie (Figure 85 (a) et (b)). Il est plus épais qu'à plus faible température et plus régulier en périphérie qu'à cœur. Les deux couches de HfC ne sont pas discernables.

• Dépôt à 1050°C

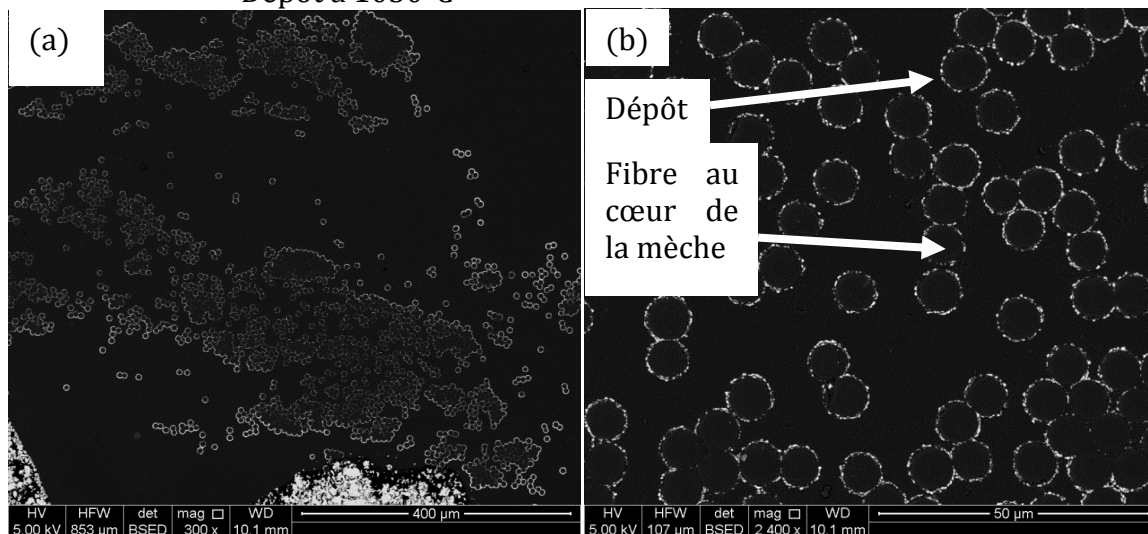


Figure 86 : Dépôt de PyC/HfC/PyC/HfC effectué à 1050°C. Les couches de PyC ont été réalisées en 10 minutes de dépôt tandis que les couches de HfC ont été réalisées respectivement en 30 et 45 minutes. Observations MEB BSE de la mèche globale (a) et d'une partie de la mèche à cœur (b).

Après CVI à 1050°C le dépôt est observé à cœur et en périphérie. Il est observable sur les micrographies (a) et (b) de la Figure 86. En périphérie, il est homogène. De plus, la différence d'épaisseur entre un dépôt à la surface et un dépôt au cœur de la mèche est plus faible qu'aux températures plus basses.

• Dépôt à 1100°C

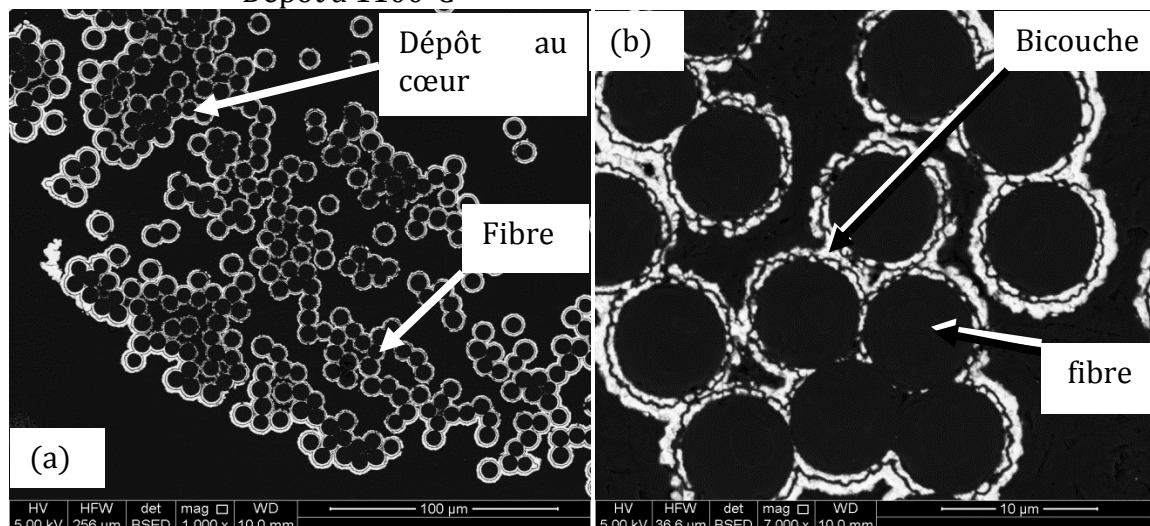


Figure 87 : Dépôt de PyC/HfC/PyC/HfC effectué à 1100°C. Les couches de PyC ont été réalisées en 10 minutes de dépôt tandis que les couches de HfC ont été réalisées respectivement en 30 et 45 minutes. Observations MEB BSE de la mèche à faible grandissement (a) et à cœur à plus fort grandissement (b).

Après CVI à 1100°C, le dépôt est observé sur les micrographies (a) et (b) de la Figure 87. Il est donc présent à cœur et en périphérie. La deuxième couche de HfC est homogène et continue au cœur de la mèche sur certaines fibres. L'infiltration pourrait donc être considérée comme meilleure. Cependant, en périphérie de la mèche l'espace entre les fibres est fermé par le dépôt, cela empêche alors l'infiltration de continuer.

La cinétique de croissance de HfC augmente avec la température. Cela permet d'obtenir plus rapidement des couches continues à cœur de mèches. Mais il y a risque de fermeture prématurée des porosités ouvertes en périphérie de la mèche. Cela empêche les gaz réactifs d'accéder au cœur de la mèche (ou de la préforme) bloquant alors l'infiltration et limitant ensuite l'épaisseur des couches obtenues à cœur.

Le meilleur compromis entre une épaisseur suffisante des couches infiltrées et une durée d'infiltration compatible avec une expérience de laboratoire réalisable dans la journée semble pouvoir être obtenu avec une température comprise entre 1000 et 1100°C..

ii. *Comparaison de l'infiltration de SiC et de HfC*

Afin d'évaluer si le taux d'infiltration du HfC est acceptable, l'épaisseur déposée à cœur et le rapport épaisseur en surface sur l'épaisseur à cœur est comparé à celui du SiC au sein de mèches identiques pour une durée d'infiltration de 4 heures, plus élevée que précédemment.

Les observations des dépôts de PyC/SiC, Figure 88, et de PyC/HfC, Figure 89, en périphérie des mèches disposées longitudinalement montrent que la surface de SiC est lisse tandis que celle de HfC est rugueuse. De plus, des fissures sont observables transversalement à l'orientation de la mèche dans le cas de HfC mais pas dans le cas de SiC. Elles proviennent soit de la contraction du carbone lors du refroidissement après dépôt et sont une conséquence de l'importante épaisseur de dépôt en surface de l'échantillon (environ 1,5 µm), soit des contraintes appliquées à l'échantillon lors de sa manipulation après dépôt. En effet, l'allongement relatif du HfC en fonction de la

température est supérieur à celui du SiC, Figure 5, [Strife 1988]. Ainsi, la différence avec celui de la fibre de carbone est encore plus importante.

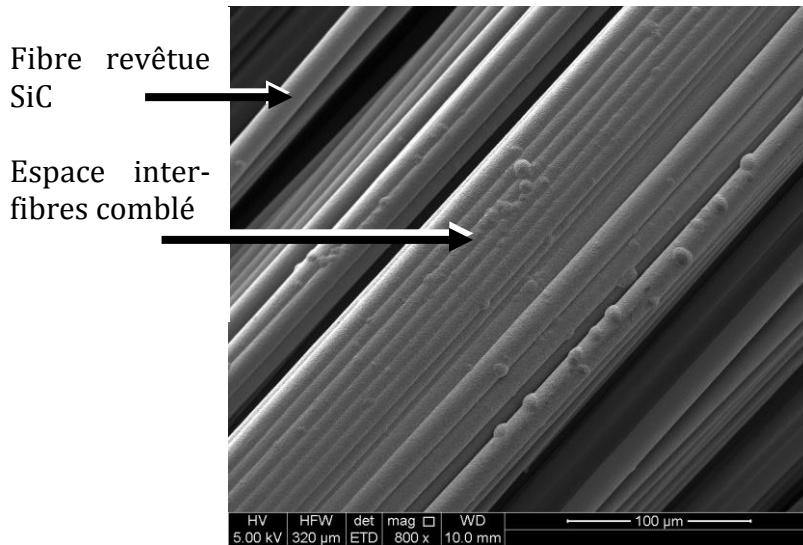


Figure 88 : Mèche HTA infiltrée PyC/SiC pour des durées respectives de 30 minutes et 4 heures à 1020°C.

Il est aussi observable que la morphologie du dépôt de SiC est plus lisse que celle du HfC, Figure 89.

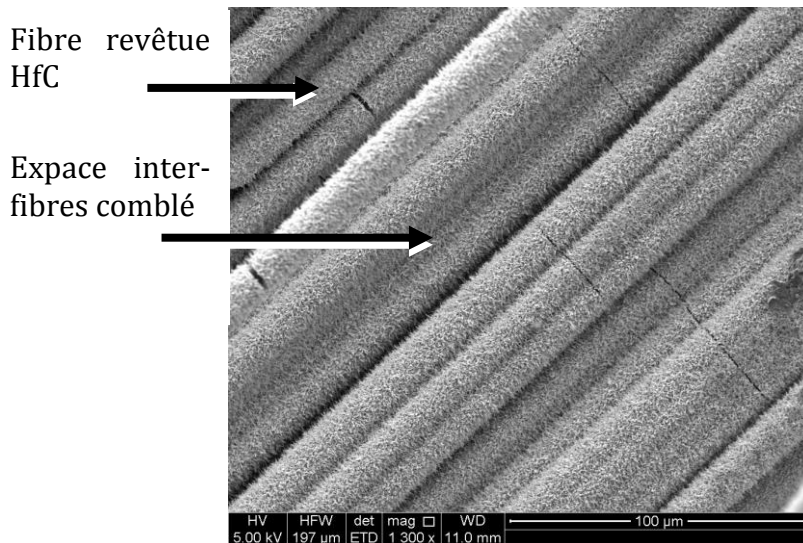


Figure 89 : Mèche HTA infiltrée de PyC/HfC pour des durées respectives de 30 minutes et 4 heures à 1050°C.

La Figure 90 présente trois micrographies MEB de la section d'une mèche infiltrée par le bicouche PyC/SiC à 1020°C. La micrographie a) permet d'observer que le SiC est infiltré uniformément en une couche continue et homogène autour de chacune des fibres à cœur de la mèche. La micrographie b) permet d'observer que le SiC comble les porosités en surface de la mèche et ainsi limite l'infiltration à cœur de la mèche. La micrographie c) permet d'observer la différence d'épaisseur du SiC dans la mèche. Celle-ci est relativement faible, le rapport de l'épaisseur en surface et celle en interne est de 3.

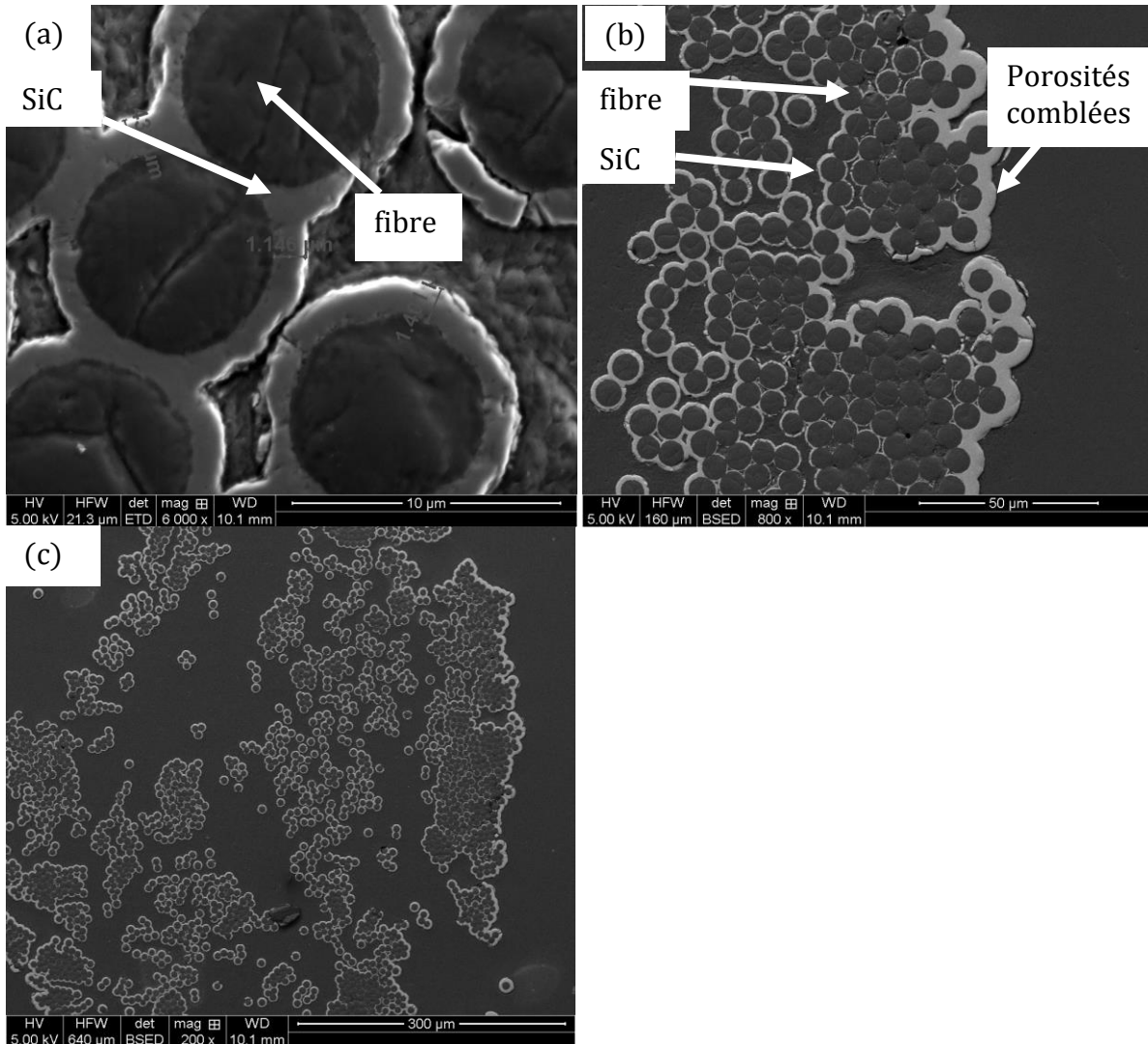


Figure 90 : Micrographies MEB d'une mèche infiltrée par un bicouche PyC/SiC à 1000°C. La micrographie (a) est une vue à fort grandissement du cœur de la mèche. La micrographie (b) est une vue du bord de la mèche. La micrographie (c) est une vue globale de la mèche observée en coupe après infiltration.

La Figure 91 présente trois micrographies MEB de la section d'une mèche infiltrée par le bicouche PyC/HfC à 1050°C. La micrographie a) permet d'observer que le HfC est infiltré à cœur de la mèche en une couche irrégulière autour de chacune des fibres. La micrographie b) permet d'observer que le HfC a comblé les porosités en surface de la mèche. La micrographie c) permet d'observer la différence d'épaisseur de HfC infiltré dans la mèche HTA. Sa valeur moyenne égale à 4,5 est plus importante que celle observée dans le cas du bicouche PyC/SiC.

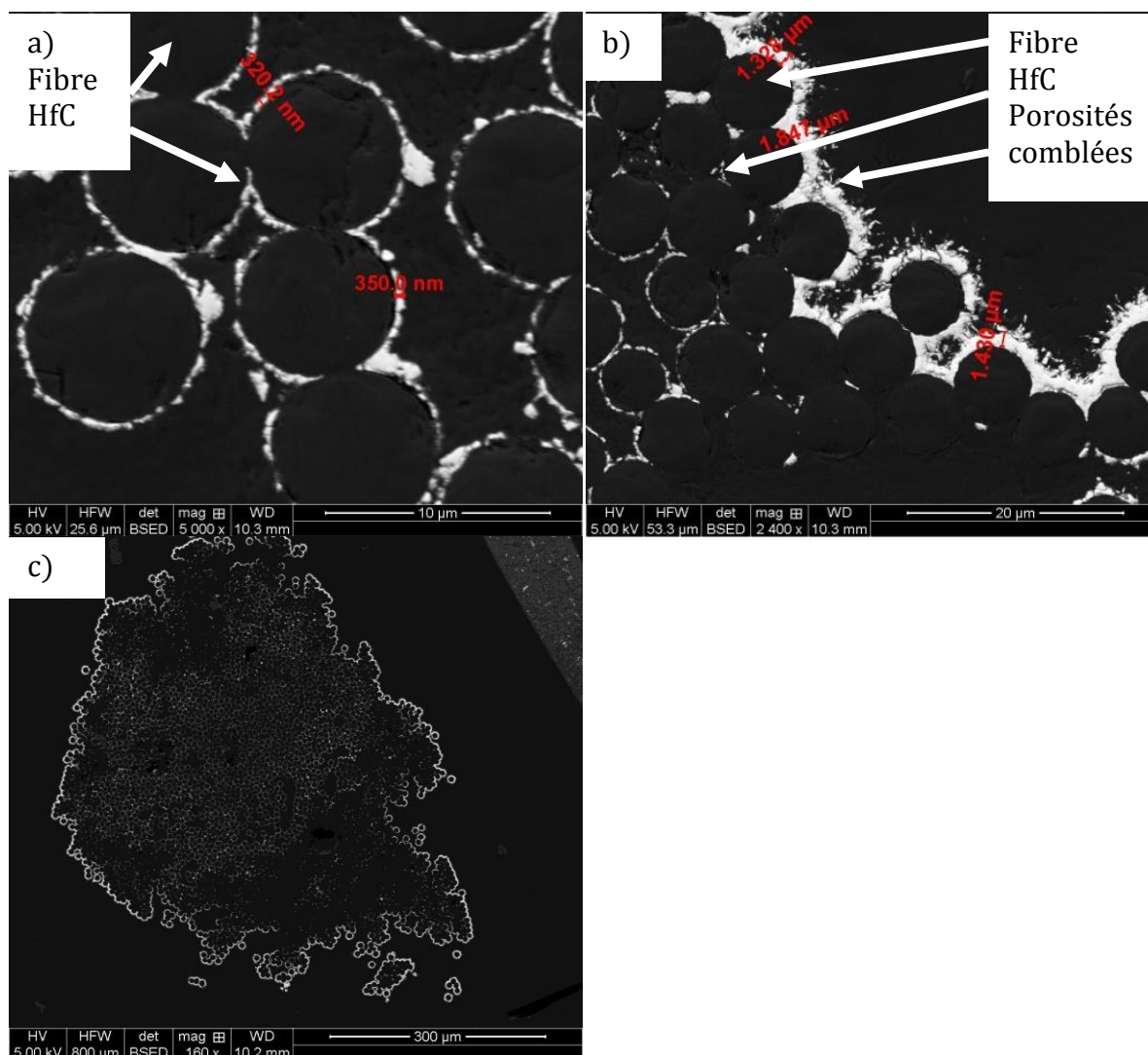


Figure 91 : Micrographies MEB d'une mèche infiltrée par un bicouche PyC/HfC à 1050°C. La micrographie (a) est une vue à fort grossissement du cœur de la mèche vue en coupe. La micrographie (b) est une vue du bord de la mèche. La micrographie (c) est une vue globale de la mèche après infiltration.

Les Figure 90 et Figure 91 permettent la comparaison de l'infiltration entre le bicouche PyC/SiC réalisé à 1000°C et le bicouche PyC/HfC réalisé à 1050°C. Bien que la température d'infiltration soit plus élevée pour HfC (1050°C), l'infiltration du carbure de hafnium est moins importante que celle du carbure de silicium. Cependant, le volume libre initial dans la mèche infiltrée de SiC semble plus important que dans la mèche infiltrée de HfC. Les mèches foisonnent plus facilement lorsqu'elles sont désensimées. Ainsi le contrôle du volume libre de celles-ci lors de leur manipulation après désensimage est plus délicat. Dans le cas présent, malgré une préparation identique les deux mèches ont foisonné de manière différente dans le four lors de la montée en température. Les mèches avaient été désensimées avant leur mise en place sur le cadre en carbone utilisé pour les maintenir lors du dépôt. Cela complique leur manipulation et c'est la cause d'un volume libre disponible différent dans les deux mèches.

Ainsi, il est préférable pour la suite de l'étude de désensimer les mèches HTA directement dans le four de CVD après disposition sur le cadre et avant la réalisation du dépôt. Cela facilite l'homogénéité du volume libre dans chaque mèche.

Afin d'évaluer la dispersion des résultats, la masse infiltrée dans chacune des 5 mèches ayant subi la même infiltration de PyC/SiC a été déterminée. A partir de la masse linéique de la mèche désensimée, de la masse et de la longueur de la mèche après infiltration, de la masse volumique théorique du carbure, l'épaisseur moyenne de carbure (de 1,07 à 1,46 μm d'une mèche à l'autre) autour de chacune des 3000 fibres (d'un diamètre de 7 μm) est calculée à partir des prises de masse. Les résultats sont présentés dans le Tableau 14. L'épaisseur de PyC déposée étant faible, par rapport à celle du carbure, elle est considérée comme négligeable lors du calcul du volume de carbure infiltré.

Tableau 14 : Masses déposées dans les 5 mèches HTA 3k après infiltration de PyC/SiC à 1000°C. Le dépôt observé Figure 90 correspond à la mèche N°3.

N°	masse infiltrée (mg/cm)	% prise de masse	volume carbure (mm ³)	épaisseur moyenne autour de chaque fibre (μm)
1	2,60	131	5,68	1,07
2	2,71	136	6,09	1,11
3	3,74	188	8,87	1,46
4	2,64	133	6,03	1,08
5	2,67	134	6,25	1,09

La masse infiltrée dans chacune des 5 mèches ayant subi la même infiltration de PyC/HfC a été déterminée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Masses déposées dans les 5 mèches HTA 3k après infiltration de PyC/HfC à 1050°C. Le dépôt observé Figure 91 correspond à la mèche N°2.

N°	masse infiltrée (mg/cm)	% prise de masse	volume carbure (mm ³)	épaisseur moyenne autour de chaque fibre en μm
1	3,18	156	1,97	0,38
2	2,80	141	1,72	0,33
3	5,20	262	3,24	0,60
4	3,29	166	2,05	0,39
5	2,26	114	1,41	0,27

Pour les mèches infiltrées de PyC/SiC, l'épaisseur infiltrée va de 1,1 à 1,5 μm . La valeur de 1,5 μm très supérieure aux autres provient d'une mèche ayant foisonnée. L'épaisseur infiltrée en moyenne sur toutes les fibres, sans compter la mèche ayant foisonnée est de 1,09 μm . Pour les mèches infiltrées PyC/HfC, l'épaisseur infiltrée va de 0,27 à 0,60 μm . La valeur de 0,60 μm de la mèche N°3 très supérieure aux autres provient d'une mèche ayant foisonnée. L'épaisseur infiltrée en moyenne sur toutes les fibres, sans compter la mèche ayant foisonnée, est de 0,34 μm .

En considérant les résultats obtenus avec le SiC comme optimaux, il est notable que l'infiltration du HfC au sein des mèches HTA est effectuée avec plus de difficultés alors que les couches de HfC sont globalement plus fines que celles de SiC. La différence d'épaisseur entre périphérie et cœur de mèche est de 4,5 pour HfC contre 3 pour le SiC devrait s'accroître si on augmente la durée d'infiltration et donc l'épaisseur moyenne de HfC.

iii. *Réalisation de minicomposite/optimisation par l'infiltration d'un multicouche*

Le paragraphe suivant explique comment en changeant de surface de substrat, le dépôt de carbure de hafnium change de microstructure lors de son infiltration par CVI.

La Figure 92 présente une micrographie MEB d'une mèche HTA infiltrée d'un revêtement bicouche PyC/SiC. Cet échantillon a été réalisé à 1020°C. La couche de PyC a été effectuée à partir de C₃H₈ (200 sccm) pendant 40 minutes à 2 kPa. La couche de SiC a été obtenue à partir d'un mélange MTS/H₂ (150 et 600 sccm) chauffée à 1020°C pendant 2 heures à 5 kPa. La couche de SiC est uniforme autour de chacune des fibres de carbone et a une épaisseur de l'ordre de 700 nm.

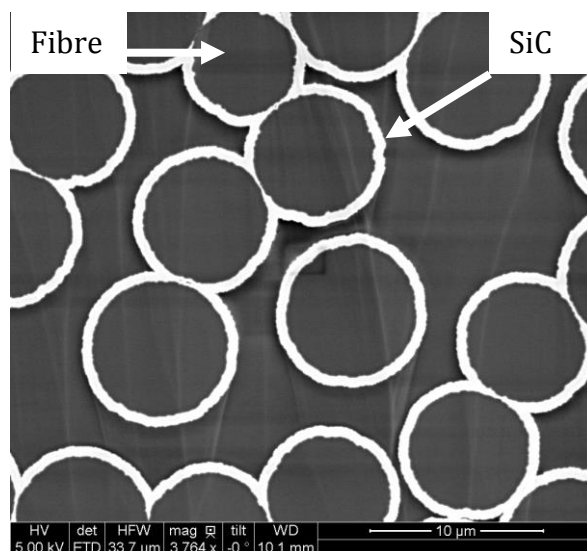


Figure 92 : Infiltration de PyC/SiC au sein d'une mèche carbonée

La Figure 93 présente deux micrographies MEB d'une mèche HTA infiltrée par un bicouche PyC/HfC. Cet échantillon a été réalisé à 1020°C. La couche de PyC a été effectuée à partir de C₃H₈ (200 sccm) pendant 10 minutes à 2 kPa. La couche de HfC a été obtenue à partir d'un mélange HfCl₄/H₂/CH₄/Ar (100/750/318/350 sccm) chauffé à 1020°C pendant 2 heures et 30 minutes à 5 kPa. Sur la micrographie a), il est visible que les ouvertures à la périphérie de la mèche ont été comblées. A cœur de la mèche (micrographie b)) seuls quelques germes sont visibles.

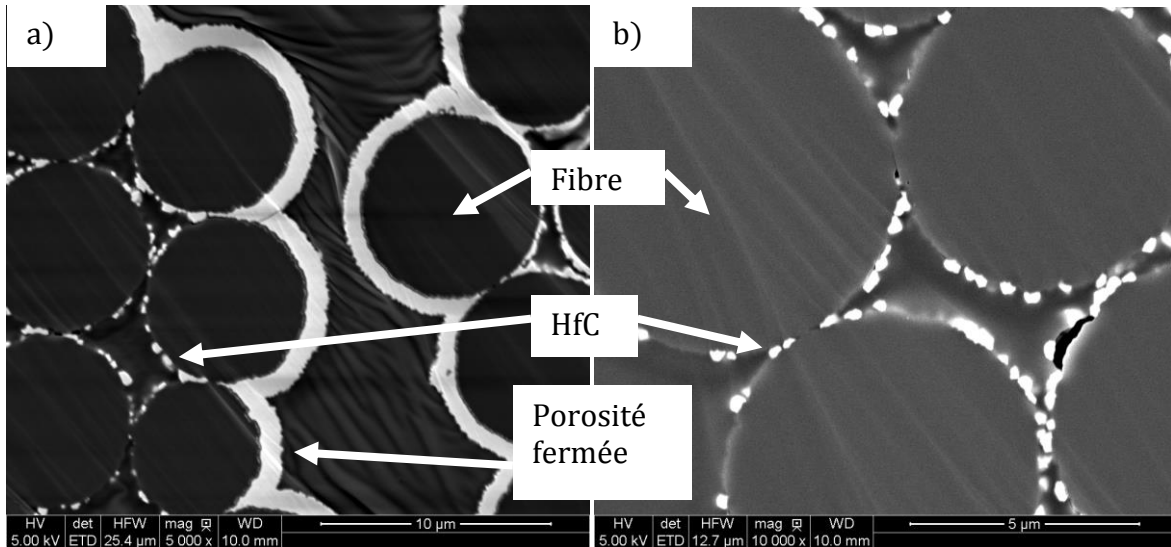


Figure 93 : Infiltration d'un bicouche PyC/HfC au sein d'une mèche carbonée.

La Figure 94 présente une micrographie MEB d'une mèche infiltrée d'un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC. La couche de HfC est alors homogène autour de chacune des fibres revêtues de PyC/SiC. Cela permet ensuite de faire une seconde infiltration de SiC. Les mélanges gazeux et les pressions pour effectuer les différents dépôts sont les mêmes que pour les échantillons des Figure 92 et 87. Les durées respectives de dépôt de chaque couche sont : 20 minutes pour le PyC ; 40 minutes pour la première couche de SiC ; 2 heures pour la couche de HfC et 40 minutes pour la deuxième couche de SiC.

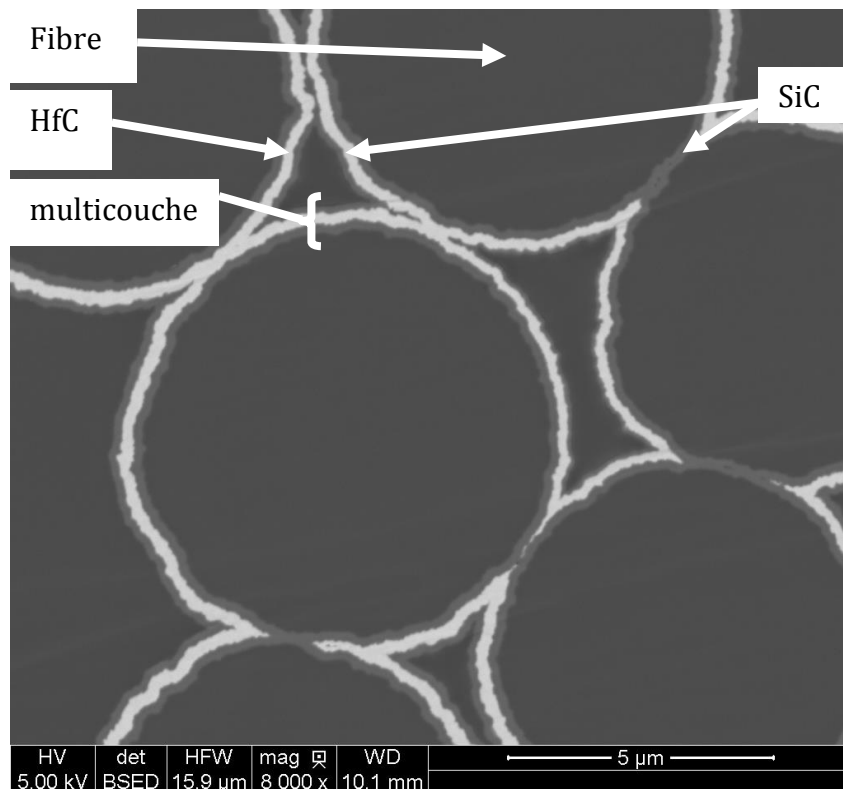


Figure 94 : Infiltration d'un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC.

Avec l'observation du HfC infiltré dans une mèche HTA après une couche de PyC, (Figure 93) et à la vue de l'aspect granuleux du revêtement déposé autour de chaque fibre il semble que la germination de HfC soit plus favorisée sur un substrat de SiC que sur un substrat de carbone. Lorsque le HfC est infiltré après une couche de SiC (Figure 94), la couche de HfC est homogène et lisse autour de chacune des fibres (déjà revêtues d'une couche de PyC et d'une couche de SiC).

b. Observation MET des différentes couches selon que le dépôt de HfC est réalisé sur une couche de PyC ou sur une couche de SiC

Afin d'évaluer les différences de morphologies des différents carbures déposés en fonction de la nature des couches inférieures, deux types d'échantillons sont observés au microscope électronique à transmission (MET). Le premier est une mèche infiltrée par une couche de PyC et une couche de HfC. Le deuxième est une mèche infiltrée par le multicouche PyC/SiC/HfC/SiC.

i. *Dépôt de HfC sur couche de PyC à 5 kPa et 1020°C.*

1. Observations générales

La Figure 95 présente une vue globale de l'échantillon (a) et d'une fibre revêtue en surface de la mèche (b). Le terme G1 utilisé sur les clichés correspond à la résine G1 utilisée pour enrober les échantillons.

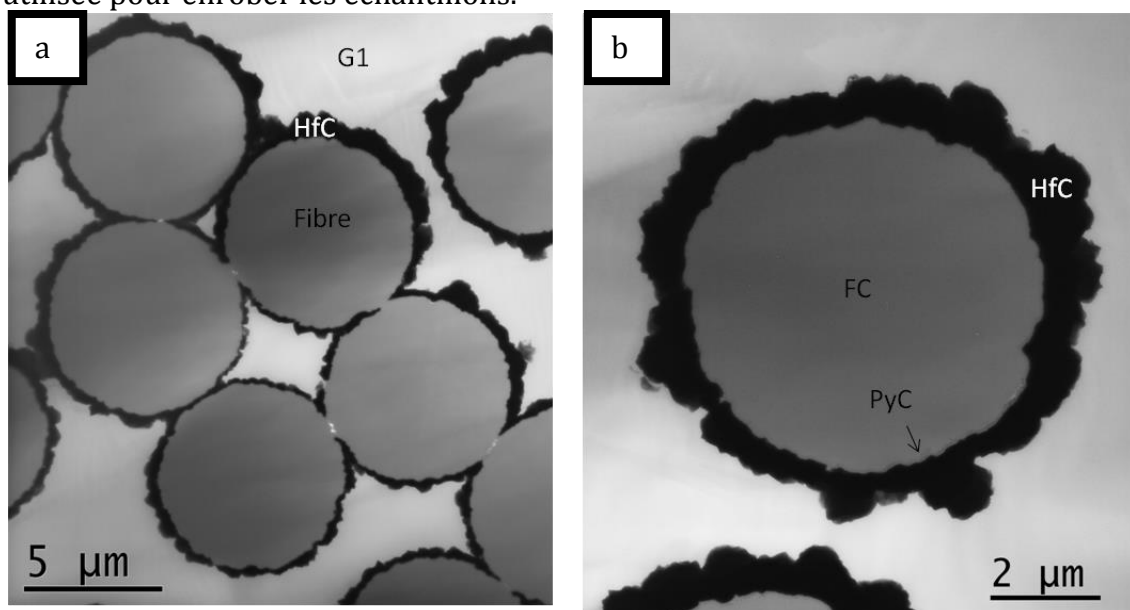


Figure 95 : Clichés MET en fond clair contrasté, (a) vue globale d'une partie de l'échantillon, (b) vue d'une fibre revêtue.

La Figure 95 permet d'observer que le dépôt est relativement hétérogène. Les épaisseurs mesurées varient de 150 nm à 1,3 µm (variation de 150 nm à 900 nm sur une même fibre). De plus à certains endroits le dépôt est absent.

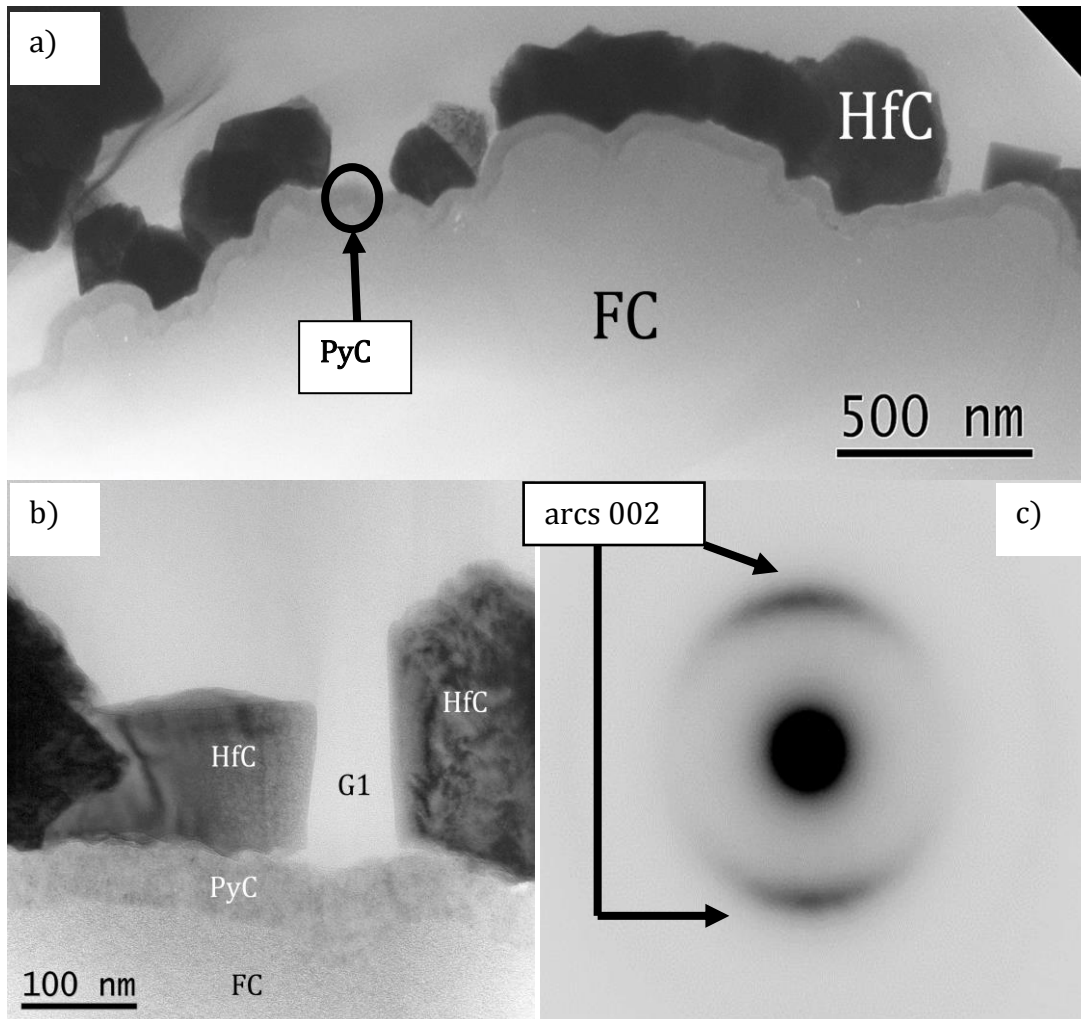


Figure 96 : a) Cliché MET en fond clair contrasté de la couche de PyC et des cristaux de HfC sur une fibre de carbone. b) Cliché MET en fond clair contrasté des grains de HfC déposés sur une couche de PyC au sein d'une mèche HTA. c) Diffraction électronique à air sélectionnée (zone 100nm) de l'interphase PyC.

La Figure 96 a) permet d'observer la couche de PyC qui est homogène et continue d'une épaisseur de 50 nm. Un dépôt de HfC non continu, avec présence de zones sans dépôt de plusieurs centaines de nm par endroits, est mis en évidence. Les grains de HfC sont assez facettés et semblent être constitués de monocristaux alignés à la surface de la fibre, sans décohésion visible entre le PyC et HfC.

La Figure 96 b) est une observation à plus fort grandissement d'une zone sans dépôt entre deux grains de HfC.

2. *L'interphase en PyC*

Lorsque l'on s'intéresse à la couche de PyC en particulier et que l'on observe cette interphase en diffraction électronique, la Figure 96 c) est obtenue.

Elle permet de déterminer si le PyC déposé est hautement ou faiblement texturé. Dans notre cas l'angle d'ouverture des arcs 002 étant de 59°, le PyC déposé est moyennement texturé.

3. *Liaison PyC-HfC*

Aucune décohésion n'est observée entre la couche de PyC, la fibre de carbone ou les grains de carbure de hafnium, Figure 97. Le PyC présente des zones à textures variables. La structure cubique de HfC ainsi que l'orientation de la maille cristalline sont observables. L'axe de zone du cristal de HfC cubique observé est [110]. C'est-à-dire que la direction des rangées d'atomes du cristal parallèles au faisceau d'électrons, qui permet au cristal d'être en conditions de Bragg et donc permet la formation des franges de réseau, est le plan [110]. Les cristaux de HfC sont constitués de grains d'une taille supérieure à 50 nm.

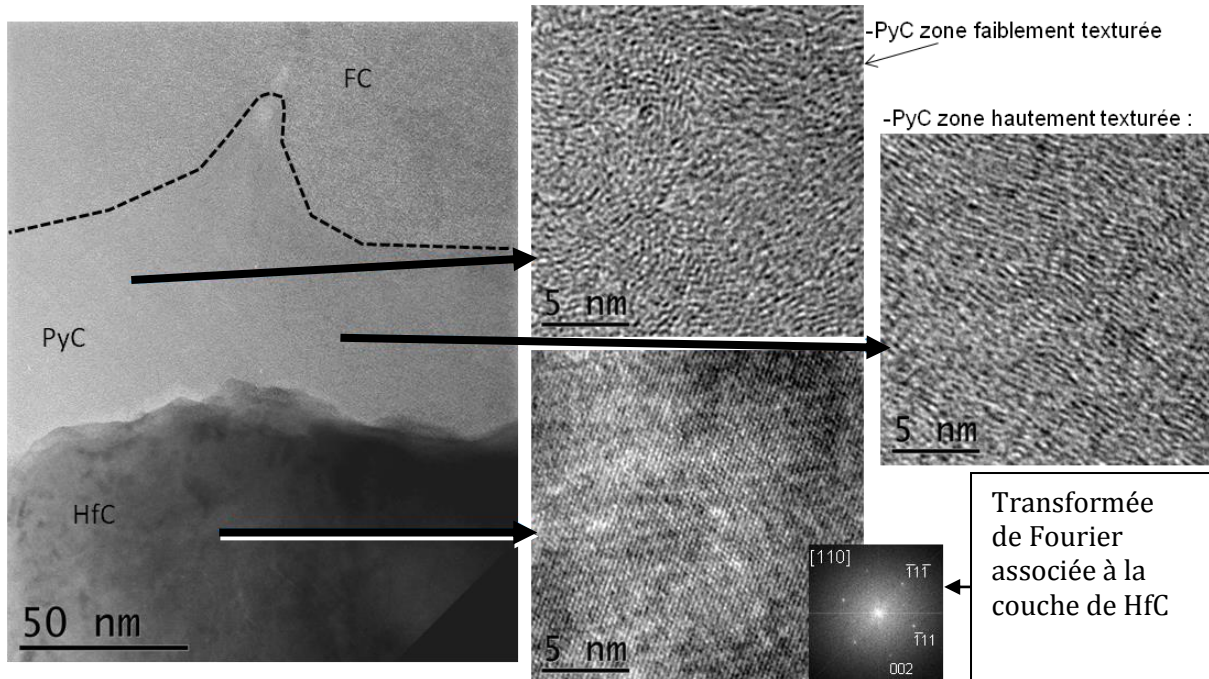


Figure 97 : Images haute résolution en MET de la couche de PyC et des cristaux de HfC sur une fibre de carbone, puis 3 images filtrées en franges de réseau et transformée de Fourier associée dans le cas de HfC. L'axe de zone du cristal de HfC cubique observé est [110].

ii. *PyC-SiC- HfC- SiC*

Les clichés MET suivants permettent d'observer la structure du revêtement multicouches PyC/SiC/HfC/SiC.

1. *Observations générales*

Le cliché MET de la Figure 98 présente une vue globale du multicouche infiltré au sein d'une mèche HTA. Le multicouche enrobe de manière homogène chacune des fibres de la mèche. Son épaisseur est évidemment plus importante en surface (1 μm) de la mèche qu'à cœur de celle-ci (0,3 μm).

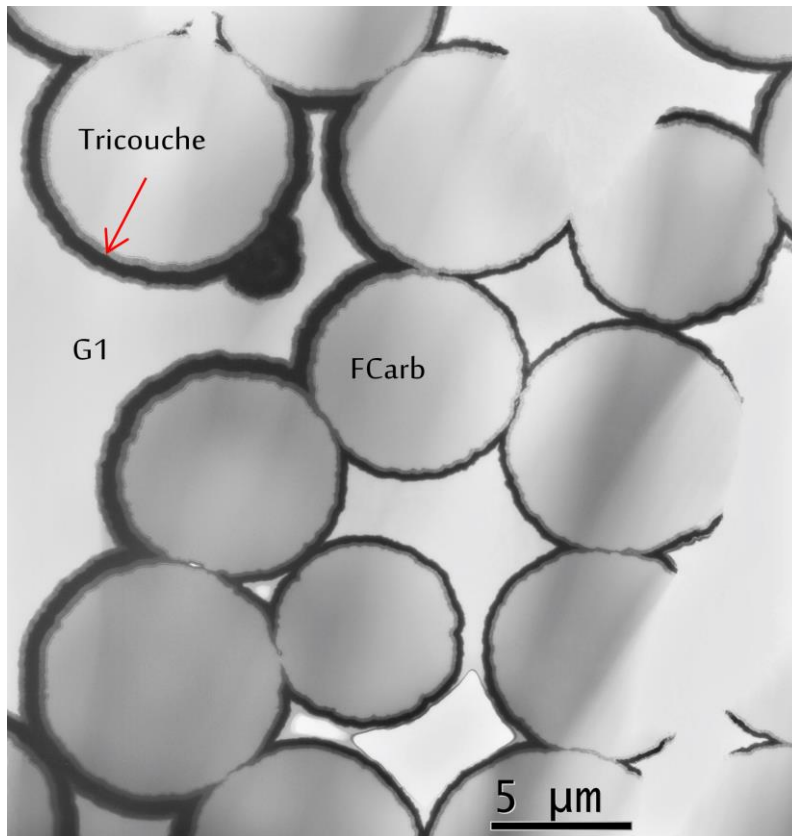


Figure 98 : Cliché MET d'une mèche infiltrée d'un multicouche en fond clair contrasté

Les Figure 99 et 100 permettent d'observer :

- une couche de nanoparticules de diamètre environ 20 nm présente surtout en surface de mèche
- une couche de PyC 30-40 nm
- une couche de SiC 70 à 200 nm
- une couche de HfC en générale continue (150 à 400 nm)
- Une couche de SiC externe 10 à 200 nm d'épaisseur.

La nature des nanoparticules n'est pas clairement définie. Il est probable qu'il s'agisse de HfO_2 selon les observations en haute résolution et les analyses EDS du MEB. Aucune décohésion aux interfaces fibre/couche de nanoparticules/PyC/SiC/HfC/SiC n'est observée.

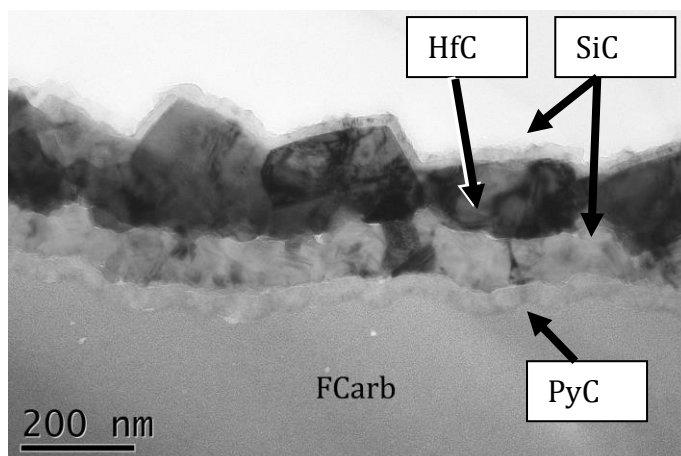


Figure 99 : Cliché MET en fond clair contrasté. Les épaisseurs des différentes couches mesurées sont les suivantes : SiC externe (20 nm), HfC (150-240 nm), SiC interne (75 nm) et PyC (40 nm).

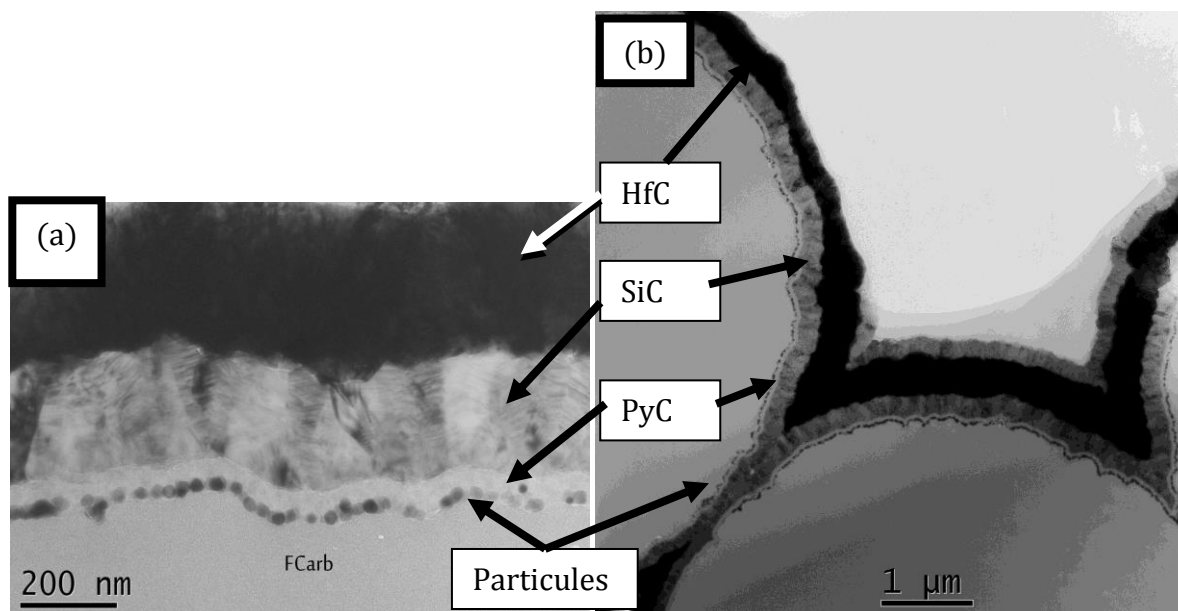


Figure 100 : Clichés MET en fond clair contrasté. Les épaisseurs des différentes couches mesurées sont les suivantes : cliché (a) HfC (~340 nm), SiC interne (210 nm), PyC (35 nm) et particules (20-30 nm de diamètre) ; cliché (b) SiC externe (170 nm), HfC (400 nm), SiC interne (200 nm), PyC (40 nm) et particules (ϕ 20 nm)

La couche de nanoparticules en surface de la fibre, très bien observable sur la Figure 100. Cette couche de nanoparticules n'est présente que sur les fibres de la surface de la mèche. Cela provient soit de résidus chlorés présents dans le four après utilisation malgré le nettoyage, soit de chlorures provenant du chlorureur.

2. Observations à haute résolution

Au niveau de l'interface HfC/ SiC externe, il apparaît, d'après le fond noir, Figure 101, et les images haute résolution, que le carbure de silicium cubique SiC_β type blende croît avec une orientation préférentielle sur HfC également de structure cubique mais de type NaCl telle que les plans (111) du SiC sont parallèles aux plans (111) de HfC. La taille du diaphragme de sélection utilisé étant de 100 nm lors de la diffraction électronique à air

sélectionnée (DEAS) de la couche de HfC, la couche de SiC est elle aussi détectée. Elle apparaît d'ailleurs dans la continuité du diffractogramme du HfC prouvant l'alignement des plans (111) du HfC et du SiC. Seule une distance inter-réticulaire différente est présente et permet de différencier les diagrammes DEAS des deux couches.

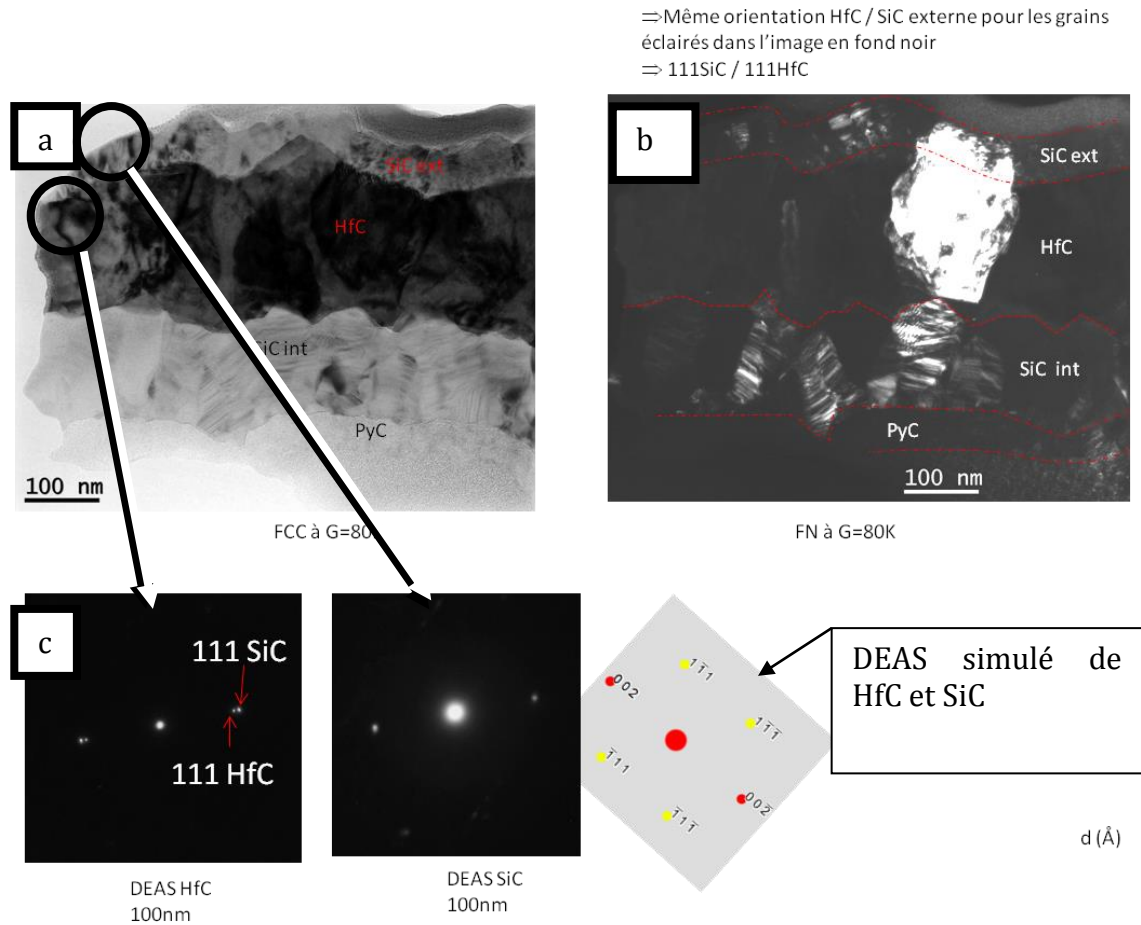


Figure 101 : Clichés MET obtenus lors de l'observation du multicouche infiltré. a) cliché en fond clair contrasté b) cliché en fond noir, c) diffractions électroniques à aire sélectionnée correspondantes aux couches SiC et HfC.

Figure 102, il n'y a pas de transition nette entre le HfC et le SiC mais plutôt une continuité d'empilement des plans (111), l'écart de distance inter-réticulaire semble être accommodée par des dislocations, Figure 103.

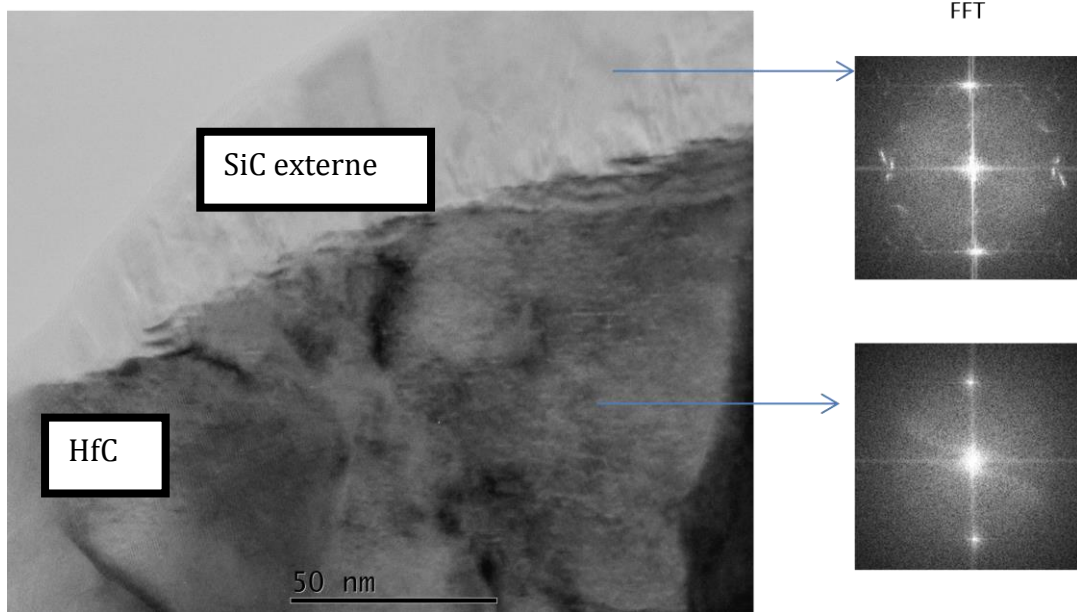


Figure 102 : Cliché MET haute résolution Interface HfC / SiC externe et transformées de Fourier $d_{111}(\text{SiC})=0,251 \text{ nm}$, $d_{111}(\text{HfC}) = 0,268 \text{ nm}$.

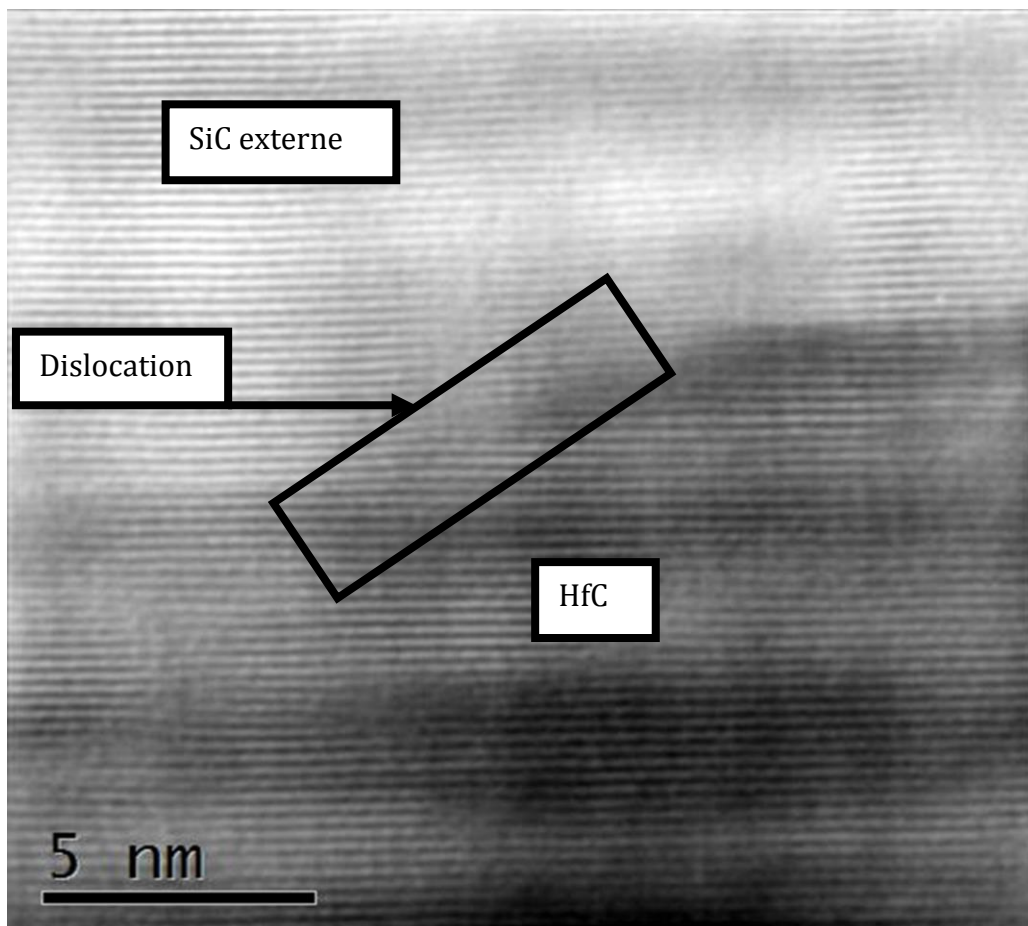


Figure 103 : Image MET haute résolution (filtrée Wiener) permettant d'observer l'accommodation des distances inter réticulaires entre le SiC et le HfC grâce à une dislocation.

3. *Observations de l'interphase SiC/HfC*

Au niveau de l'interface SiC interne/HfC il semble y avoir plusieurs configurations, dans tous les cas le HfC épouse parfaitement la surface du SiC. On peut trouver également une transition progressive des plans (111) de SiC vers les plans (111) de HfC, Figure 104 côté gauche, ou des joints entre deux grains d'orientations différentes, Figure 104 côté droit.

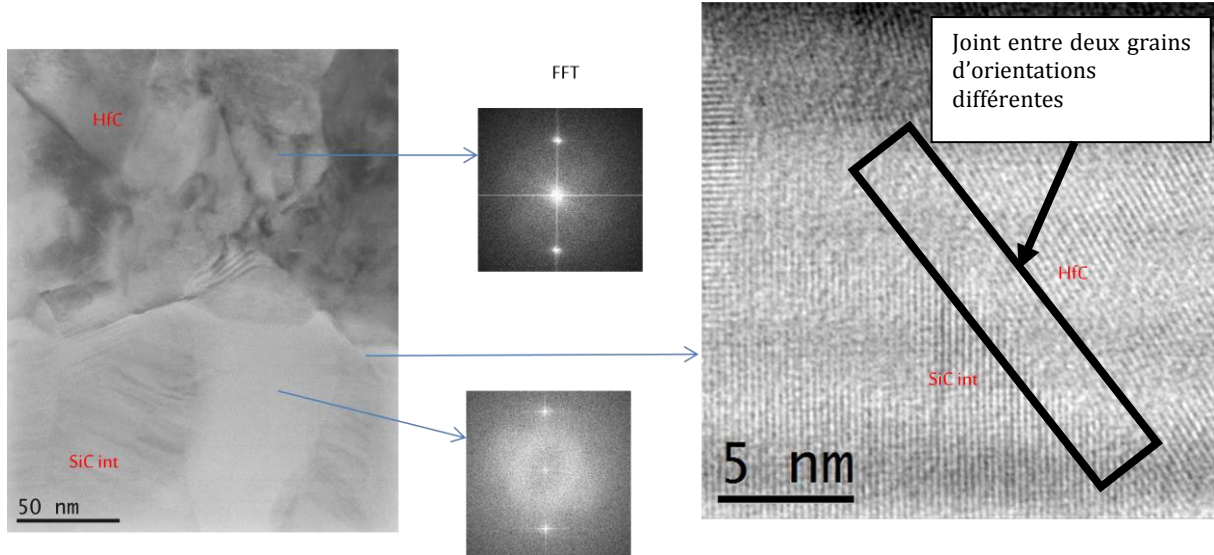


Figure 104 : Clichés MET haute résolution permettant l'observation de l'interface SiC interne et HfC.

iii. *Conclusion de l'étude MET*

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence la plus grande facilité du HfC à se déposer sur du SiC sous forme de couche continue que sur du PyC. Cela proviendrait de la structure cristallographique cubique pour les deux carbures ainsi que de leurs distances inter-réticulaires proches permettant une adaptation rapide d'une structure à l'autre. Le PyC déposé est lui moyennement texturé et ne favorise donc pas le dépôt de HfC comme le fait SiC.

Il est notable que les couches de HfC déposées peuvent alors être très fines tout en restant homogènes.

iv. *Résultats*

Ainsi en infiltrant directement la séquence PyC/SiC/HfC/SiC, la formation d'une couche homogène autour de chaque fibre est favorisée et laisse les porosités externes ouvertes suffisamment longtemps pour infiltrer la deuxième (et dernière) couche de SiC.

La Figure 105 est composée de 4 micrographies MEB. La première (a) donne une vue globale de la mèche infiltrée. La valeur du rapport entre l'épaisseur en surface et l'épaisseur à cœur de la mèche est faible (environ 0,5 μm à l'intérieur et 5 μm à la surface). La deuxième (b) correspond au cœur de la mèche à un plus fort grandissement. La troisième (c) présente une vue de la surface de la mèche avec les porosités externes bouchées par le multicouche. La dernière (d) est une vue du revêtement multicouche infiltré. La couche de PyC n'est pas visible mais les trois couches de SiC et de HfC sont observables. Leur épaisseur est de l'ordre de 200 nm chacune.

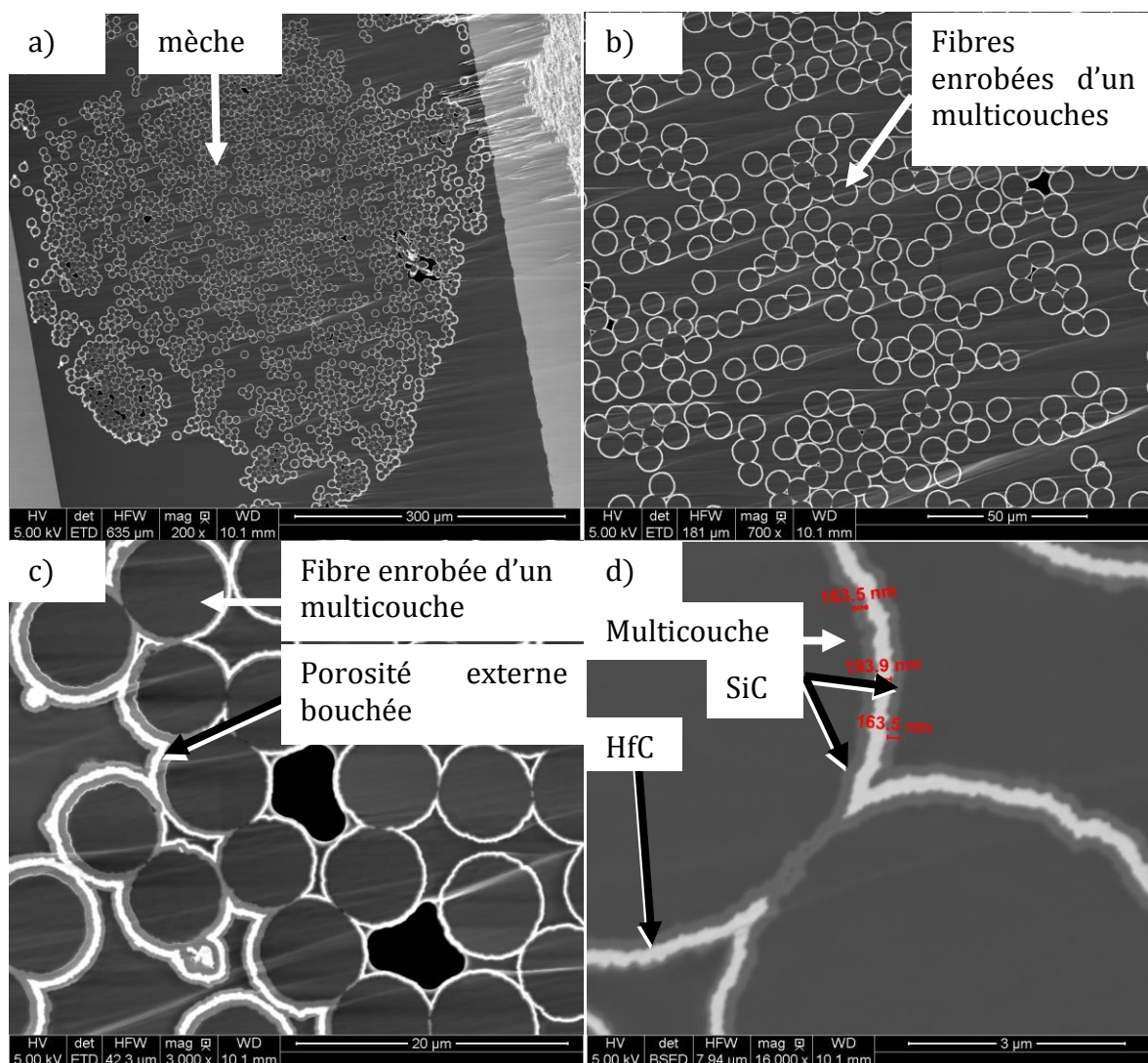


Figure 105 : Infiltration optimisée d'un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC au sein d'une mèche de carbone.

Les conditions d'infiltration ont été choisies grâce à l'étude cinétique et aux précédents résultats d'infiltration.

v. Paramètres choisis pour infiltration du multicouche

Dans le but de protéger individuellement chaque fibre de la mèche par un revêtement protecteur contre l'oxydation, l'épaisseur des couches est sélectionnée afin de pouvoir infiltrer la totalité du système PyC/SiC/HfC/SiC avant le bouchage des porosités ouvertes. Ainsi, l'épaisseur totale du revêtement est inférieure à 1 μm . Afin de réaliser l'infiltration de couches de carbures d'une épaisseur identique pour chacune avec une interphase de PyC, certains paramètres optimums ont été déterminés.

L'infiltration de HfC est moins bien maîtrisée. De plus, sa cinétique de dépôt, ou d'infiltration, est plus faible que celle de SiC. Néanmoins, l'utilisation d'une température de 1050°C semble provoquer un bouchage trop rapide de la surface. Ainsi, afin de ne pas trop changer la morphologie et de diminuer la cinétique de dépôt, la température est abaissée à 1020°C. En 2 heures de dépôt à 1020°C, l'épaisseur de HfC obtenue est de l'ordre de 200 nm.

Tout d'abord, les mèches de carbone sont soumises à de nombreuses contraintes lors de l'infiltration par CVI (thermiques et chimiques). Pour éviter toute casse de celles-ci, une épaisseur de PyC minimum est à prévoir. Ainsi, l'infiltration du PyC est réalisée pendant 40 minutes à 1020°C à une pression de 2 kPa (Cela correspond à une couche de PyC de 200 nm en périphérie de la mèche).

L'infiltration du SiC est contrôlée et homogène autour de chaque fibre. Cependant afin d'obtenir une épaisseur totale du revêtement infiltré de l'ordre de 1 µm il est nécessaire d'adapter la durée de son infiltration. Sachant que pour infiltrer 700 nm de SiC il faut deux heures à 5 kPa pour obtenir 200 nm de SiC, les dépôts ont été effectués en 40 minutes.

Les conditions opératoires sont résumées dans la Figure 106.

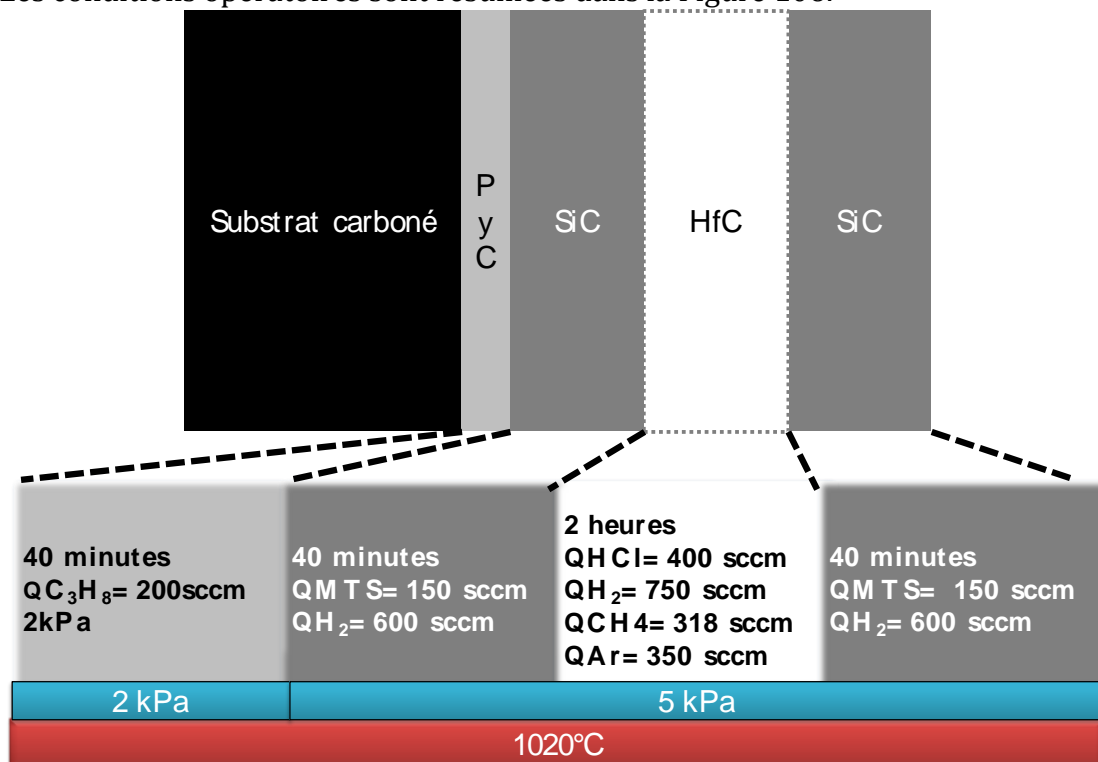


Figure 106 : Récapitulatif des conditions opératoires sélectionnées pour chacune des couches de la protection contre l'oxydation

Les mèches ainsi infiltrées sont utilisées dans le chapitre suivant pour réaliser des tests d'oxydation dans un four à effet Joule. Elles permettent d'évaluer, en comparant les multicouches suivants : PyC/SiC et PyC/SiC/HfC/SiC au sein de mèches HTA, les propriétés sous oxydation des différentes PCO.

c. Infiltration dans les préformes

Des tests d'infiltration ont été réalisés au sein de préformes 2D ½ et 3D partiellement pré-densifiées. Les conditions de dépôts sont similaires à celles décrites dans le paragraphe précédent (1020°C 2kPa pour la couche de PyC et 5kPa pour les suivantes de SiC et de HfC).

i. *2D1/2 pré-densifiées*
1. *Tomographie*

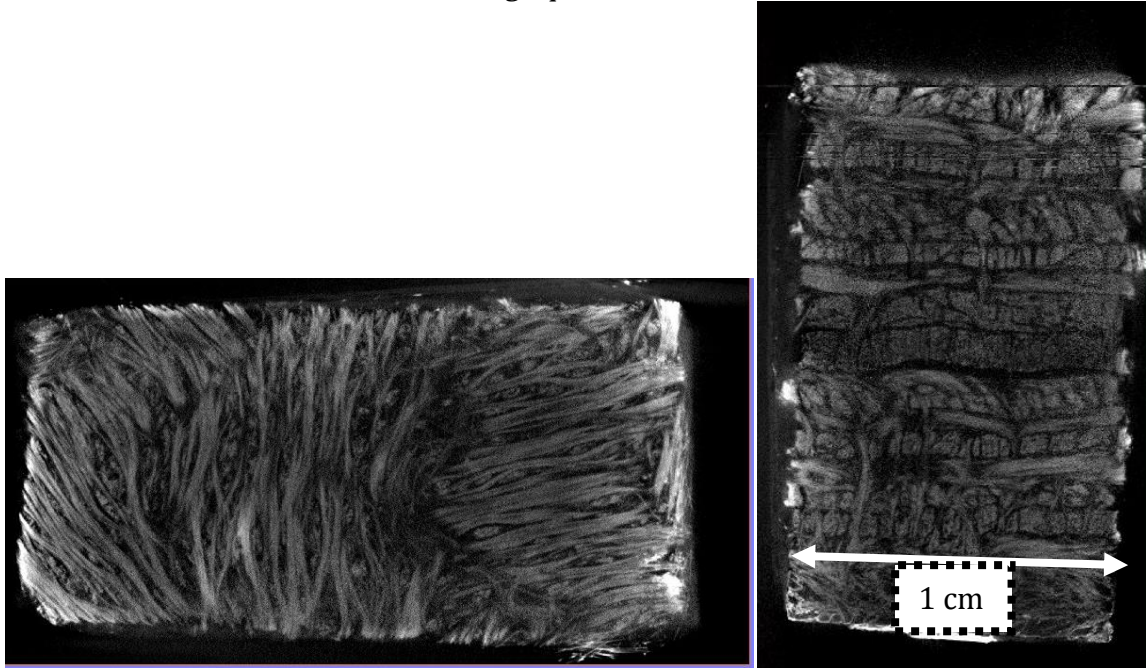


Figure 107 : Cliché de la préforme 2D 1/2 pré-densifiée après infiltration de la PCO PyC/SiC/HfC/SiC. La morphologie de l'échantillon composite C/C pré-densifié est visible sur les clichés de la Figure 107. La porosité ouverte de l'échantillon est de 20%.

2. *Analyse MEB*

La Figure 108 permet d'observer l'infiltration du multicouche dans la préforme carbonée 2D 1/2. L'infiltration a lieu jusqu'au cœur de la préforme et semble homogène.

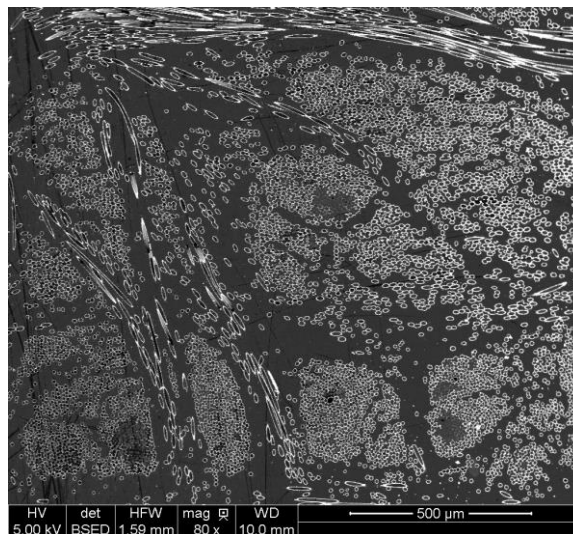


Figure 108 : micrographie MEB BSE d'une vue globale de l'infiltration du multicouche au sein d'une préforme en carbone 2D 1/2 partiellement densifiée.

En surface de l'échantillon des résidus ont permis la formation de whiskers de SiC. La Figure 109 présente le dépôt obtenu autour de quelques fibres. Cela permet au multicouche d'avoir une morphologie 3D similaire à celle présentée dans le brevet de Allemand [Allemand 2012]. L'épaisseur totale est irrégulière et varie entre un et deux micromètres.

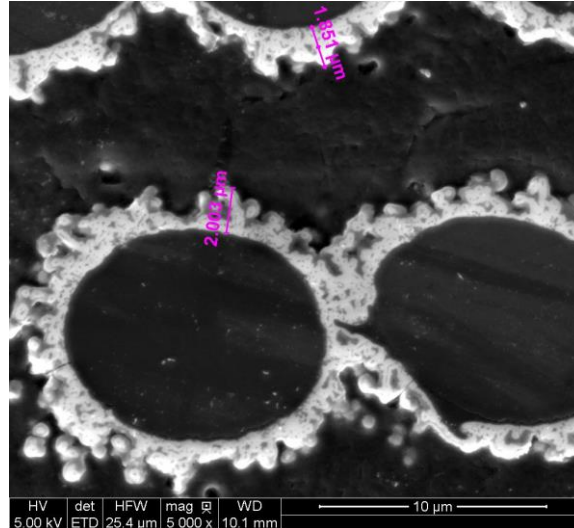


Figure 109 : micrographie MEB SE d'une fibre en périphérie de l'échantillon enrobé par un tricouche 3D.

A cœur de l'échantillon, la couche de HfC est facilement observable en électrons secondaire autour de chacune des fibres, Figure 110

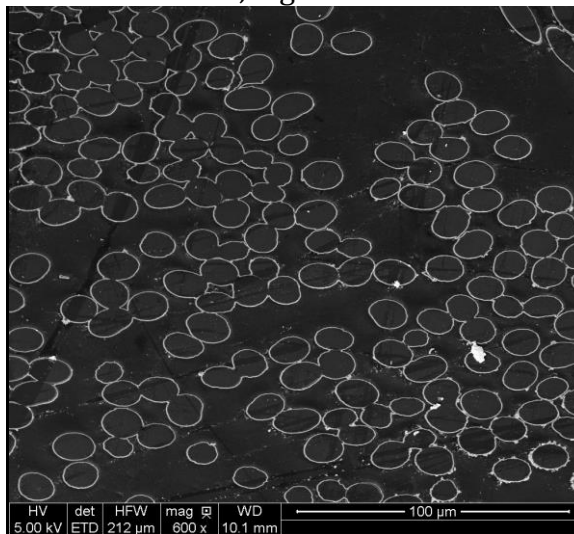


Figure 110 : micrographie du cœur de la préforme infiltrée par un multicouche.

Ainsi, il est possible d'infiltrer une préforme partiellement densifiée (il reste des porosités ouvertes) par un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC. L'épaisseur déposée est plus importante en surface qu'à cœur.

ii. *3D pré-densifiées*

L'échantillon 3D densifié est un cube de 7 mm de côté. Il subit une infiltration en utilisant les paramètres présentés précédemment (chapitre IV paragraphe I a v).

1. Tomographie

Lorsque l'échantillon 3D pré-densifié est observé en tomographie les différentes mèches de fibres qui le composent sont observables, Figure 111. La porosité ouverte de l'échantillon est de 30%. Dans la vue en coupe de l'échantillon, la protection insérée au sein de l'échantillon apparaît en blanc.

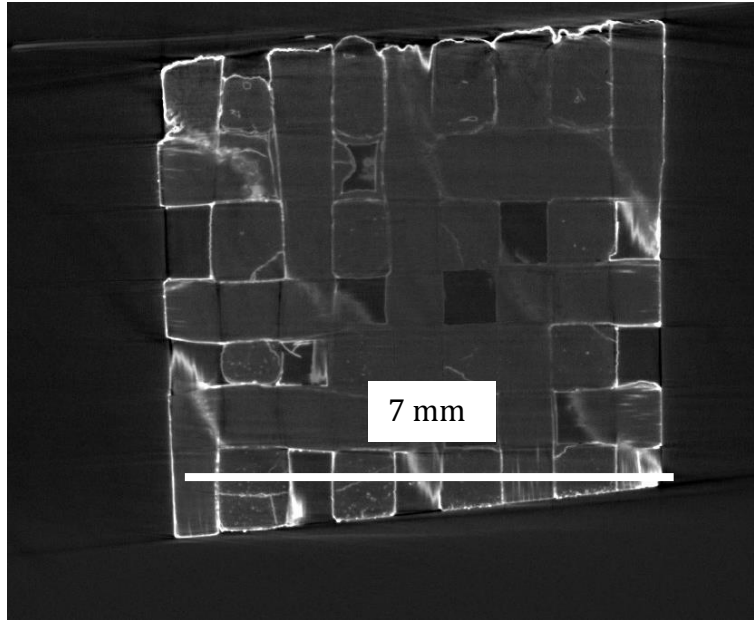


Figure 111 : Coupe de l'échantillon 3D pré densifié vue en tomographie.

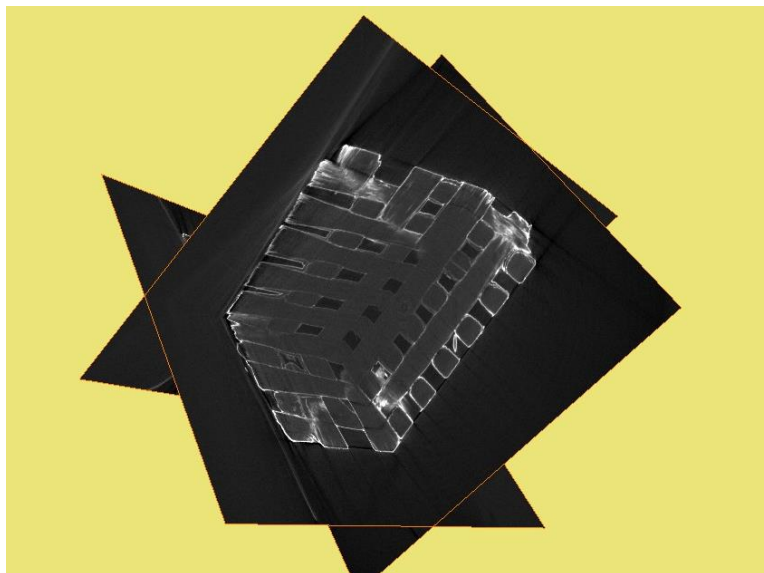


Figure 112 : Trois coupes de l'échantillon 3D pré densifié selon les axes orthogonaux vues en tomographie

La Figure 111 et la Figure 112 montrent que la PCO est plus présente sur les bords, qu'à cœur, de l'échantillon. L'infiltration est homogène sur tous les côtés de l'échantillon.

2. *MEB*

La Figure 113 permet d'observer la répartition de la protection à l'oxydation au sein des porosités de l'échantillon 3D C/C. La protection a pénétré dans les espaces inter-fils mais pas dans les espaces intra-fils.

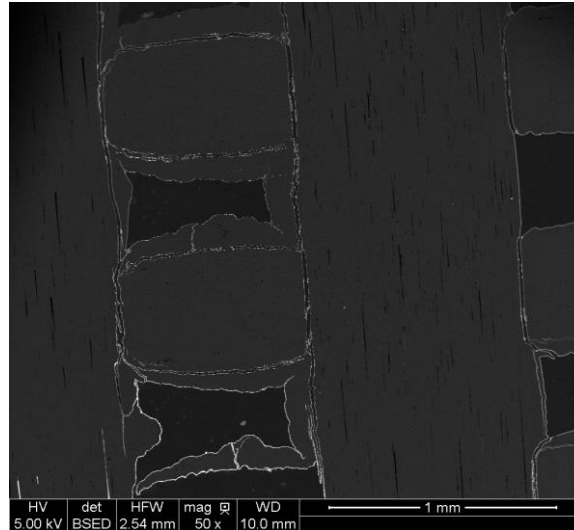


Figure 113 : Micrographie de l'infiltration d'un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC à cœur d'une préforme 3D pré-densifiée observée en électrons rétrodiffusés.

En surface la PCO est plus épaisse qu'en profondeur, Figure 114.

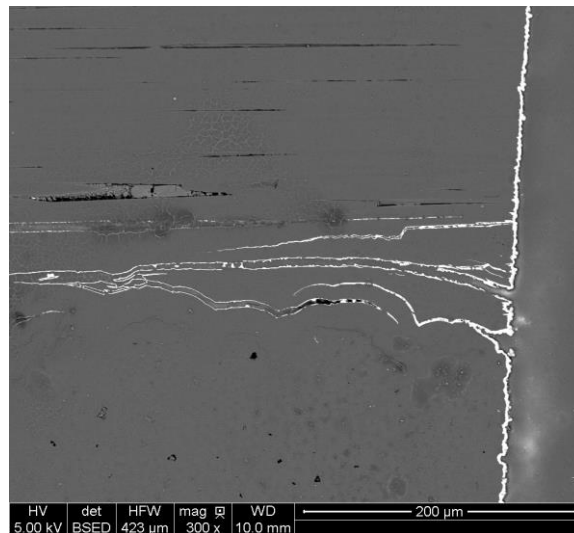


Figure 114 : Observation en électrons rétrodiffusés de la surface infiltrée par un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC de l'échantillon 3D pré-densifié.

A cœur de l'échantillon, observable dans la Figure 115, seule une fine couche de HfC est observable. A la vue de son homogénéité, il est possible de conclure qu'une très fine couche de SiC est déposée avant celle-ci. Cependant, la dernière couche de SiC n'est pas visible.

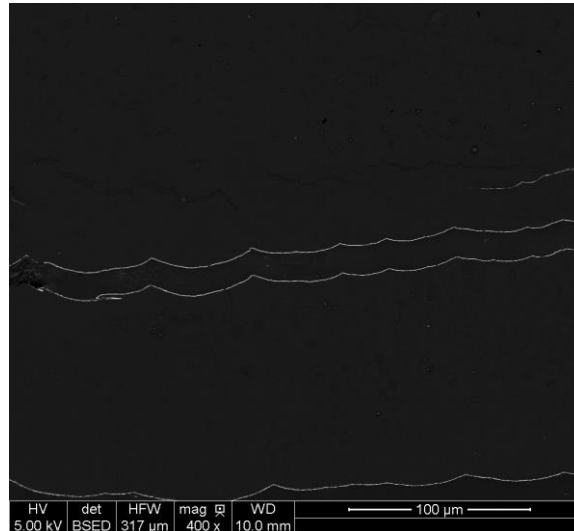


Figure 115 : Observation du cœur de la préforme 3D pré-densifiée et infiltrée par un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC.

iii. *Préforme sèche 2D aiguilletée :*

1. *Tomographie*

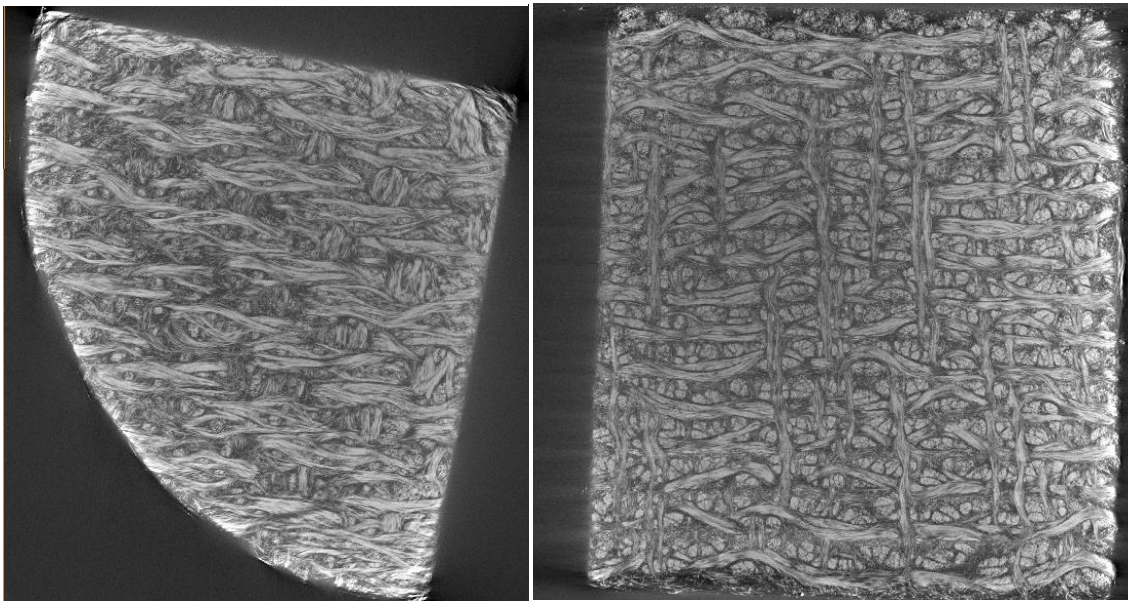


Figure 116 : coupe selon deux axes différents de l'échantillon 2D aiguilleté observé en tomographie après infiltration de la PCO.

L'analyse en tomographie permet d'observer la morphologie de la préforme 2D aiguilletée. Celle-ci moins dense que l'échantillon 3D possède cependant une morphologie plus complexe, Figure 116.

2. *Analyse MEB*

La Figure 117 permet d'observer l'évolution de l'épaisseur de la PCO au sein de l'échantillon. Autour des fibres présentes en surface de l'échantillon la PCO a une épaisseur d'environ 1 μm , Figure 117 (a), tandis qu'autour des fibres à cœur de l'échantillon la PCO a une épaisseur totale d'environ 500 nm, Figure 117 (b). Cependant il est visible que toutes les couches de SiC et de HfC sont bien présentes, et ce même à

cœur de l'échantillon. La couche de PyC est trop fine pour être observée à ce grandissement.

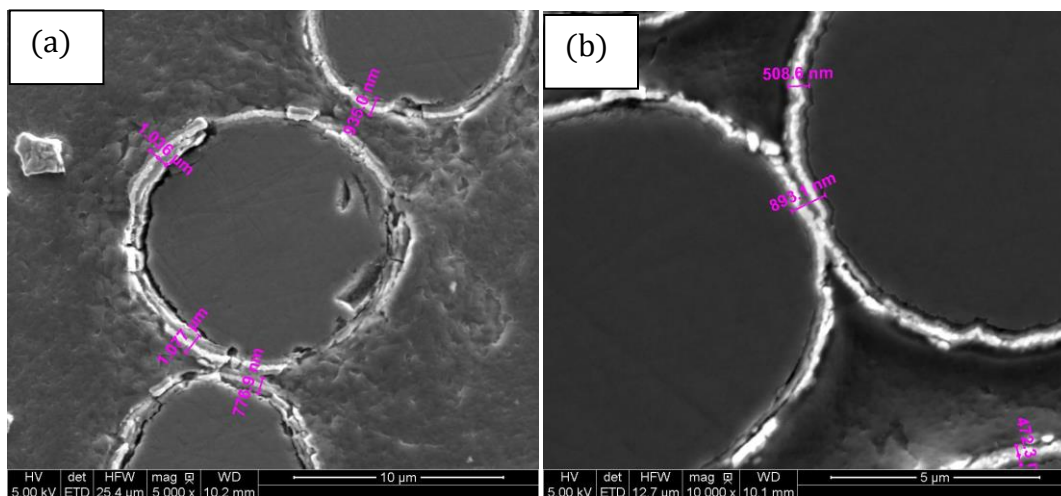


Figure 117 : Micrographie MEB SE de l'épaisseur de PCO déposée autour des fibres de la préforme (a) en surface de l'échantillon avec une épaisseur d'environ et (b) à cœur de l'échantillon avec une épaisseur d'environ 500 nm.

La Figure 118 permet d'observer la répartition de la PCO au sein de la préforme. Cette répartition est très homogène. La Figure 118 (a) permet d'observer la répartition globale à cœur de l'échantillon tandis que la Figure 118 (b) permet d'observer la répartition de la PCO au sein d'un fil de la préforme.

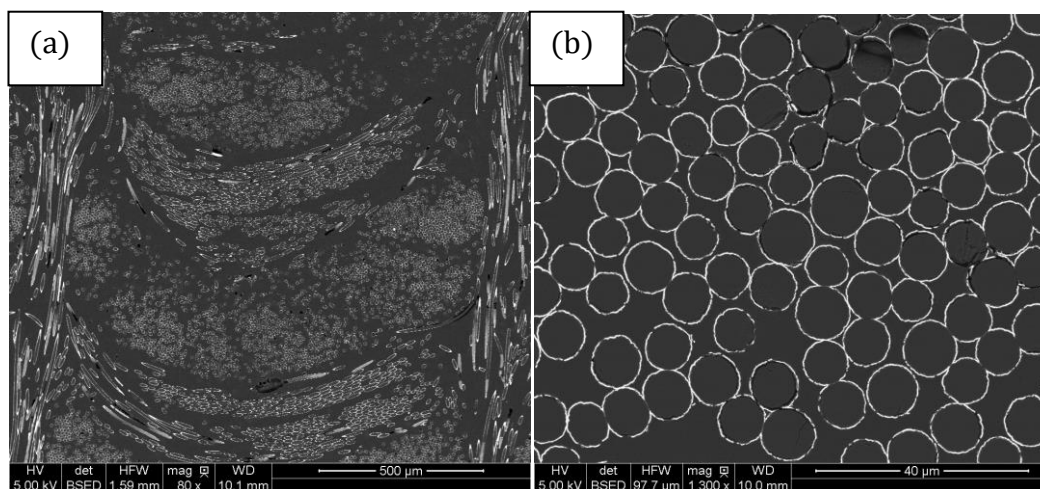


Figure 118 : Micrographie MEB BSE de la préforme infiltrée. (a) vue globale du cœur de la préforme infiltrée. (b) vue à plus fort grandissement de la préforme infiltrée.

Le procédé de CVI permet la réalisation de fines couches d'une épaisseur inférieure au micromètre. Pour des couches plus épaisses, il est nécessaire d'utiliser un autre procédé comme l'infiltration par voie liquide réactive (RMI). Ce procédé repose sur les forces de capillarité et de pesanteur qui s'exercent sur un liquide en surface d'une préforme comme dans le procédé d'infiltration par voie liquide. Plus rapide, il suppose néanmoins l'utilisation de températures élevées ce qui peut endommager la préforme. Enfin, tout comme dans le procédé de CVI, la problématique du bouchage des porosités externes peut être rencontrée.

II. L'infiltration réactive par voie liquide (RMI)

Le but lors de l'utilisation de ce procédé dans notre étude est d'infiltrer une séquence SiC/HfC/SiC en complément de la matrice carbonée dans un composite C/C.

a. Conditions de la RMI :

Au cours du procédé de RMI, l'alliage en phase liquide s'infiltré au sein de la préforme grâce à un gradient de pression provenant soit des forces de capillarité soit d'une pression appliquée. La profondeur d'infiltration, le taux de réaction et les phases formées peuvent varier en fonction de différents paramètres tels que : la composition chimique du liquide et du substrat, la morphologie du substrat (principalement la taille des porosités ouvertes), le traitement thermique appliqué et les conditions de pression et d'atmosphère utilisées.

Les traitements effectués utilisent HfSi_2 , ou du silicium, comme précurseurs métalliques. Pour l'introduction du hafnium, HfSi_2 a été choisi car il permet d'avoir une température d'infiltration plus basse que la température de fusion du hafnium pur. Il possède une fusion non congruente à 1550°C , Figure 119. Les durées d'infiltration sont variables. Les températures sont de 1800°C pour l'infiltration de HfSi_2 et de 1600°C pour le silicium. Les durées d'infiltration varient de 15 minutes pour HfSi_2 à 5 minutes pour le silicium. A 1800°C , la durée de fonctionnement du banc de mouillage dans des conditions de sécurité optimales est au maximum de 15 minutes.

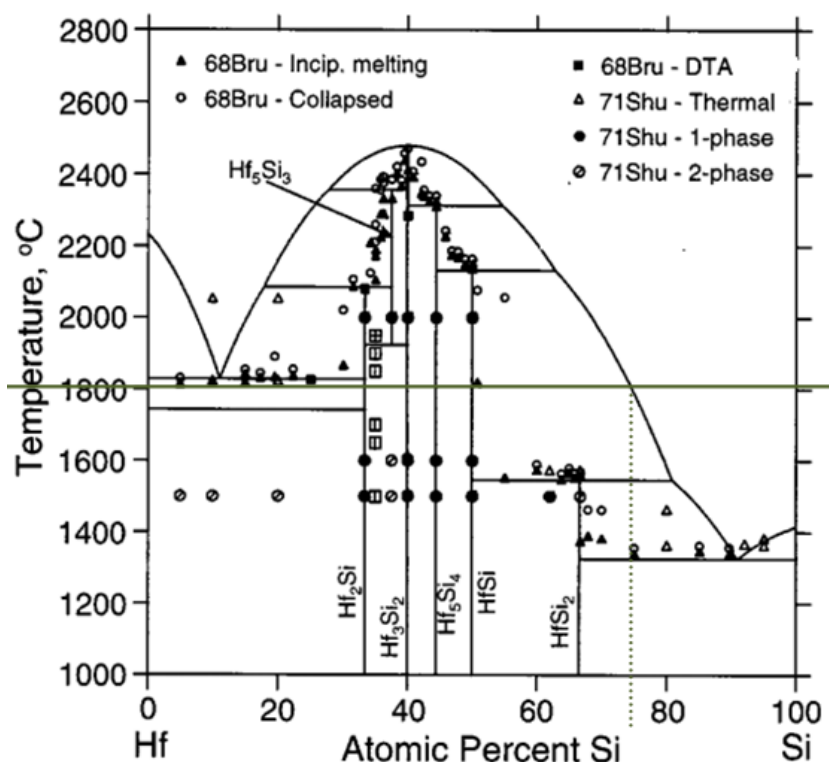


Figure 119 : diagramme de phase binaire Hf-Si [ZHAO 2000]

La formation de SiC à partir de Si et de C est plus aisée que la formation de HfC/SiC à partir de HfSi_2 , le temps de fonctionnement du banc de mouillage est donc réduit à 5 minutes pour la RMI de Si. Les échantillons utilisés (composites C/C 2D et 3D) sont partiellement densifiés par graphitisation [Dekeyrelle 2010], avant réalisation de la RMI.

b. Résultats d'infiltration dans des préformes

Les préformes utilisées sont de deux types. Dans les deux cas, elles ont été pré-densifiées par procédé Kalamazoo [Dekeyrelle 2010]. Le premier correspond à des préformes 2D ayant une porosité ouverte de 20 %. Le deuxième correspond à des préformes 3D ayant une porosité ouverte de 30%. Le volume des préformes utilisées est compris entre 350 et 450 mm³. Cela correspond à des cubes de 7 à 7,7 mm de côté. Le métal est disposé sur le dessus de la préforme avant infiltration comme présenté dans la Figure 120.

Le liquide produit infiltre la préforme que les canaux soient verticaux ou horizontaux. Il ne reste ni métal résiduel à la surface ni de phase métallique résiduelle dans les macropores de la préforme. Le carbone consommé pour la formation des carbures provient de la graphitisation de l'échantillon avant la RMI, il se présente en feuillets.

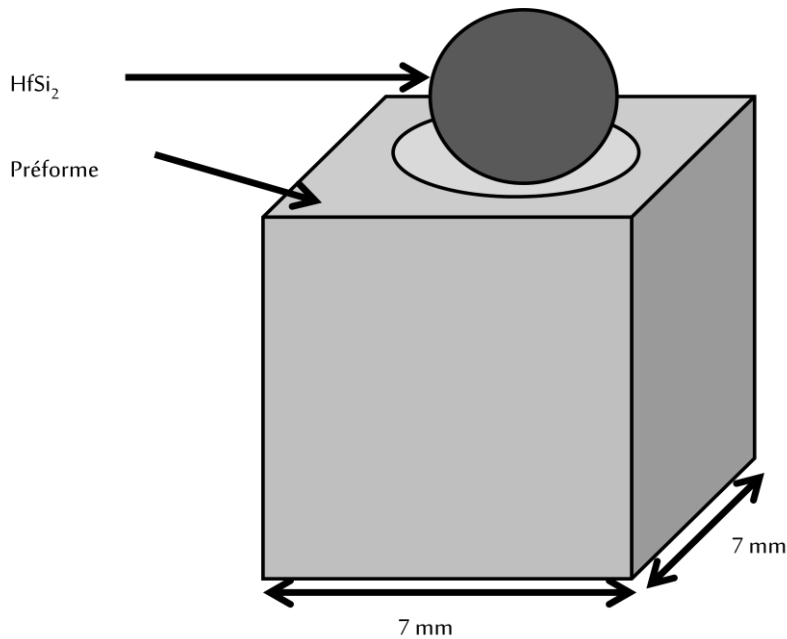


Figure 120 : Présentation de la disposition de la préforme et du métal à infiltrer avant RMI.

i. *Infiltration de $HfSi_2$ sur composite 2D à 1800°C pendant 5 minutes*

Les micrographies suivantes (Figure 121 et Figure 122) présentent les résultats d'infiltration sur une préforme en carbone 2D.

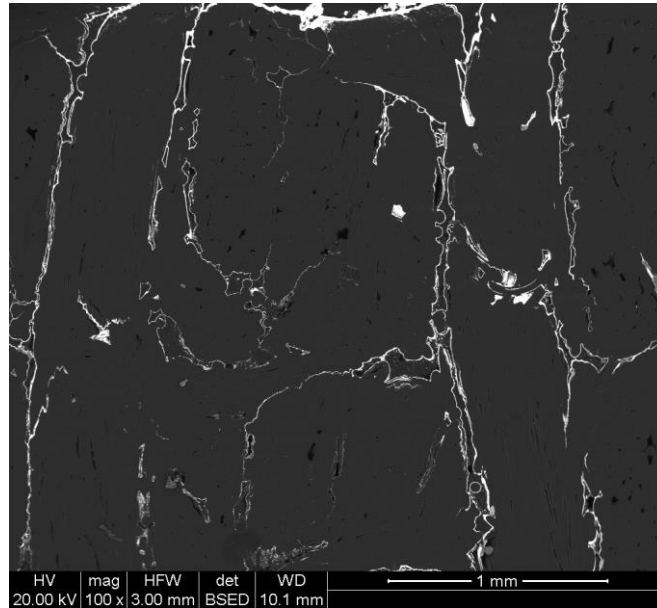


Figure 121 : Vue globale de l'infiltration réactive de HfSi₂ à 1800°C pendant 5 minutes au sein d'une préforme 2D 1/2. L'infiltration est effectuée sur toute la hauteur de l'échantillon

La surface de la préforme est recouverte d'une couche de HfC d'une épaisseur de 10 à 15 µm. Aucune phase métallique n'est observable.

il est notable que toutes les parties accessibles de l'échantillon sont recouvertes d'une couche régulière de carbures. Les grains de HfC ont une dimension comprise entre 1 et 5 µm. Malgré la consommation du carbone issu de la graphitisation et enrobant les fibres initialement, celles-ci paraissent intactes. Aucun retrait, ou décohésion, n'est observable, entre les carbures et les fibres de l'échantillon.

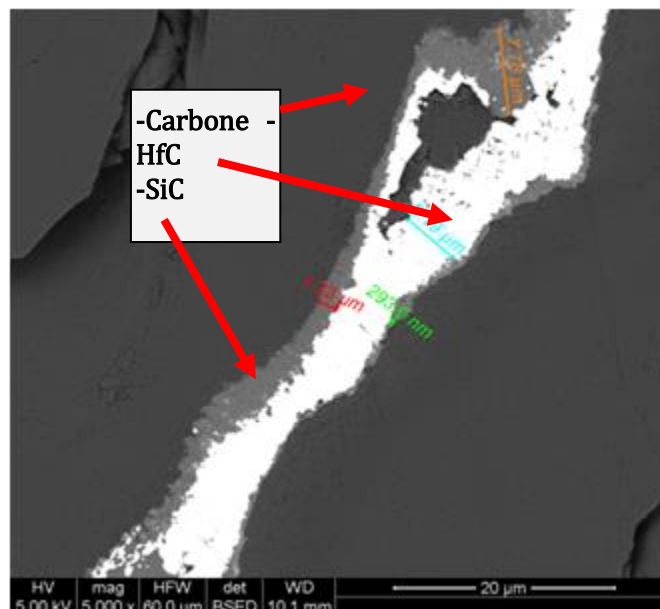


Figure 122 : Présentation d'un pore de la préforme infiltrée de SiC et de HfC.

La Figure 122 présente un pore inter-fibre de l'échantillon. Deux couches de carbures, de silicium et de hafnium, distinctes sont observables, sur chaque paroi la séquence SiC/HfC (Figure 122) est observée.

En conclusion l'infiltration par RMI dans une préforme en carbone 2D est possible sur une profondeur d'au moins 7 mm. De plus, la séquence déposée correspond bien à la première étape de formation d'un multicouche SiC/HfC/SiC, la formation d'un bicouche SiC/HfC. Cependant, la surface de l'échantillon est recouverte d'une couche de HfC de 10 à 15 μm . Enfin, l'épaisseur obtenue dans les différents canaux dépend de la quantité de matière infiltrée avant obtention des carbures. Cette quantité est largement supérieure à celle obtenue par CVI puisque chaque couche infiltrée possède une épaisseur égale ou supérieure à 1 μm .

ii. *Infiltration HfSi₂ sur composite C/C 3D à 1800°C pendant 15 minutes.*

La cavité creusée en surface de l'échantillon est utilisée pour contenir le métal utilisé pour l'infiltration. La préforme est totalement infiltrée (Figure 123).

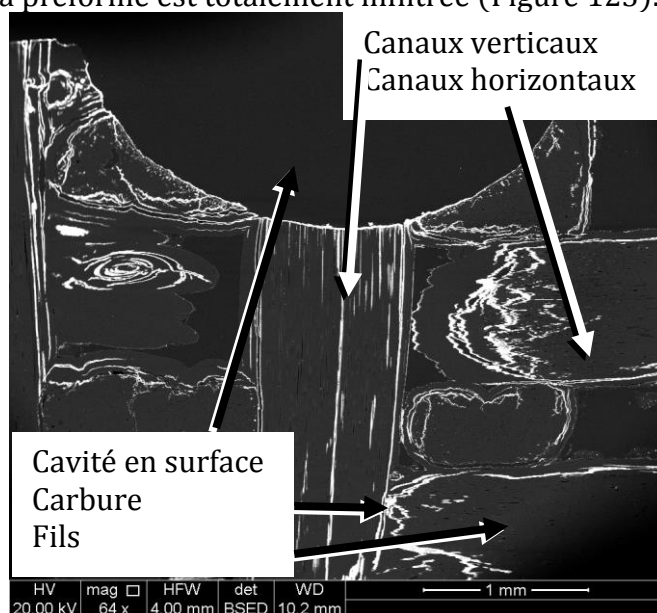


Figure 123 : Profil d'infiltration d'un échantillon C/C 3D par du HfSi₂ à 1800°C pendant 15 minutes.

Les Figure 123 et 127 présentent les pores et canaux de l'échantillon 3D C/C densifié. Ces figures confirment que l'infiltration a été réalisée entre les mèches mais aussi entre les fibres. Les espaces comblés sont majoritairement des porosités inter-fils, cependant les canaux entre les fibres ainsi qu'entre les feuillets de carbone sont parfois infiltrés et comblés de carbures.

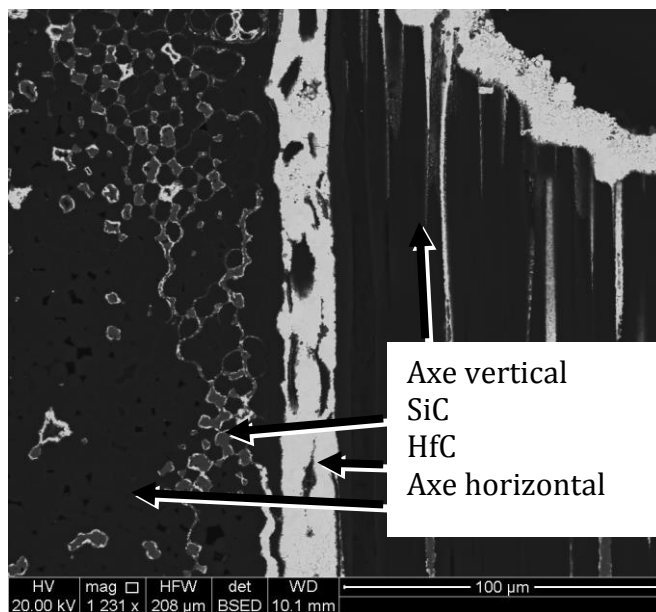


Figure 124 : Micropores comblés majoritairement de SiC/macropores comblés majoritairement de HfC.

- iii. *Infiltration de $HfSi_2$ sur C/C 3D à 1800°C pendant 15 minutes suivie d'une infiltration de silicium à 1600°C pendant 5 minutes.*

L'infiltration réactive par voie liquide de préformes C/C pré-densifiées, 2D et 3D, avec $HfSi_2$ permet de former SiC et HfC. Aucun résidu métallique n'est observable. Cependant, certains macropores sont encore accessibles après infiltration. Il est donc intéressant de les combler en partie par une couche de SiC réalisée grâce à une infiltration réactive par voie liquide de silicium. Cela permet de réaliser un multicouche SiC/HfC/SiC.

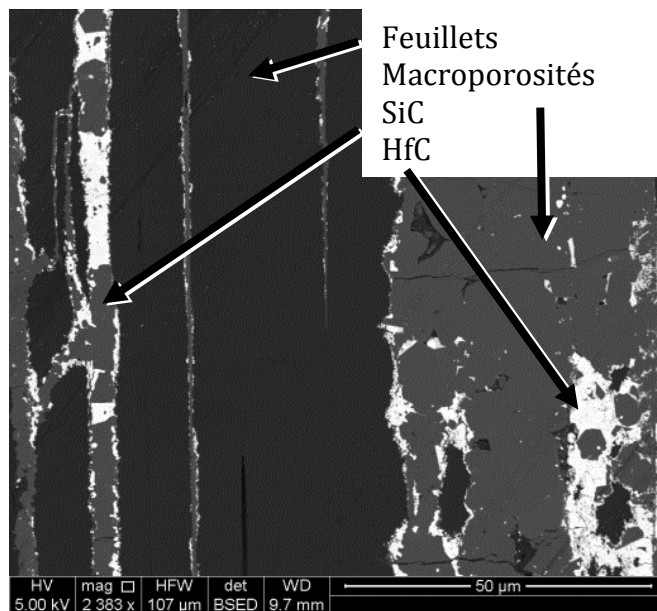


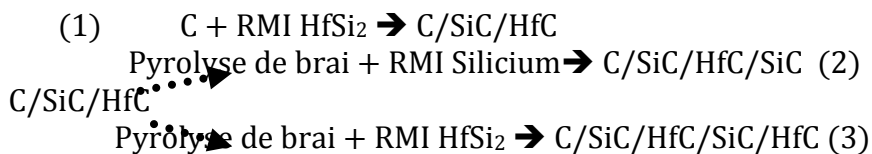
Figure 125 : Infiltration dans les porosités intra fils des carbures de hafnium et de silicium.

La Figure 125 présente l'infiltration obtenue parmi les espaces inter-feuillets. La seconde infiltration réactive, à base de silicium, comble les macroporosités avec du SiC. Cependant, la formation de plus de carbures est limitée par la capacité du carbone à atteindre le métal liquide. Afin d'infiltrer une autre séquence de SiC/HfC/SiC on peut amener du carbone par un procédé de pyrolyse de brai. Cela permet de rajouter du

carbone dans les porosités encore accessibles. Puis grâce à une autre RMI avec du $HfSi_2$ il est possible de former une nouvelle séquence de SiC/HfC. Le procédé est présenté dans le chapitre II de ce mémoire.

- iv. *Infiltration sur un C/C 3D de [$HfSi_2$ à 1800°C pendant 15 minutes + pyrolyse de brai]*2 + Si à 1600°C pendant 5 minutes*

Afin d'obtenir une répétition de la séquence SiC/HfC un échantillon subit la séquence suivante :



La première étape permet la formation de SiC/HfC. La deuxième étape allie pyrolyse de brai et RMI. Elle peut au choix former du SiC ou du HfC/SiC suivant le métal utilisé pour la RMI.

Dans le cas d'une séquence SiC/HfC/SiC/HfC/SiC voulue les étapes se succèdent dans l'ordre : étape (1) puis (3) et enfin (2).

La Figure 126 présente une vue globale de l'échantillon après réalisation de la séquence d'infiltration. L'infiltration est effectuée dans les fils, entre les feuillets de carbone et dans les macroporosités inter-fils.

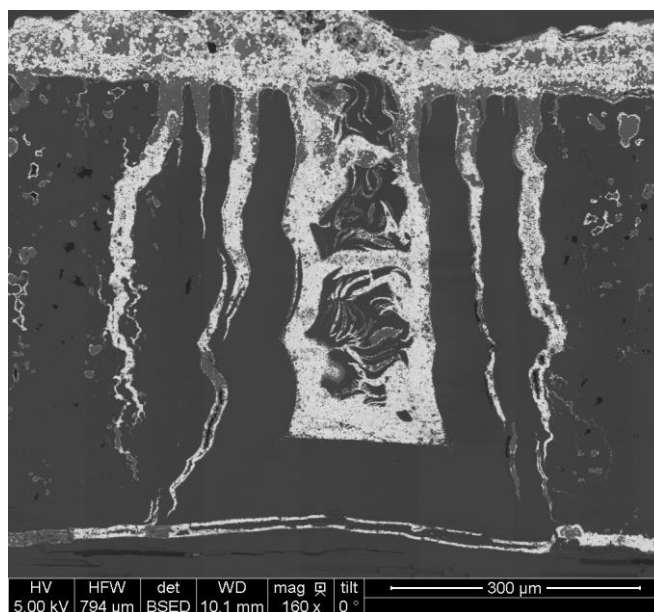


Figure 126 : Vue globale de l'échantillon après les trois RMI. Les macro et micropores sont comblés. Il y a présence d'une couche de carbure en surface de l'échantillon.

La Figure 127 présente une macroporosité du composite 3D C/C comblée. Des résidus de PyC infiltrés et non consommés par les différentes RMI sont observables.

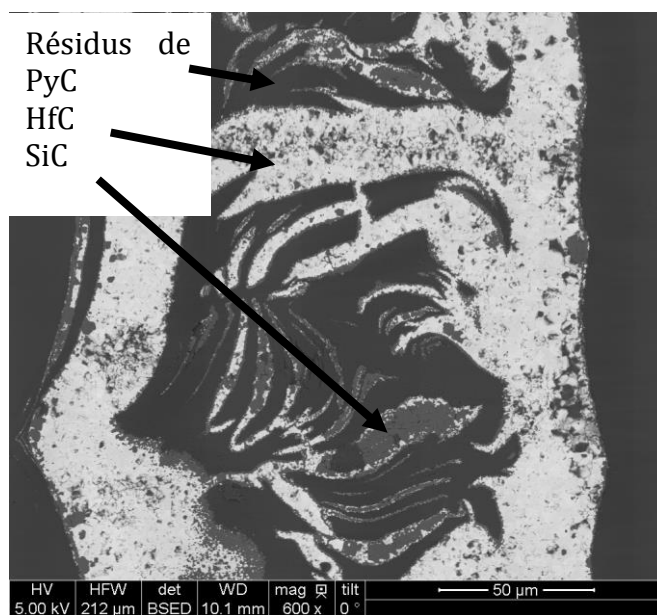
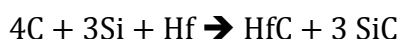


Figure 127 : Observation d'une porosité inter-fils complètement comblée par les deux RMI de HfC/SiC, celles de SiC et les pyrolyses de brais nécessaires à l'apport de carbone.

Il est donc possible de répéter la séquence SiC/HfC et de rajouter des carbures dans les macroporosités des préformes après infiltration de brai et pyrolyse [Allemand 2014].

v. *Evolution du volume molaire lors de la RMI*

Afin de déterminer la facilité avec laquelle nous pouvons combler des porosités, le calcul de la variation de volume molaire a été effectué. D'après le diagramme de phase binaire Hf-Si, Figure 119 le liquide qui s'infiltré à 1800°C et qui réagit est composé à 75 % atomique de silicium. La réaction globale alors prise en compte est présentée ci-dessous :



Le volume molaire des réactifs, 4 moles de graphite et 1 mole de hafnium et 3 moles de silicium, correspond à 70,86 cm³.mol⁻¹. Le volume molaire des produits, 1 mole de HfC et 3 moles de SiC, correspond à 52,97 cm³.mol⁻¹. Ainsi il y a une diminution du volume molaire lors de la réaction de RMI.

vi. *Phases métalliques résiduelles*

A 1800°C, HfSi₂ se décompose en un solide HfSi et un liquide dont la composition est riche en silicium (75% atomique), la quantité de liquide infiltrable représente environ 55% massique par rapport à la quantité initiale de matière.

Il est probable que seul le liquide pénètre dans la préforme, laissant HfSi en surface. Ce HfSi est ensuite perdu lors de la manipulation de l'échantillon après l'expérience de RMI car peu adhérent et/ou sous forme de poudre. Ainsi, c'est essentiellement une réaction entre le carbone de la préforme et le liquide à 75% atomique de silicium qui se produit.

Il n'y a pas non plus de phase métallique résiduelle au sein de la préforme de C/C. Cela peut être expliqué grâce au diagramme ternaire présenté ci-dessous.

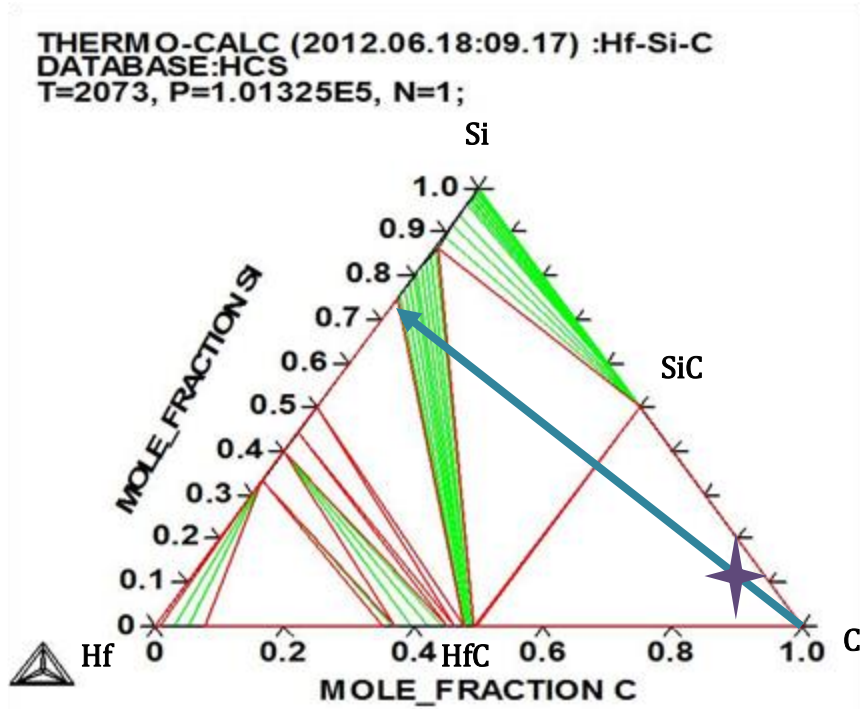


Figure 128 : Diagramme ternaire Hf-Si-C à 1800°C obtenu avec le logiciel thermo-calc.

La quantité de liquide introduit dans la préforme est limitée par le volume initial de métal qui a été placé, lui même limité par la taille du suscepteur en graphite du four de mouillage.

Ainsi, la composition du système à considérer se situe au niveau de l'étoile dans le diagramme ternaire de la Figure 128. Cela implique que les seules phases, à l'équilibre thermodynamique à 1800°C, existantes sont SiC, HfC et le carbone.

Le mélange évolue dans la direction de la flèche jusqu'à consommation totale du liquide, de composition 25 % at Hf et 75 % at Si, et obtention de HfC et de SiC, sans formation de phase métallique.

vii. *Mécanisme de compréhension de formation de la microstructure*

La microstructure observée dans les préformes correspond au schéma présenté dans la Figure 129. Elle correspond à un revêtement bicouche de carbures sur le carbone, C/SiC/HfC. La première couche observée en surface du carbone est du SiC. La couche de HfC vient par la suite.

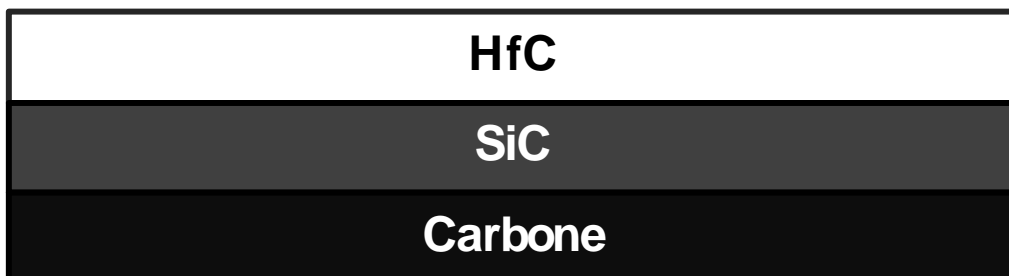


Figure 129 : Schéma de la microstructure du multicouche obtenu.

La séquence de couches de réaction développées aux interfaces implique qu'il y a diffusion d'éléments dans ces couches et que les équilibres locaux aux interfaces sont respectés. Cette séquence peut ainsi être expliquée en suivant le chemin de diffusion dans le diagramme ternaire Hf-Si-C. Cela consiste à relier le carbone au liquide de composition 25% at Hf et 75 % at Si en passant par les conodes comme à la Figure 130. Il y a alors plusieurs possibilités telles que : (i) celle où en partant du carbone le chemin passe par SiC puis HfC (Fig. 131.a) ou (ii) celle où le chemin passe d'abord par HfC, SiC puis par le liquide contenant 87%at de silicium avant d'aboutir au liquide ayant une teneur de 75% at de silicium (Fig. 131.b). Ce dernier cas n'est pas possible car l'activité du silicium varierait en sens inverse sur le segment dans le liquide par rapport aux autres segments empruntés par le chemin de diffusion. La diffusion des espèces ne peut se faire qu'en gradient d'activité décroissant. Ainsi, l'activité du silicium relativement faible dans le liquide au contact avec le carbure formé implique la séquence observée C/SiC/HfC.

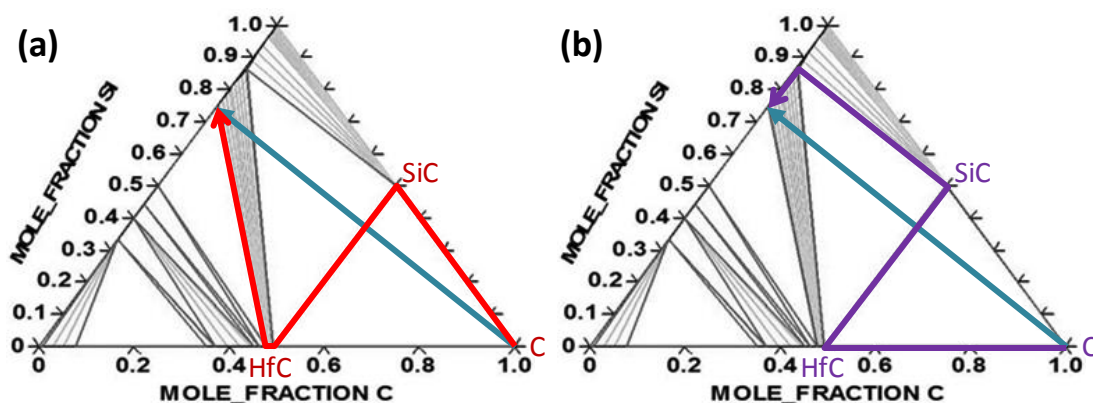


Figure 130 : Chemins de diffusion dans le diagramme ternaire Hf-Si-C à 1800°C en accord avec la séquence formée C/SiC/HfC (a) et en désaccord (b).

III. Conclusion du Chapitre IV

L'infiltration du multicouche PyC/SiC/HfC/SiC a été effectuée avec succès grâce à deux procédés : la CVI (infiltration chimique par voie gazeuse) et la RMI (infiltration réactive par voie liquide)

Le premier procédé a prouvé son efficacité pour enrober chaque fibre d'une mèche autant d'un bicouche PyC/SiC que d'un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC. De plus, il a permis une infiltration des mêmes multicouches au sein de composites, C/C 3D et 2D1/2 préalablement densifiés, sur plusieurs millimètres d'épaisseur en remplacement d'une partie de la matrice. Plusieurs paramètres tels que la température, le volume libre et la surface de dépôt ont été étudiés. Lors de la CVI, il y a compétition entre la formation d'un dépôt (et donc bouchage des porosités) et l'infiltration des espèces chimiques précurseurs du carbure. Par conséquent, pour limiter la cinétique de dépôt et améliorer l'infiltration de HfC la température de travail sélectionnée est abaissée de 1050°C à 1020°C. Le volume libre est un paramètre difficile à contrôler au sein de mèches de carbone. Ne pouvant l'augmenter ou le réduire à volonté, le choix est porté sur l'obtention d'un volume libre relativement homogène entre tous les échantillons. Pour

cela, les mèches de carbone ne sont plus désensimées avant préparation des cadres mais, après, lors de la montée en température au sein du four.

Les mèches infiltrées permettent d'effectuer des tests d'oxydation. Les résultats sont présentés dans le chapitre VI.

Le deuxième procédé d'infiltration, la RMI, a permis la réalisation d'une matrice multicouche (SiC/HfC/SiC) au sein de composites C/C 3D et 2D préalablement pré-densifiés par caléfaction. Une infiltration des micro- et macro-pores est observée. L'utilisation de HfSi_2 comme précurseur permet une bonne infiltration et l'absence de phase métallique. Ce procédé plus rapide que la CVI ne permet néanmoins pas l'obtention d'un multicouche d'épaisseur et de morphologie aussi bien contrôlée qu'avec la CVI. Le mécanisme de formation du multicouche est encore mal connu, cependant une séquence en plusieurs étapes avec une première formation d'une couche de HfC discontinue semble être très probable. Néanmoins, l'étude de l'activité du carbone dans le système devrait être effectuée afin de mettre en évidence le mécanisme de formation.

La sélection de l'un ou de l'autre de ces procédés ne dépend que de la position du multicouche voulue au sein du composite, du temps imparti pour la réalisation du matériau et du contrôle désiré de l'uniformité et de l'homogénéité des couches. En RMI le contrôle du rapport HfC/SiC obtenu est difficile au sein des pores alors que lors de l'utilisation de la CVI celui-ci est contrôlé.

C'est à partir des résultats de tests d'oxydation d'échantillons infiltrés à différentes échelles présentés au chapitre V qu'il sera possible de choisir un type de conception de la PCO au sein du composite ainsi que le procédé d'élaboration associé.

Chapitre V:
Comportement de la protection sous oxydation

La protection contre l'oxydation à haute température développée peut être positionnée soit en surface de l'échantillon soit en son sein autour de chacune des fibres. Les deux possibilités ont été évaluées dans cette étude.

Dans un premier temps, les échantillons massifs de la protection HfC/SiC et les échantillons C/C revêtus des deux types de revêtements développés par Szwedek [Szwedek 2011] sont oxydés sous air au four à image d'arc puis caractérisés. Le comportement d'une protection de surface sur un échantillon C/C revêtu par une PCO peut ainsi être déterminé.

Dans un second temps, les mèches de carbone infiltrées présentées dans le chapitre IV sont oxydées en les chauffant par effet Joule sous une atmosphère faiblement oxydante. Ce choix d'environnement permet de tester des dépôts fins (environ 1 μm) à des températures très élevées ($T > 1600^\circ\text{C}$). Par ailleurs, ces conditions d'oxydation se rapprochent de celles autour d'une mèche au sein d'un composite C/C lors de l'oxydation de celui-ci. En effet, la chaleur se transmet en partie par les fibres de carbone et la pression partielle en oxygène est très abaissée vis-à-vis du milieu extérieur. Contrairement à un chauffage par image d'arc, la perte de protection du revêtement entraîne la destruction des fibres, l'élément chauffant.

I. Comportement des échantillons massifs et revêtus par CVD sous oxydation au four à image d'arc

a. Réalisation des échantillons

i. *Echantillons massifs*

Des pastilles de 6 cm d'épaisseur et d'un diamètre de 10 mm sont élaborées par frittage. La poudre de départ est une poudre de HfC, de $d_{50} = 35 \mu\text{m}$, préalablement revêtue d'une couche de SiC de 1 μm d'épaisseur par CVD en lit fluidisé (FBCVD) par Lifco Industrie (France). Par la suite, cette poudre core-shell est frittée par spark-plasma sintering (SPS) (Chapitre 2 partie II). Ce type d'échantillon est nommé échantillon A dans la suite de l'étude.

ii. *Echantillons revêtus par CVD*

Le deuxième type d'échantillons (nommés échantillons B et C) est constitué d'un revêtement multicouche de $(\text{SiC}/\text{HfC})_n$ déposé par LPCVD sur des composites C/C à 1000°C et 5kPa. Ils ont été réalisés lors de la thèse de Szwedek [Szwedek 2011]. Ces échantillons ont les mêmes dimensions que l'échantillon A.

L'échantillon B comprend un revêtement multicouche constitué de dix couches alternées de SiC et de HfC (4 couches de HfC et 6 couches de SiC) déposées sur un composite C/C similaire au dépôt du brevet de Kaplan [Kaplan 1994]. Le schéma de l'organisation des cinq premières couches est présenté dans la Figure 131. Cette organisation des couches est considérée à deux dimensions.

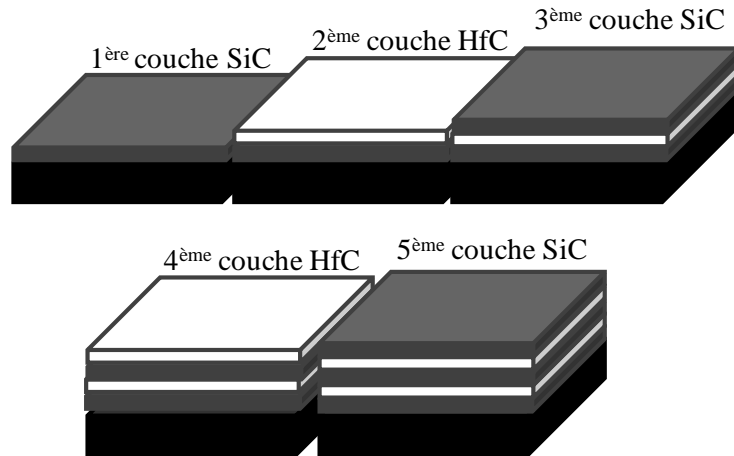


Figure 131 : Schéma de la structure des 5 premières couches de l'échantillon B correspondant à une structure 2D.

L'échantillon C correspond à cinq couches alternées de HfC et de SiC déposées selon une structure 3D suivie de cinq autres couches de HfC et de SiC alternées mais avec une structure 2D.

Dans cet arrangement 3D, la première couche de SiC est déposée sous forme de whiskers (et non d'une couche dense et parfaitement plane comme dans la structure 2D). Le schéma de l'organisation correspondant aux cinq premières couches est présenté dans la Figure 132. Les cinq dernières couches sont identiques aux cinq premières de l'échantillon B.

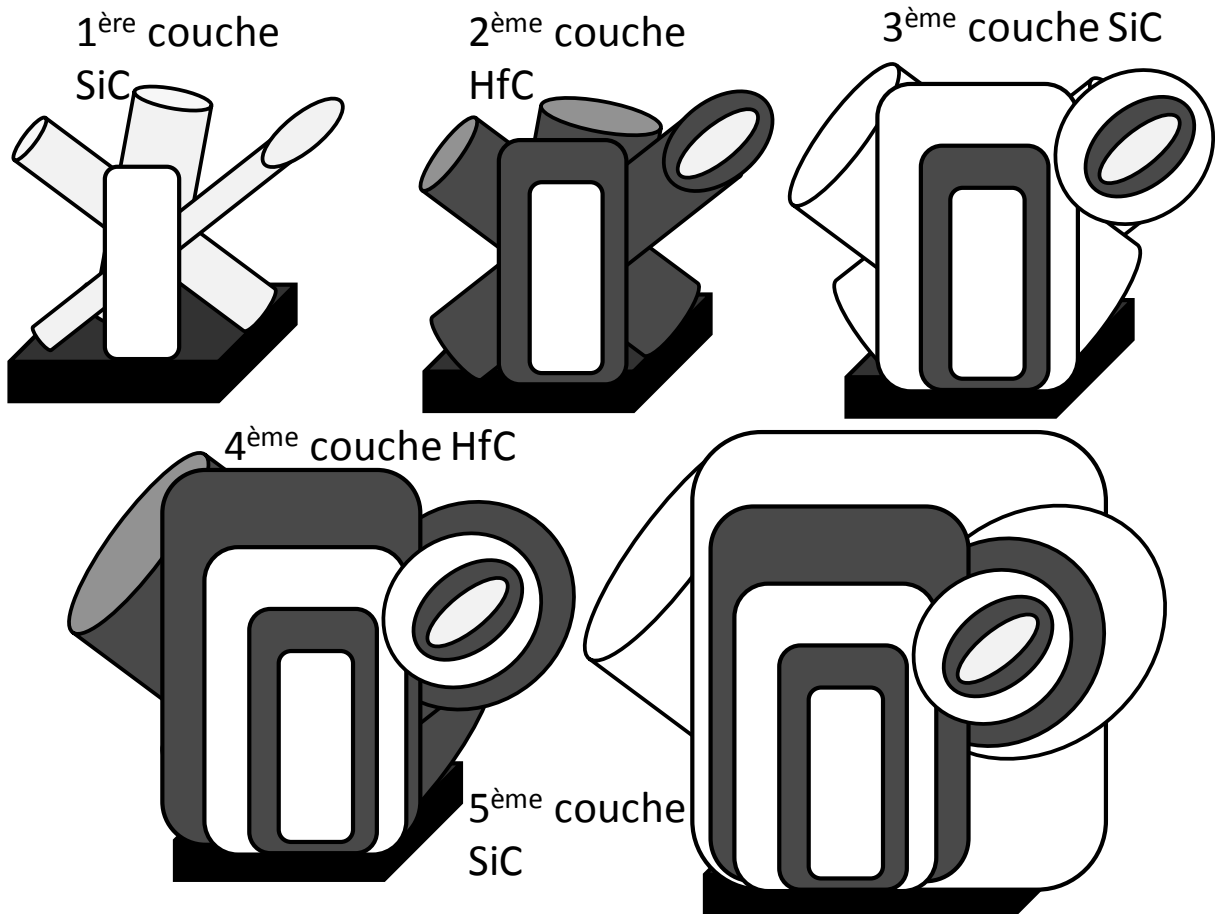


Figure 132 : Schéma de l'arrangement des 5 premières couches de l'échantillon C correspondant à un revêtement 3D.

Le troisième type d'échantillon, nommé D, est un composite C/C revêtu de SiC. Il est présenté sur les micrographies (a) et (b) de la Figure 133. L'épaisseur du revêtement est d'environ 22 μm . Dans les porosités de la préforme, le SiC s'infiltré jusqu'à 1,3 mm de profondeur.

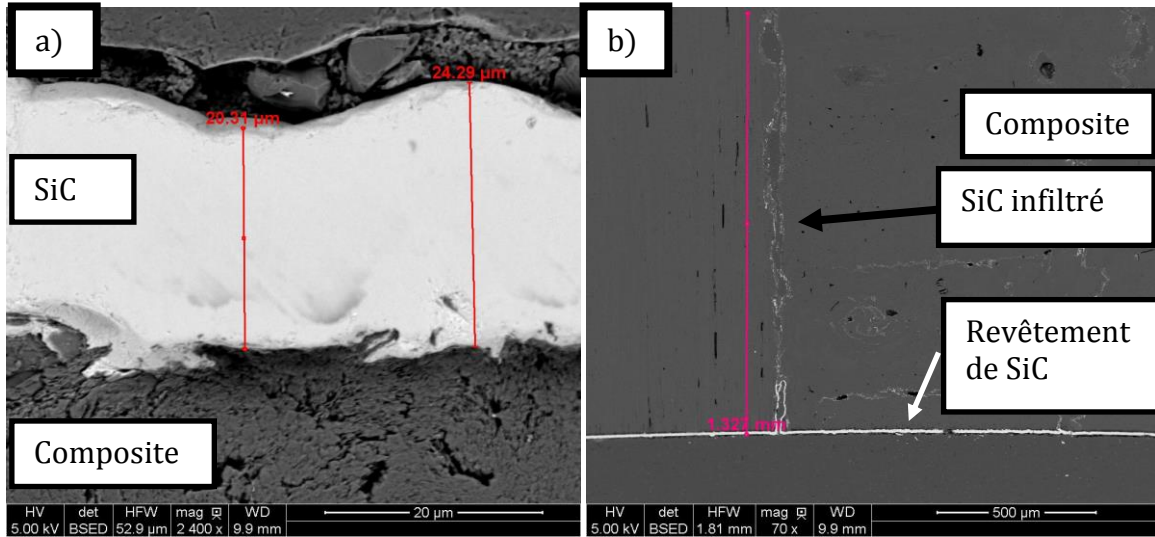


Figure 133 : Micrographies MEB BSE du revêtement (a) et de l'infiltration (b) d'une PCO composée de SiC sur un composite C/C 3D.

L'ensemble des échantillons oxydés et leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : récapitulatif des échantillons oxydés.

Echantillon	A	B	C	D
Type	Massif	2D (10 couches)	3D + 2D (10 couches)	1 couche de SiC
Composition	HfC/SiC	Composite C/C + (HfC/SiC) ₅	Composite C/C + (HfC/SiC) ₅	Composite C/C + SiC
Voie de synthèse	FBCVD + SPS	CVD	CVD	CVD
Epaisseur	Echantillon : 6 mm	Revêtement : 20 μm	Revêtement : 40 μm	Revêtement : 22 μm

La différence d'épaisseur entre les revêtements des échantillons B et C provient de la première couche de l'échantillon C. Celle-ci étant sous forme de whiskers, le volume occupé est plus important que celui d'une couche plane comme sur l'échantillon B. Ainsi à temps de dépôt et nombre de couches identiques pour les échantillons B et C, l'épaisseur de leur revêtement diffère.

b. Paramètres du test d'oxydation réalisé

Les échantillons ont été oxydés sous air ambiant dans un four à image d'arc présenté dans le chapitre 2 partie III.

La température au centre des échantillons est mesurée par un thermocouple de type C et atteint 1600°C en 50 s puis 2000°C en 200 s, Figure 134. Les échantillons sont maintenus ensuite à 2000°C pendant 5 s.

Sept échantillons ont été oxydés. La durée et la température de test correspondent à la destruction totale du revêtement de l'échantillon B. Le gradient de température entre le centre et le coté de la surface de l'échantillon entraîne un gradient d'endommagement.

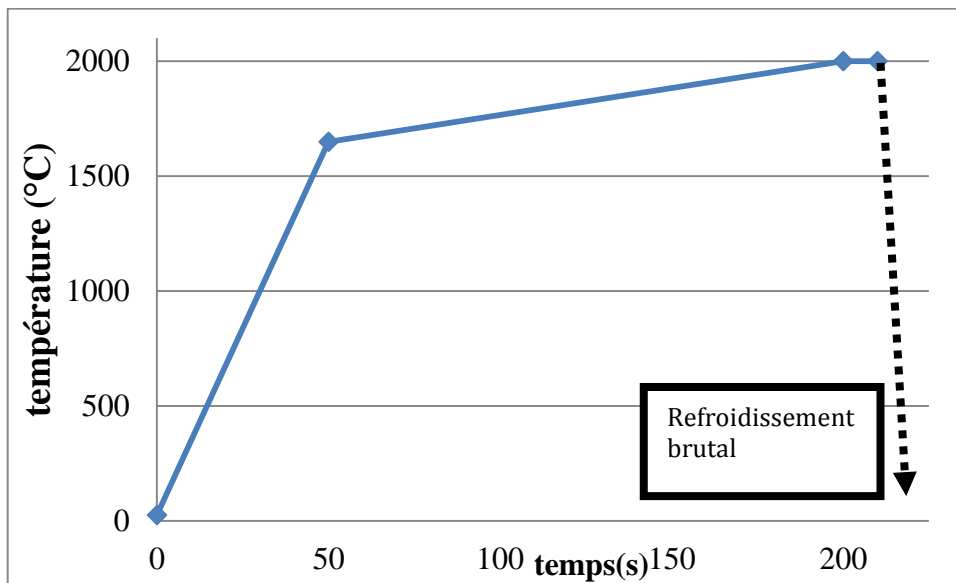


Figure 134 : Profil de température appliqué lors du test d'oxydation au four à image d'arc

Le refroidissement étant très rapide, un obturateur se ferme devant l'échantillon, ce dernier peut être considéré comme trempé.

c. Observation des échantillons

i. *Echantillons massifs*

1. *Etat initial*

La Figure 135 a) présente une particule de HfC avant dépôt FBCVD. La Figure 135 b) correspond à une vue en électrons rétrodiffusés de la poudre de HfC revêtue de SiC. Le revêtement est uniforme. Les particules revêtues apparaissent grises, celles non revêtues apparaissent blanches.

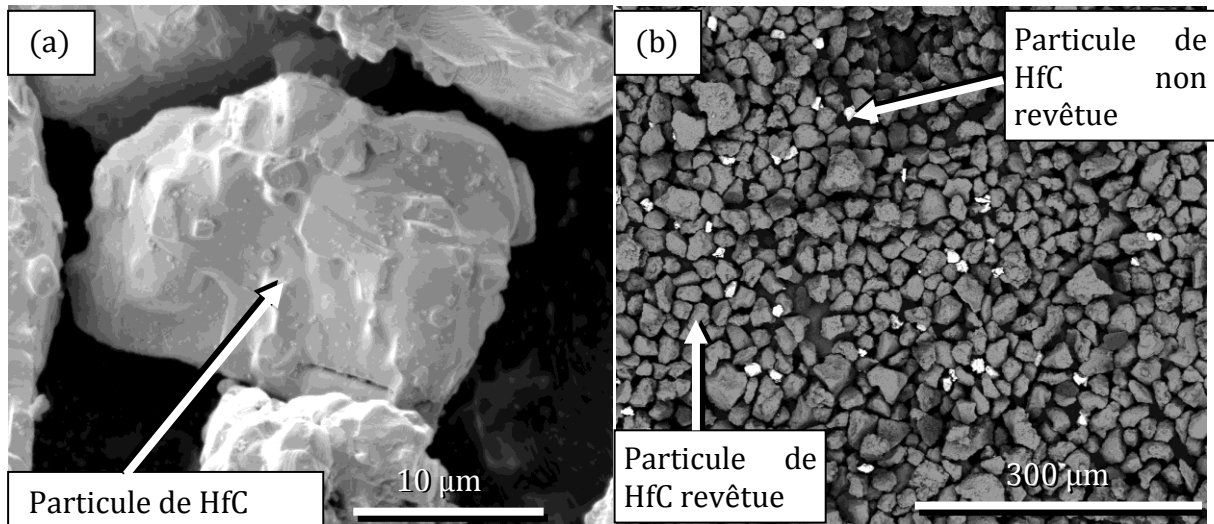


Figure 135 : Micrographie MEB SE (a) morphologie d'une particule de HfC avant dépôt FBCVD. (b) observation en BSE de la poudre core-shell revêtue SiC, les particules blanches ne sont pas revêtues.

La Figure 136 présente une section polie d'un échantillon massif avant oxydation (échantillon A). Une couche homogène de SiC est observable autour de chacune des particules initiales.

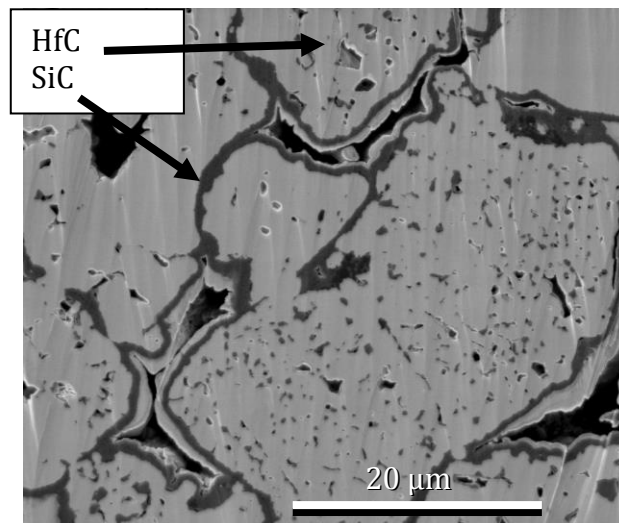


Figure 136 : Micrographie MEB SE d'une section polie d'un échantillon massif.

2. *Etat oxydé*

L'échantillon A présentant une épaisseur importante, les étapes de la progression de l'oxydation sont plus facilement discernables. Cette dernière n'affecte qu'une épaisseur très faible de l'échantillon.

Après oxydation, les phases cristallisées sur l'échantillon sont identifiées par DRX. L'analyse de la surface de l'échantillon donne un diffractogramme typique de l'oxyde de hafnium $\text{HfO}_{2(s)}$ sous forme monoclinique, correspondant à la fiche JCPDS N°04-005-4474 (Figure 137). $\text{HfO}_{2(s)}$ est la seule phase détectée. L'oxyde de surface est suffisamment épais pour empêcher la diffraction de la partie de l'échantillon encore saine sous cet oxyde.

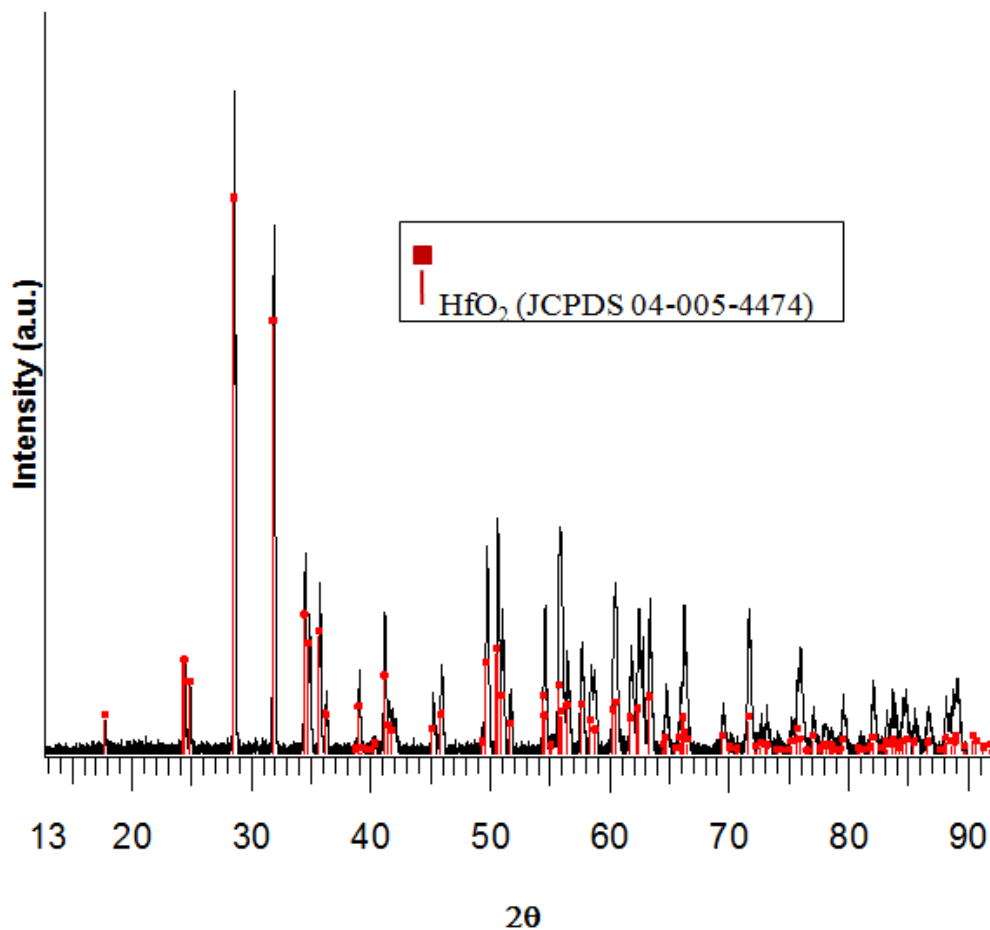


Figure 137 : Diffractogramme de la surface de l'échantillon A après oxydation à 2000°C sous air et trempé lors du refroidissement.

L'échantillon est composé de 3 zones, observées au MEB, Figure 138. La zone 1 d'une épaisseur de 5,9 mm n'est pas endommagée, Figure 138 (b). L'épaisseur initiale est de 60 mm. Cette zone est composée de grains de HfC enrobés de SiC. Aucun changement de taille de grain n'est observé par rapport aux particules initiales.

La zone 2 d'une épaisseur de 100 μm , Figure 138 (c), est d'aspect granulaire très poreux. Aucune présence de silicium n'est détectée.

La zone 3, d'une épaisseur de 250 μm , est située à la surface de l'échantillon, Figure 138 (d). Elle est composée d'un mélange de grains arrondis de HfO₂ dans une phase vitreuse continue, Figure 138, Figure 139 et Tableau 17. En DRX seule la phase HfO₂ est identifiée puisque cristallisée.

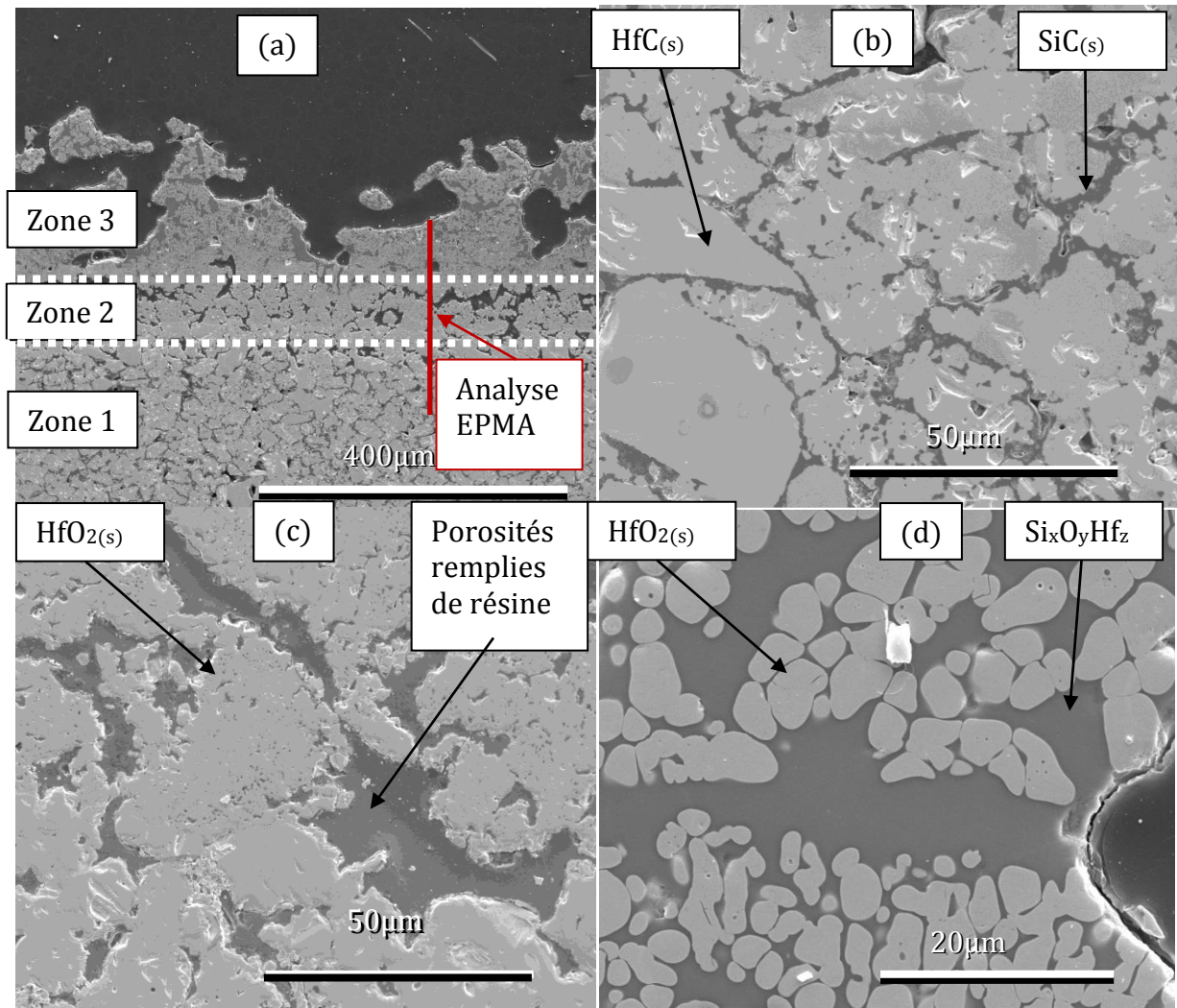


Figure 138 : Micrographies MEB SE, observations de l'échantillon A après oxydation à 2000°C sous air et trempé lors du refroidissement : vue globale de sa section avec les trois zones (a), vue à plus fort grossissement de la zone 1 composée des deux carbures (b), vue globale de la zone 2 composée de $\text{HfO}_2(s)$ (c), vue globale de la zone 3 composée de deux oxydes (HfO_2 et $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$) (d).

Sur la zone 3, l'analyse EDX met en évidence que la phase vitreuse est majoritairement composée de silicium (plus de 30% at) avec de l'oxygène (plus de 60% at) ainsi que d'un peu de hafnium (moins de 5 % at) correspondant à la formule $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$. Les nodules d'oxyde sont composés de hafnium et d'oxygène dans les proportions de HfO_2 . Ce résultat a été confirmé par microsonde (EPMA).

L'épaisseur totale de la zone oxydée (zones 2 et 3) est de 350 μm pour une épaisseur totale de l'échantillon de 6 mm.

La Figure 139 indique les quantités de chaque élément mesurées lors de l'analyse par micro-sonde. Le Tableau 17 liste les quantités moyennes des éléments observées dans les différentes zones de l'échantillon. La présence des joints de grains et les porosités de l'échantillon remplies de résine sont prises en compte et peuvent perturber la mesure. La composition en hafnium (en % at) déterminée par microsonde est quasi-constante sur l'ensemble de l'échantillon (Tableau 17, Figure 138 et Figure 139). Le silicium est présent dans les zones 1 et 3. La zone 2 ne présente aucune trace de silicium. Le pourcentage atomique de carbone diminue de la zone 1 à la zone 3. Dans la zone 2 les

pics du carbone correspondent à la résine présente dans les porosités. Dans la zone 3 le carbone n'est plus détecté.

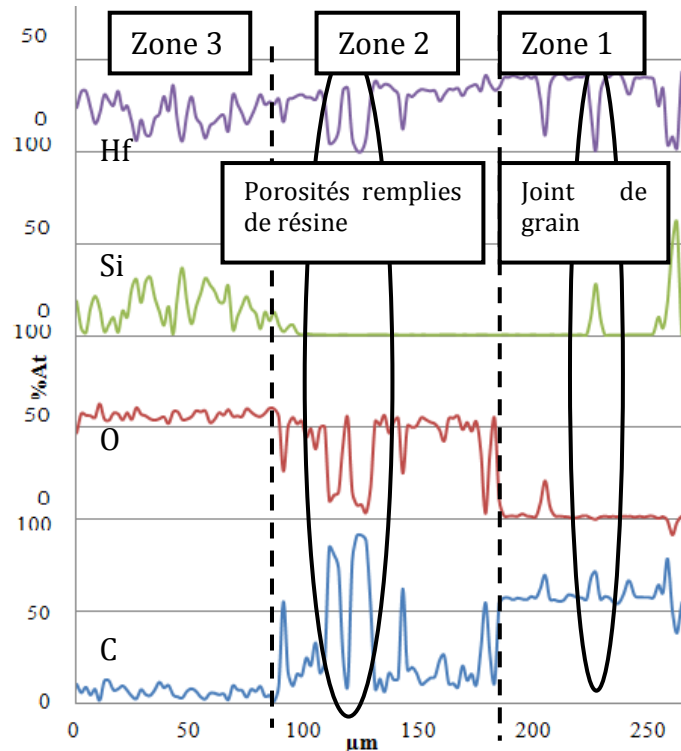


Figure 139 : analyse EPMA de l'échantillon A après oxydation à 2000°C sous air et trempé lors du refroidissement.

Le Tableau 17 présente les compositions moyennes des différentes zones de l'échantillon.

Tableau 17 : compositions moyennes des zones de l'échantillon A après oxydation à 2000°C sous air.

élément	Composition moyenne (%at)		
	zone 3	zone 2	zone 1
Hf	21	28	33
Si	15	0,5	7
O	57	41	2
C	7	30,5	58

Par ailleurs, la zone 1 non oxydée est composée de grains de HfC enrobés de SiC. La zone 2 est composée de HfO_{2(s)} poreux. La zone 3 est composée de nodules de HfO_{2(s)} combinés avec du Si_xO_yHf_z amorphe.

L'observation MEB de la microstructure de l'échantillon A oxydé met en évidence la présence de porosités dans la zone 3 qui proviennent de la formation de gaz, Figure 140.

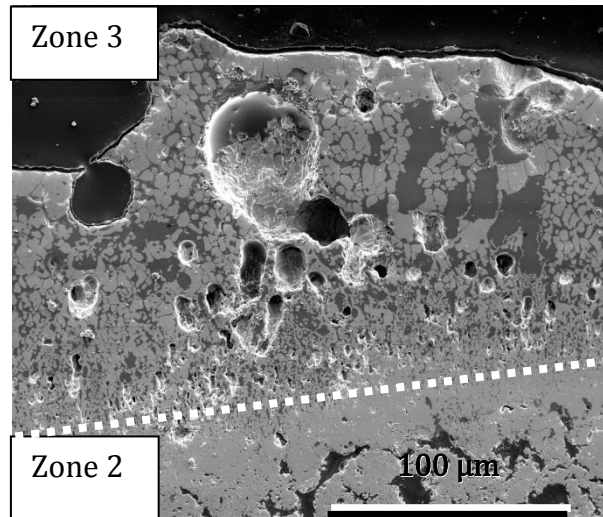


Figure 140 : Micrographie MEB SE des porosités de la surface oxydée de l'échantillon A après oxydation à 2000°C sous air.

Une des particularités de la zone 3 est la présence de dendrites cristallisées contenant du hafnium. Elles sont plus visibles dans les zones constituées majoritairement de phase vitreuse, Figure 141.

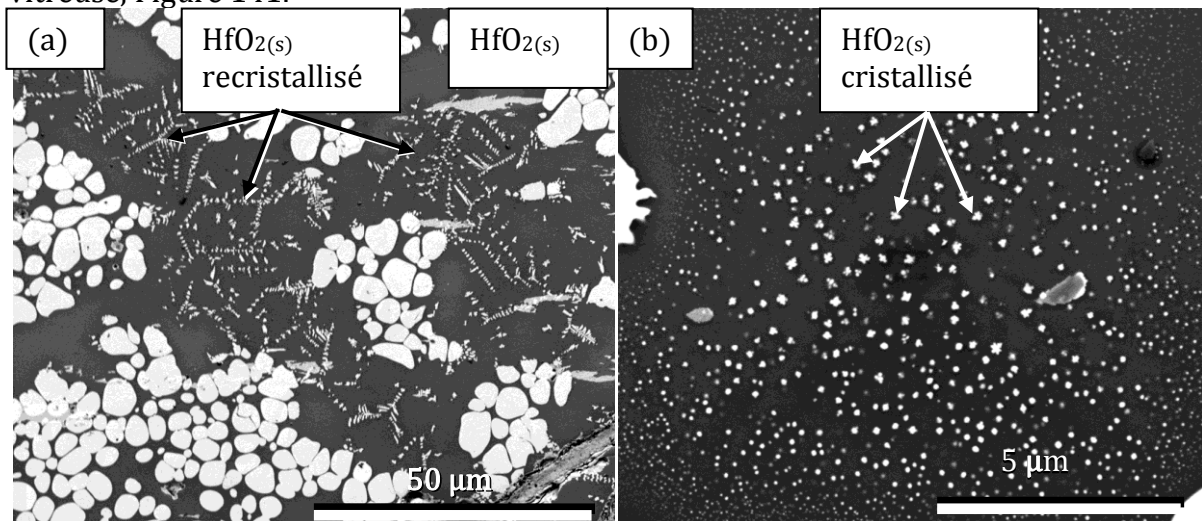


Figure 141 : Observation de la zone 3 contenant les dendrites obtenues par cristallisation d'un composé contenant du hafnium. La figure (a) correspond à une vue axiale longitudinale des dendrites. La figure (b) correspond à une vue perpendiculaire des dendrites.

Les résultats de l'analyse en spectroscopie Raman sont présentés dans la Figure 142. Le spectre des nodules de $\text{HfO}_{2(s)}$ est obtenu et présenté dans la Figure 142 puis comparé à la littérature [Tkachev 2005]. Ces deux spectres sont typiques de HfO_2 cristallisé. Par la suite, le spectre de la phase vitreuse contenant les dendrites est obtenu, Figure 142 (a). Les pics observés sont identiques dans les deux cas. Par conséquent, les dendrites ont été identifiées comme étant du $\text{HfO}_{2(s)}$ contenu dans une phase vitreuse. Au dessous de 2050°C il y a donc une diminution de la solubilité de HfO_2 dans le liquide.

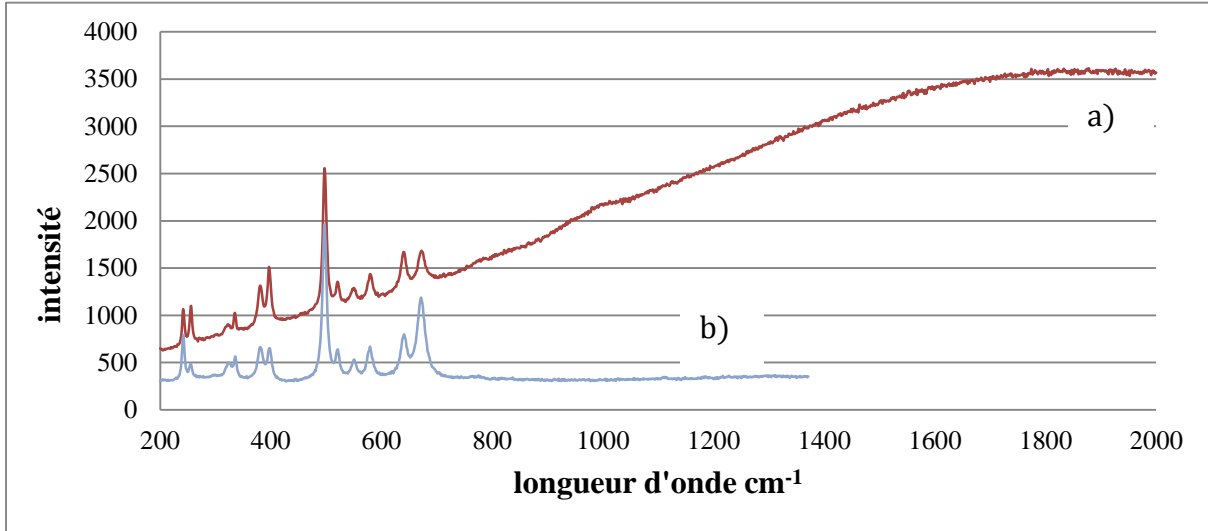


Figure 142 : Spectre Raman a) courbe correspondant à $\text{HfO}_{2(s)}$ de la zone 3 formée durant le test d'oxydation b) courbe correspondant à la phase contenant les dendrites.

ii. *Echantillons revêtus par CVD*

1. *Échantillon B : revêtement SiC/HfC en 2D (10 couches)*

La Figure 143 présente la section d'un échantillon revêtu d'un revêtement de type B sur un composite C/C recouvert de 3 couches de SiC en gris foncé et 2 couches de HfC en gris clair. L'échantillon B possède 10 couches alternées de HfC et de SiC. Le revêtement total a une épaisseur de 20 μm .

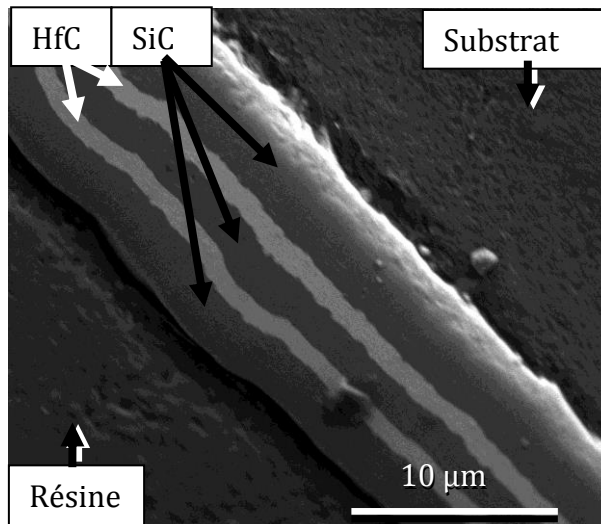


Figure 143 : Micrographie MEB d'un échantillon de type B réalisé par CVD. Cet échantillon consiste en un revêtement multicouche sur un composite C/C.

La Figure 144 présente une section après oxydation à 2000°C sous air après 200s de l'échantillon B (conditions identiques à l'échantillon A et C). Aucun résidu d'une couche de carbure n'est observable et aucune couche d'oxyde n'est visible. Le composite C/C est nu et dégradé en surface. Il est possible de constater d'après les vidéos de l'expérience qu'une couche a bien protégé le composite mais qu'elle a été totalement consommée. L'échantillon finit le cycle d'oxydation sans aucune protection.

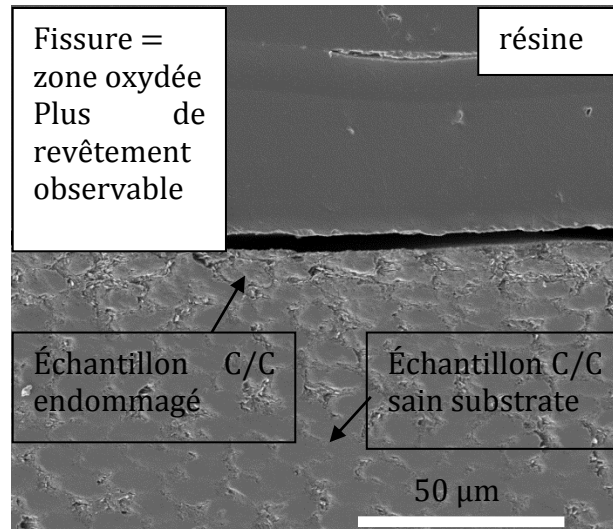


Figure 144 : Micrographie MEB SE d'un échantillon initiallement revêtu par une PCO 2D correspondant à l'échantillon B, après oxydation sous air à 2000°C. Plus aucun revêtement n'est observable.

2. *Echantillon C : revêtement SiC/HfC en 3D (10 couches)*

La Figure 145 présente un exemple d'échantillon de type C avant oxydation avec 10 couches de carbures. Le revêtement a une épaisseur totale de 40 μm . Deux parties sont observables, les cinq premières couches forment une structure tridimensionnelle dans laquelle les couches sont déposées de manière concentriques autour de whiskers de SiC. Cette structure est détaillée dans le paragraphe I a) Figure 132. Par-dessus cette structure un revêtement 2D de 5 couches est observable.

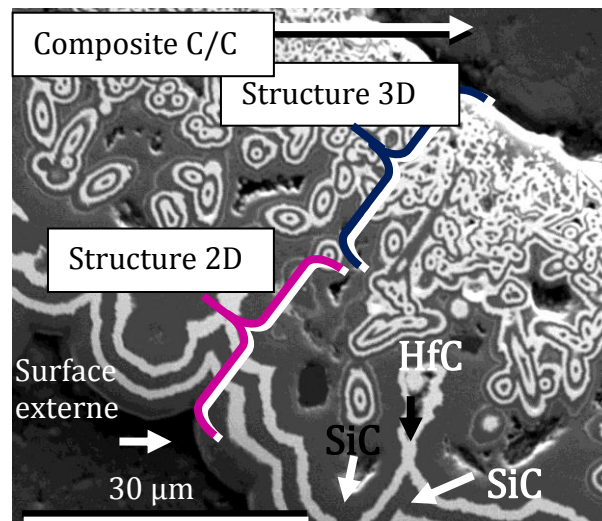


Figure 145 : micrographie MEB SE de l'échantillon C avant oxydation

Après oxydation (selon le protocole décrit dans le I b) de l'échantillon C, une couche d'oxyde est toujours observable sur le composite C/C, Figure 146. Au centre de la surface de l'échantillon, où le revêtement est le plus sévèrement oxydé, de larges fissures ont été remplies par de la résine d'enrobage. A la surface externe de l'échantillon, une phase de $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$ est mise en évidence par analyse chimique tout comme dans l'échantillon A. Les structures initiales en 2D et 3D multicouche $(\text{SiC}/\text{HfC})_n$ ont été remplacées par une structure brisée et désorganisée de $\text{HfO}_{2(s)}$, enrobée dans une phase vitreuse $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$. Une partie de la structure tridimensionnelle et non endommagée du revêtement est visible proche du substrat. Lorsque la structure

tridimensionnelle a été endommagée, l'échantillon C/C est localement endommagé. Au bilan, plus de 20 μm de revêtement sont consommés. La vitesse de dégradation est similaire avec celle mesurée sur l'échantillon A. La structure 3D permet de protéger le composite C/C. L'échantillon finit le cycle d'oxydation avec une protection toujours présente pour assurer sa protection au contraire de l'échantillon B.

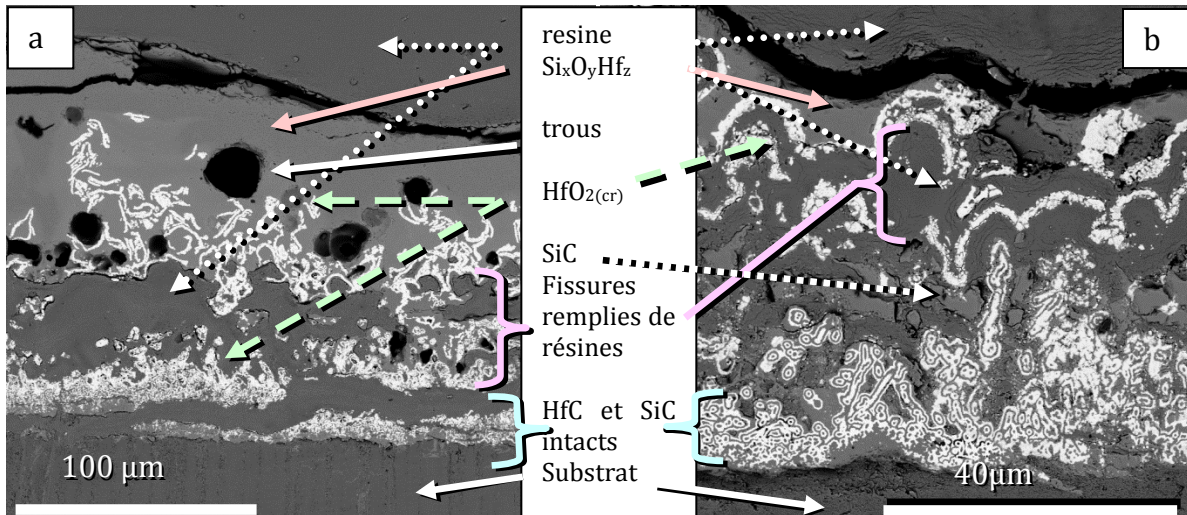


Figure 146 : Micrographie MEB SE du centre (a) et du bord (loin du point d'impact) (b) de l'échantillon C après oxydation sous air à 2000°C au four à image d'arc.

La Figure 146 b) présente un bord de l'échantillon où le revêtement est le moins dégradé. La différence de comportement entre le côté et le centre de la surface peut s'expliquer par la présence d'un gradient de température. Sous la couche externe $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$ vitreuse, mise en évidence par analyse chimique, une sous-couche de $\text{HfO}_{2(s)}$ est observée. Elle est fissurée et entourée de résine d'enrobage. La disparition de SiC a été causée par une oxydation active. Les espaces libres des fissures deviennent alors des zones de décohésion entre les sous-couches. Bien que fissurées à certains endroits, la couche d'oxyde garde une continuité contrairement à celle dans la Figure 146 a) et conserve sa structure 2D originelle. Quelques résidus de sous-couche de SiC sont toujours présents. Proche du substrat, le multicouche 3D est toujours observé avec sa structure non endommagée.

3. *Echantillon D : revêtement d'une monocouche de SiC*

Cet échantillon est revêtu d'une couche homogène de SiC d'une épaisseur de 20 μm . Une section d'un échantillon identique est présentée Figure 133, L'échantillon D perd sa protection contre l'oxydation durant le test.

La Figure 147 présente une vue de dessus des fibres de la préforme après oxydation. Les fibres sont érodées ce qui est caractéristique de leur oxydation. Des résidus de matrice en carbone sont visibles.

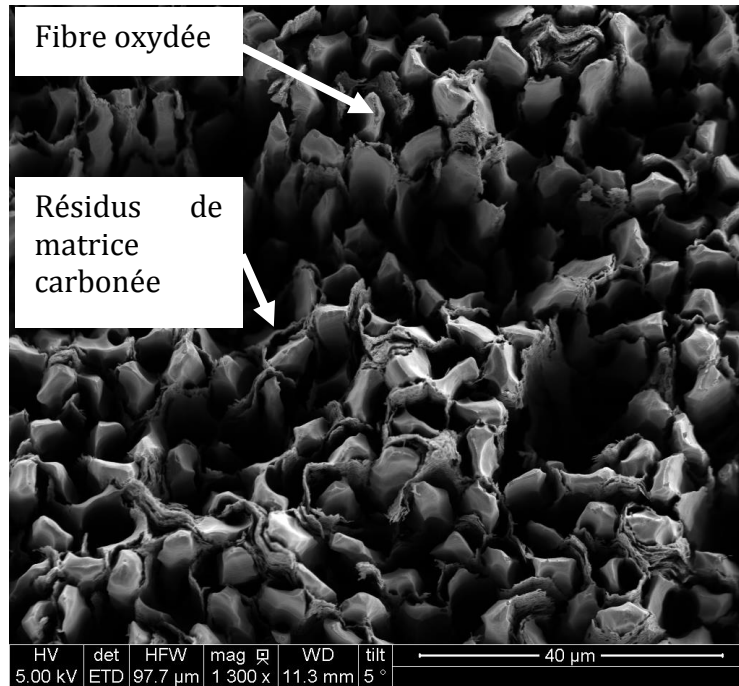


Figure 147 : Micrographie MEB SE des fibres de la surface de l'échantillon D après oxydation sous air à 2000°C.

Il est possible de constater d'après les vidéos de l'expérience qu'une couche à bien protégé le composite mais qu'elle a été totalement consommée. L'échantillon finit le cycle d'oxydation sans aucune protection.

En comparant les vidéos de l'échantillon B et D, il est notable que la protection de l'échantillon D est complètement ruinée avant celle de l'échantillon A. La protection du multicouche 2D est donc supérieure à celle du revêtement SiC seul. De plus, la protection assurée par le multicouche 3D est supérieure à celle du multicouche 2D.

d. Mécanisme d'oxydation proposé

D'après la caractérisation physico-chimique et morphologique de ces échantillons, un mécanisme d'oxydation peut être proposé. Les espèces observées dans l'échantillon C sont les mêmes que dans l'échantillon A après oxydation. L'hypothèse est que le mécanisme d'oxydation de l'échantillon massif A et celui de l'échantillon revêtu d'un multicouche 3D sont très similaires et mettent en jeu les mêmes réactions chimiques.

i. Mécanisme basé sur le comportement de l'échantillon massif (SiC/HfC) (A).

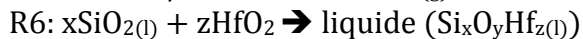
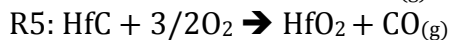
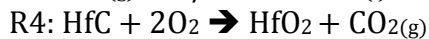
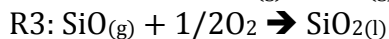
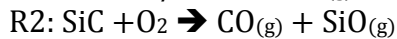
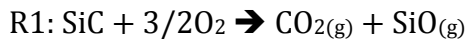
HfC pur commence à s'oxyder dès 500°C [Schimada 1992] en formant un oxycarbure puis HfO₂. Cependant dans notre étude, HfC est combiné avec SiC. Systématiquement la première surface des échantillons est en SiC. Ainsi, de 500 à 1500°C, SiC s'oxyde en SiO₂ qui est supposé apporter une protection efficace de HfC. En effet, SiO_{2(s)} est la meilleure barrière contre la diffusion de l'oxygène en dessous de 1500°C sous les conditions en pression d'oxygène utilisées [McKee 1986]. Lors de l'oxydation la température passe de l'ambiante à 1600°C en moins de 100 s. Par conséquent, il est admis que la couche de SiC n'est que partiellement oxydée lors de la montée en température puisque la première

couche de SiO₂ produite par l'oxydation protège le SiC et le HfC n'est jamais en contact avec O₂ lors de cette première phase. Au dessus de 1700°C, (en accord avec le diagramme binaire HfO₂-SiO₂ (Figure 148)) le mécanisme proposé de l'oxydation de l'échantillon A (Figure 149) est compris en 3 étapes qui une fois amorcées se produisent de manière simultanée.

Premièrement, HfC et SiC sont oxydés suivant les réactions R1/R2 et R4/ R5 selon la pression partielle en oxygène. Ces réactions libèrent des gaz (CO_(g) et SiO_(g)). A la surface de l'échantillon, SiO_(g) formé à basse pression de O₂ diffuse vers la surface et s'oxyde selon R3 pour former SiO_{2(l)} à cause de l'augmentation de la pression partielle en oxygène. Ce liquide tend à combler les pores et les fissures de surface. De plus, CO_(g) et les dégagements gazeux (R4 et R5) créent des bulles dans la couche d'oxyde liquide externe comme montré dans la Figure 140 et la Figure 146 a)) et favorise certainement la création des fissures dans la structure de HfO_{2(s)} et dans les parties plus profondes ou externes observées sur la Figure 146. Les phénomènes impliqués dans les parties profondes correspondent à la formation de la zone 2 dans le schéma (Figure 149).

En accord avec le diagramme SiO₂-HfO₂, SiO_{2(l)} dissout une partie de HfO_{2(s)} pour former un liquide contenant du hafnium, du silicium et de l'oxygène, Si_xO_yHf_z en accord avec R6. A 2000°C pour des mélanges à 90 % molaire de SiO₂ maximum le diagramme binaire HfO₂-SiO₂ indique la coexistence de HfO_{2(s)} avec un liquide riche en silicium (SiO₂ 90%mol ; HfO₂ 10%mol), Figure 148 et [Levine 1964] [Shin 2006]. Le liquide obtenu de formule Si_xO_yHf_z conduit à la formation d'un verre après trempe, la zone 3.

D'après la composition de la phase Si_xO_yHf_z le rapport Si/Hf est supérieur à 6. Ce rapport étant bien inférieur à celui à saturation, il est vraisemblable à 2000°C, que la couche superficielle appartienne à un domaine biphasique HfSiO-HfO₂ où HfO₂ se présente sous la forme de nodule. Avec la descente en température, la limite de la solubilité diminuant, une précipitation de HfO₂ se produit sous la forme de dendrites. Par contre, le refroidissement est suffisamment rapide pour empêcher la solidification non-congruante de HfSiO₄ à 1750°C.



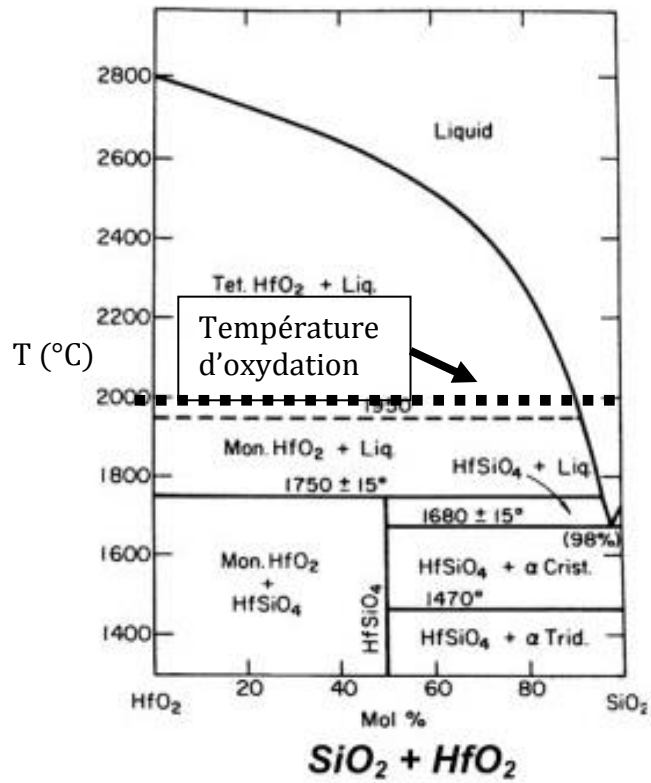


Figure 148 : Diagramme de phase binaire HfO_2 - SiO_2 [Levine 1964]

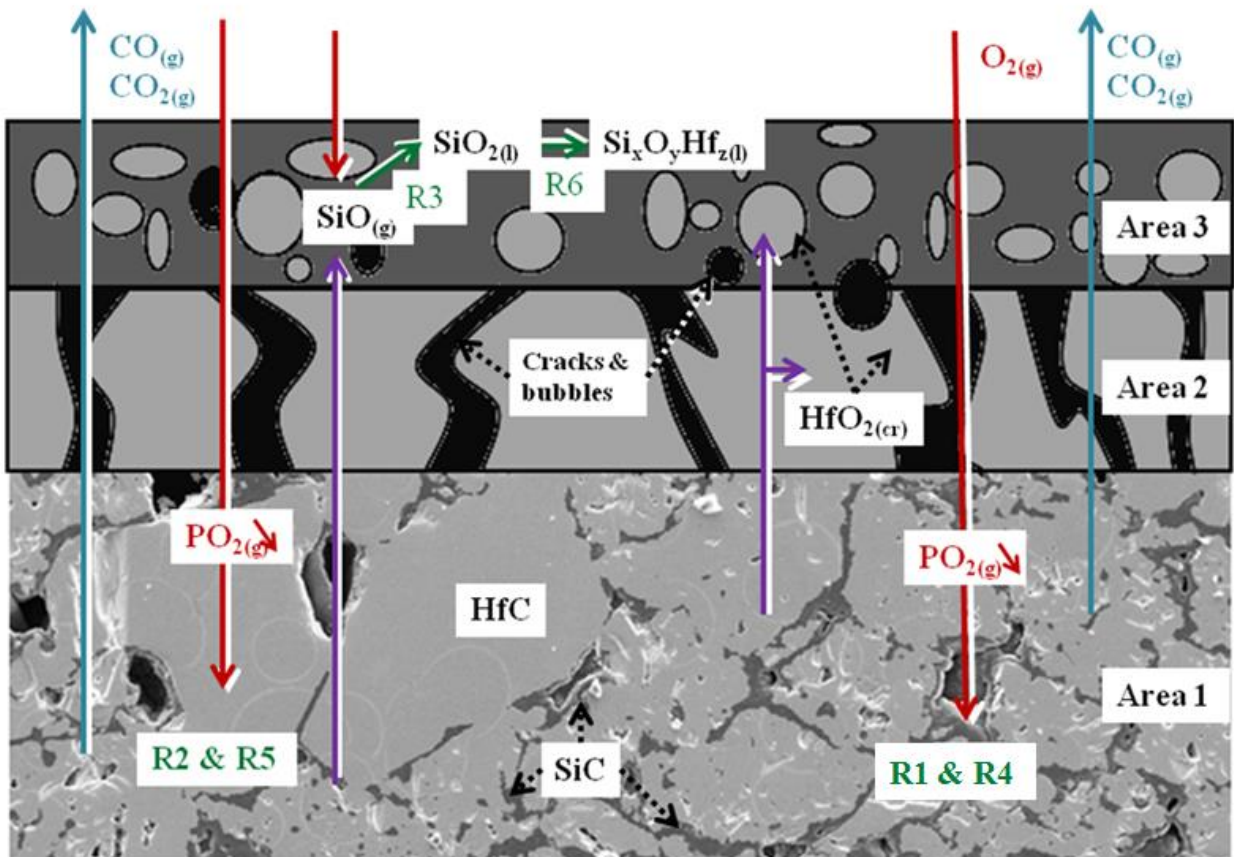


Figure 149 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation d'un échantillon massif sous air à 2000 $^\circ\text{C}$ au four à image d'arc.

Au bilan, il est supposé que la protection contre l'oxydation est apportée avec la formation de $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$, le verre de silice contenant du hafnium combiné avec les nodules de HfO_2 .

Comme expliqué par Vogel quand un élément du groupe 4, comme l'hafnium, est ajouté à $\text{SiO}_2(l)$, la tendance à la séparation de phase et à l'immiscibilité augmente [Vogel 1994]. Opeka *et al.* [Opeka 2004] ont fait le lien entre Vogel et la relation de Stokes-Einstein qui montre que le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers un oxyde liquide est inversement proportionnel à la viscosité. Par conséquent, en ajoutant du hafnium, le coefficient de diffusion diminue et les couches suivantes de l'échantillon sont mieux protégées de l'oxydation qu'avec du $\text{SiO}_2(l)$ pur.

Ces auteurs ont été les premiers à développer le concept de « séparation de phase comme facteur de protection à l'oxydation ».

ii. *Extrapolation du mécanisme aux échantillons CVD*

Le comportement sous oxydation de l'échantillon massif A est utilisé comme base qui peut être extrapolée au mécanisme d'oxydation des échantillons CVD, B et C.

Dans les deux échantillons B et C, les cinq couches externes sont bidimensionnelles. Tout d'abord, la couche externe, en SiC, est oxydée en dessous de 1500°C pour former $\text{SiO}_2(l)$ selon R1 puis R3 l'oxydation du SiC est possible [Strife 1988]. Quand la température augmente, progressivement la pression partielle en $\text{SiO}(g)$ au dessus de l'échantillon diminue menant à la volatilisation de SiO_2 ce qui limite la protection. Au même moment, l'oxygène diffuse à travers $\text{SiO}_2(l)$ et atteint les couches de carbures de hafnium et de silicium.

Le mécanisme d'oxydation est ensuite similaire à l'oxydation de l'échantillon massif et au mécanisme expliqué précédemment. Contrairement à l'échantillon A ni le squelette en $\text{HfO}_2(s)$ entouré de SiO_2 ni la phase amorphe de $\text{Si}_x\text{O}_y\text{Hf}_z$ ne peuvent être formés puisque le HfC et le SiC initiaux ne sont plus en contact. Chacune des couches de carbures est oxydée successivement. La protection à l'oxydation est alors moins efficace. Dans le cas de l'échantillon C, la couche tridimensionnelle au contact du composite C/C est composée de sous-couches de carbures organisées de manière concentrique et étroitement liées ce qui permet un encrage mécanique du revêtement sur le composite et prévient toute décohésion [Vogel 1994]. Les phases de carbure de hafnium et de silicium sont intimement mélangées. Le mécanisme d'oxydation peut se dérouler comme décrit dans le paragraphe précédent pour l'échantillon A massif et la protection apportée par cet arrangement 3D est efficace.

Au cœur de l'échantillon, lorsque celui-ci possède une couche protectrice autour de chacune des fibres le comportement n'est pas le même qu'en surface de l'échantillon. La pression partielle en oxygène peut être plus faible. De ce fait, une autre série de tests a été réalisée sur des mèches de fibres de carbone HTA après infiltration de la PCO PyC/SiC/HfC/SiC comme présentée dans la partie I du chapitre IV.

II. Comportement des mèches de fibres HTA infiltrées sous oxydation avec chauffage à effet Joule

Lors de cette étude, contrairement aux tests précédents les échantillons sont des mèches infiltrées, l'épaisseur totale de la couche protectrice testée, qu'elle soit formée de

PyC/SiC/HfC/SiC ou seulement de SiC, est inférieure au micromètre. La quantité d'oxygène est contrôlée dans l'enceinte. Elle est fixée à une pression partielle de 20 Pa en oxygène pour simuler le mécanisme d'oxydation au sein de la préforme lors de l'oxydation.

a. Echantillons utilisés

Les échantillons sont des mèches en carbone HTA de 5 cm de longueur, présentées dans le chapitre 2. Elles sont soit « sèches », i.e. sans infiltration, soit infiltrées par un revêtement PyC/SiC d'une épaisseur totale à cœur d'environ 1 μm , Figure 150, soit infiltrées par la protection PyC/SiC/HfC/SiC (chapitre IV, Figure 94).

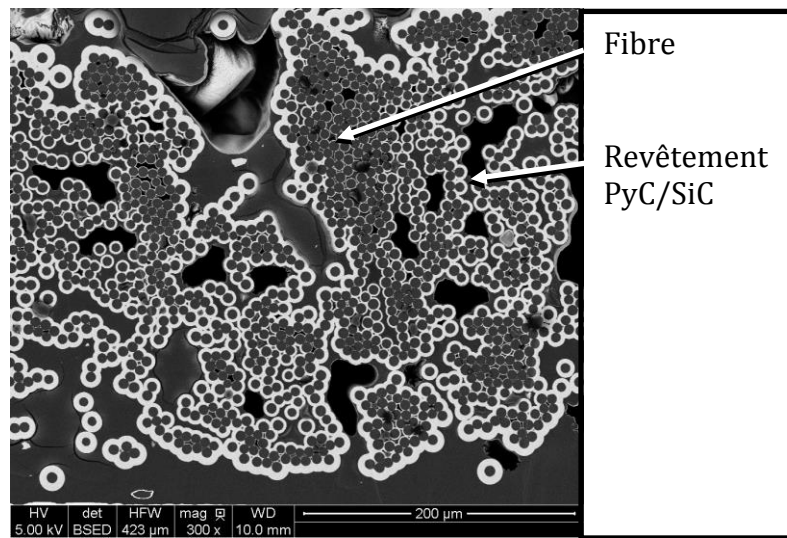


Figure 150 : Micrographie MEB BSE d'une coupe transverse d'une mèche HTA infiltrée PyC/SiC

b. Programme de température

La montée en température est effectuée en 80 s. Puis lorsque la température désirée est atteinte un palier est effectué (Figure 151). Celui-ci peut être conservé jusqu'à rupture de l'échantillon ou arrêté après la durée d'oxydation souhaitée.

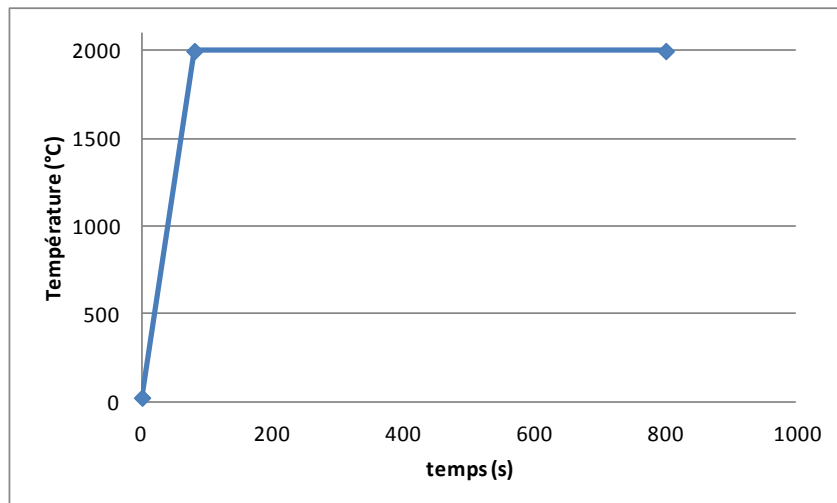


Figure 151 : Profil de température appliqué lors du test d'oxydation au four avec chauffage par effet Joule.

- c. Tenue mécanique du revêtement lors d'une montée en température sous atmosphère neutre puis sous atmosphère oxydante.

Afin de tester l'influence de la dilatation du revêtement sur la tenue mécanique des échantillons des mèches infiltrées sont testées en température (2000°C) pendant 60s sous une atmosphère neutre (argon).

Les échantillons supportent la montée à très hautes températures, la dilatation thermique due au chauffage n'entraîne pas la rupture de ceux-ci.

Un test préliminaire aux autres tests d'oxydation est effectué sur ses échantillons à pression atmosphérique sous air sec reconstitué (N_2/O_2 à $PO_2 = 20\text{kPa}$ et sous pression atmosphérique avec un débit total $Q_T = 1000\text{sccm}$). A 1100°C la régulation de température devient alors difficile à cause de sauts d'intensité directement suivis par la rupture de l'échantillon. Le faciès de rupture de l'une de ces mèches est observé, Figure 152. La composition des différentes couches résiduelles du revêtement est déterminée par analyse EDS.

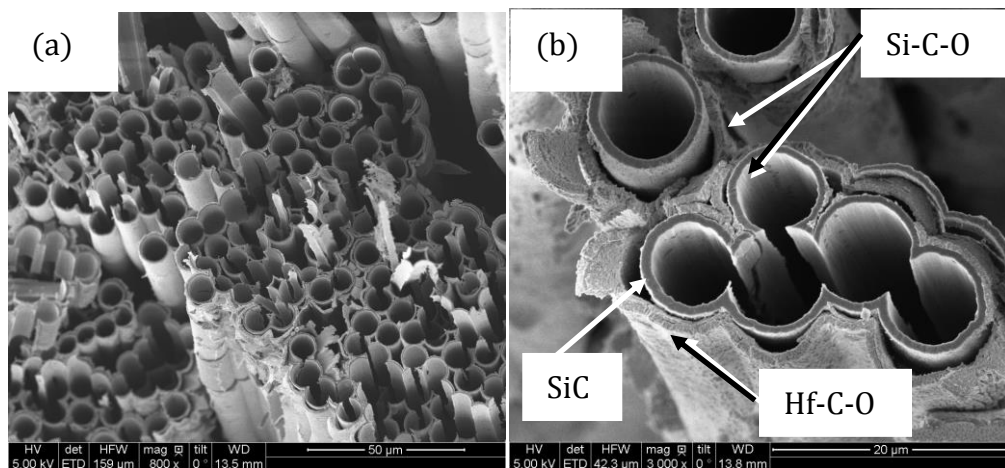


Figure 152 : Micrographie MEB SE d'une vue transverse d'une mèche HTA infiltrée ayant subi une montée en température sous atmosphère neutre puis une montée en température sous atmosphère oxydante; (a) vue globale de la mèche; (b) vue à plus fort grandissement du reste de la protection.

L'analyse du faciès de rupture met en avant l'absence de fibres de carbone et la présence du revêtement tricouche partiellement oxydé. La consommation des fibres de carbone est à l'origine de la rupture des mèches et des sauts d'intensité. Le HfC s'est oxydé en HfO_2 , comme dans les travaux de Shimada [Shimada 1992]. Les couches externes et internes du revêtement (initialement en SiC) ont été partiellement oxydées en Si-O-C. En effet, les paramètres d'oxydation (température relativement faible 1100°C et pression partielle en oxygène élevée 20 kPa) appartiennent au domaine d'oxydation passive du SiC.

Les fibres se dégradent avant l'oxydation complète du revêtement parce que les fissures provoquées dans le revêtement par la première montée en température deviennent des chemins préférentiels de diffusion de l'oxygène vers les fibres.

d. Tenue des mèches sèches en oxydation

Afin d'évaluer la tenue sous oxydation des mèches nues de PCO dix d'entre elles sont oxydées sous un mélange Ar/O₂ (PO₂ = 20 Pa) à pression atmosphérique et avec un débit total Q_T de 1000 sccm en utilisant un chauffage par à effet Joule. Cependant, celles-ci ne peuvent être testées à une température supérieure à 1800°C. L'intensité maximale du dispositif (10 A) est atteinte pour cette température. Cela s'explique par une oxydation forte des points de contact entre la mèche et les mors en carbone. Cette oxydation entraîne une augmentation de la résistance à ces contacts et donc une perte de puissance de chauffe significative intervient. Les tests sont donc effectués à 1800°C. La durée de tenue des mèches avant consommation de toutes les fibres et rupture de l'échantillon est relevée, Tableau 18.

Tableau 18 : Tests et durée d'oxydation des mèches "sèches" à 1800°C.

N° Echantillon	Température d'oxydation (°C)	Conditions	durée (s)
1	1800	Ar/O ₂ à 20Pa de O ₂ (Q _T =1000 sccm)	3263
2			1376
3			1580
4			1880
5			1630
6			1820
7			840
8			1350
9			1270
10			450

En moyenne (si les deux durées extrêmes sont supprimées) les mèches de carbone sèches supportent l'oxydation à 1800°C sous 20Pa d'O₂ pendant 1500 s.

e. Tenue des mèches infiltrées PyC/SiC en oxydation

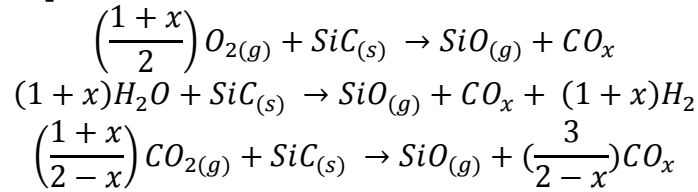
Par la suite, les mèches infiltrées de la PCO PyC/SiC sont oxydées à 1800, 1900 et 2000°C. Les conditions de test et les résultats sont présentés au sein du Tableau 19.

Tableau 19 : Tests et durée d'oxydation des mèches infiltrées PyC/SiC.

Température d'oxydation (°C)	Conditions	durée (s)
Palier à 1800°C	Ar/O ₂ PO ₂ =20 Pa Q _T (1000 sccm)	3710 s
Palier à 1900°C		3300 s
Palier à 2000°C		900 s
Palier à 2000°C		0 s

Les mèches infiltrées de SiC supportent une durée d'oxydation de plus de 3000 s pour des températures allant jusqu'à 1900°C. Leur tenue à l'oxydation est supérieure par rapport aux mèches « sèches ». Par contre pour des températures supérieures la ruine de l'échantillon est très rapide.

En effet dans nos conditions expérimentales (hautes températures et faible pression partielle en oxygène), l'oxydation active du SiC est favorisée. La vitesse de consommation du SiC est accélérée vis-à-vis d'une oxydation passive, selon les réactions suivantes [Opila 1995] :



f. Tenue des mèches infiltrées PyC/SiC/HfC/SiC en oxydation en fonction de la température

Les mèches infiltrées par la PCO PyC/SiC/HfC/SiC sont oxydées sous 3 températures jusqu'à rupture (Tableau 20). Même si la dispersion des durées de vie des mèches est importante, on constate l'amélioration progressive supportée par le revêtement PyC/SiC puis par le revêtement PyC/SiC/HfC/SiC.

Tableau 20: Tests et durées d'oxydation des mèches infiltrées PyC/SiC/HfC/SiC

Température d'oxydation	Conditions	durée de tenue (s)
Palier à 1650°C	Ar/O ₂ PO ₂ =20 Pa Q _T (1000 sccm)	3890
Palier à 1650°C		2750 s
Palier à 1800°C		5736 s
Palier à 1800°C		2780 s
Palier à 1800°C		5110 s
Palier à 2000°C		5530
Palier à 2000°C		200 s (arrêt)
Palier à 2000°C		2000 s (arrêt)

g. Observation des mèches après oxydation

Les tests à 2000°C permettent de réunir des informations sur le comportement, sous des températures extrêmes, des mèches infiltrées par notre PCO. La première observation, correspondant à 200 s de maintien à 2000°C sans rupture de l'échantillon, permet d'observer les premiers instants de l'oxydation de la mèche à 2000°C. La deuxième observation, correspondant à 2000 s à 2000°C sans rupture de l'échantillon, nous permet de suivre le mécanisme d'oxydation à 2000°C. Enfin la troisième observation se fait après la rupture de la mèche.

i. 2000°C pendant 200s

La Figure 153 présente une vue d'une section de mèche après chauffage à 2000°C et maintien du palier de température pendant 200 s sous atmosphère oxydante (20 Pa d'O₂).

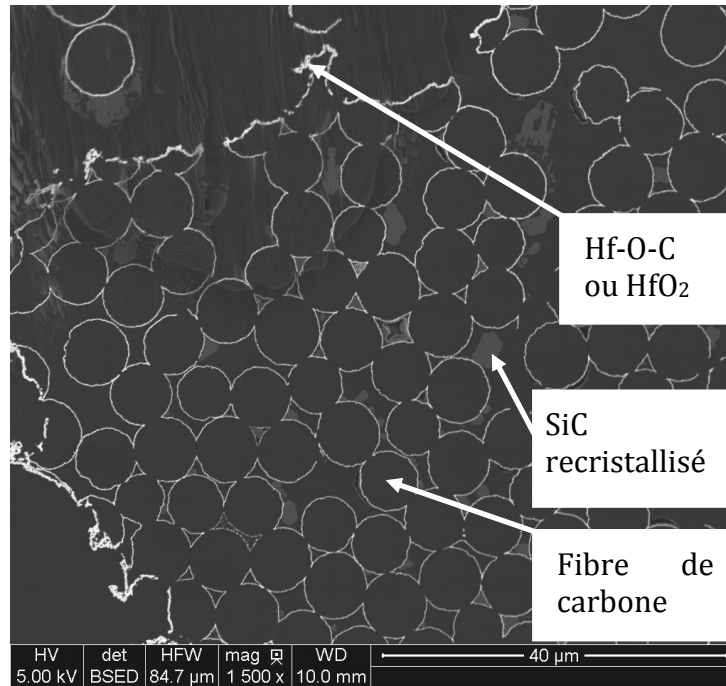


Figure 153 : Micrographie MEB BSE d'une mèche infiltrée de la PCO PyC/SiC/HfC/SiC après oxydation à 2000°C pendant 200 s (mélange Ar/O₂ avec PO₂ = 20 Pa et l'ensemble de l'enceinte à pression atmosphérique).

Toutes les couches de la PCO ne sont plus observables. Les fibres au bord de l'échantillon semblent avoir été consommées. La couche de HfC autour de chacune des fibres semble toujours présente. Les couches de SiC ne sont plus observables mais des gros grains de SiC recrystallisés sont visibles dans la mèche.

La Figure 154 présente deux micrographies de zones de recrystallisation du SiC. La première (a) représente un grain de SiC de plus de 15 µm d'épaisseur qui s'est développé autour d'une fibre carbone. Cette dernière a conservé le revêtement de HfC. La deuxième (b) présente un agglomérat de fibres ayant conservées leur couche de HfC mais sur lesquelles des cristaux de SiC se sont formés.

Certaines fibres telles que celles en haut à gauche de la micrographie Figure 154 (a) ont commencé à être oxydées. Leur taille est réduite et la couche de HfC autour s'oxyde pour former Hf-O-C ou HfO₂. Ces compositions ont été déterminées par EDS sur des zones proches du pourtour de la mèche.

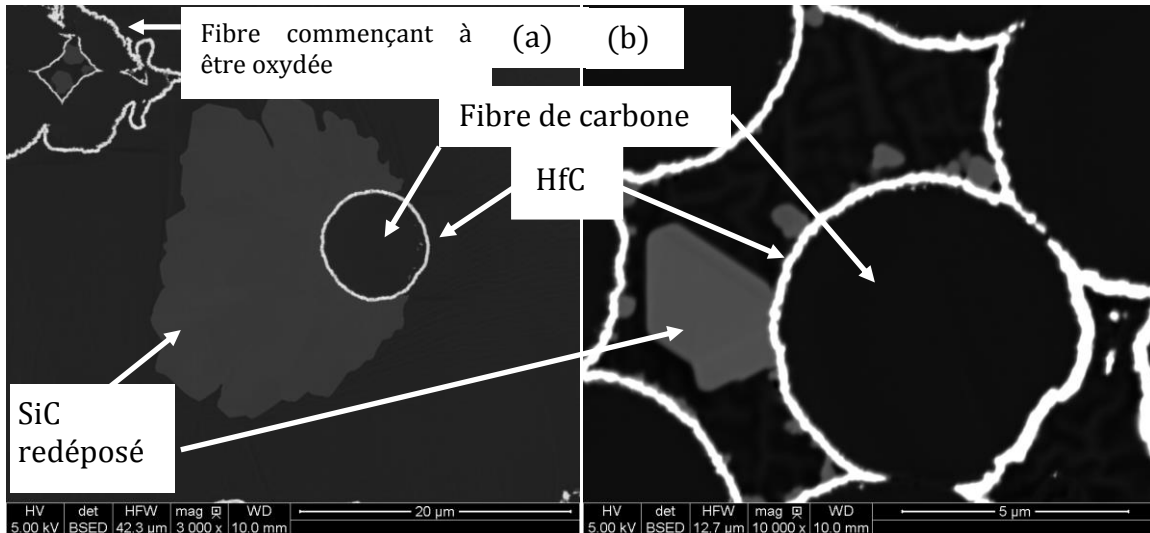


Figure 154 : Micrographies MEB BSE d'une mèche infiltrée par la PCO PyC/SiC/HfC/SiC et oxydée à 2000°C pendant 200s. Ces deux Micrographies permettent d'observer des grains de SiC recristallisés.

La Figure 155 présente un côté de la mèche oxydée. La majorité des grains de SiC recristallisés sont en surface de l'échantillon. A cœur du fil les couches de SiC ont pratiquement disparu.

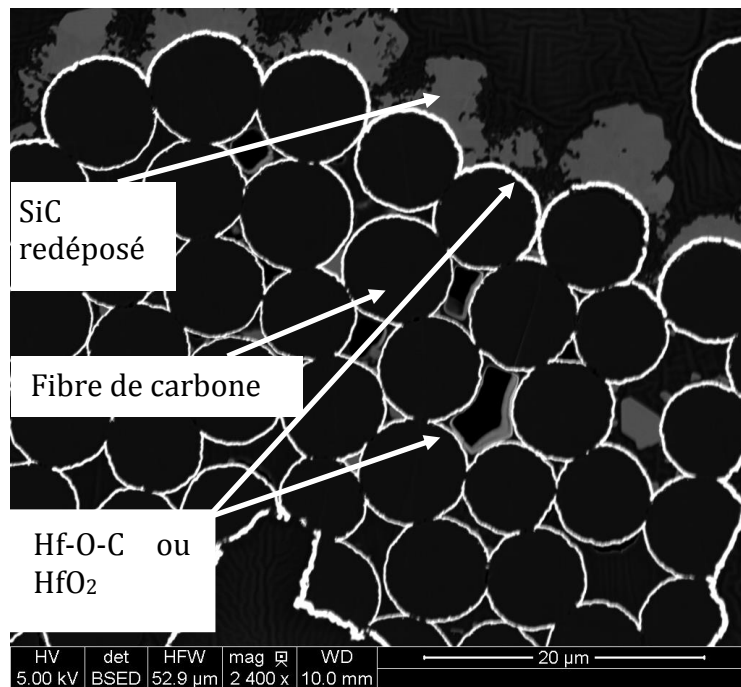


Figure 155 : Micrographie MEB BSE d'une mèche infiltrée avec la PCO PyC/SiC/HfC/SiC et oxydée à 2000°C pendant 200 s. La micrographie permet d'observer la localisation préférentielle des grains de SiC recristallisés en surface de la mèche.

Lors de l'oxydation des mèches protégées par la PCO PyC/SiC/HfC/SiC, SiC se décompose et passe en phase gazeuse. Une partie s'oxyde et forme $\text{SiO}_{(g)}$. Une autre partie recristallise en SiC dans les zones plus froides, en surface de la mèche. Le chauffage étant réalisé par effet Joules la température au cœur de la mèche est, certainement plus élevée qu'en surface de l'échantillon, zone de contrôle de la température.

HfC s'oxyde en partie selon la quantité d'oxygène disponible. Il existe certainement un gradient d'oxygène à travers l'échantillon. L'élément le plus réactif, le SiC, consomme une partie plus élevée du flux incident. Cela mène à son oxydation active et à une proportion d'oxygène disponible pour l'oxydation de HfC plus faible. La partie la plus chaude et voyant la plus faible pression partielle en O₂, devient le cœur du fil.

ii. 2000°C pendant 2000 s

La Figure 156 présente une vue de fibres de la mèche oxydée à 2000°C pendant 2000 s. Les couches de SiC ou de PyC ne sont plus visibles. La couche de HfC est complètement oxydée et fracturée. La surface de la fibre est devenue irrégulière elle semble donc en partie consommée.

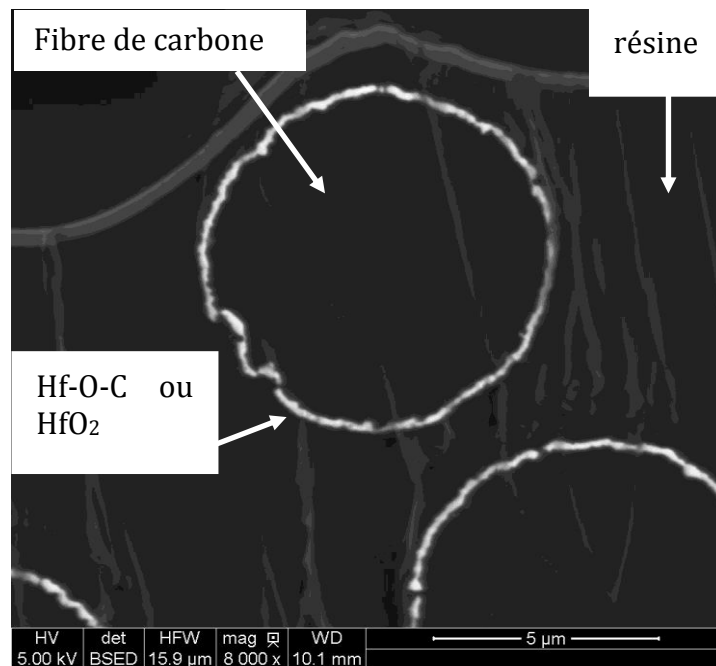


Figure 156 : Micrographie MEB BSE d'une fibre de mèche infiltrée par la PCO PyC/SiC/HfC/SiC après oxydation à 2000°C pendant 2000 s.

La Figure 157 (a et b) présente une vue d'un bord d'une mèche oxydée à 2000°C pendant 2000 s. Aucun grain de SiC n'est observable et les fibres au pourtour de la mèche sont consommées. Il ne reste alors que des amas de HfO₂ et de Hf-O-C en surface. La périphérie des mèches montre une oxydation plus importante ; ceci implique donc un apport en oxygène plus intense dans cette zone. La part d'oxygène consommée en surface du fil étant réduite, le flux d'O₂ vers son centre est accru.

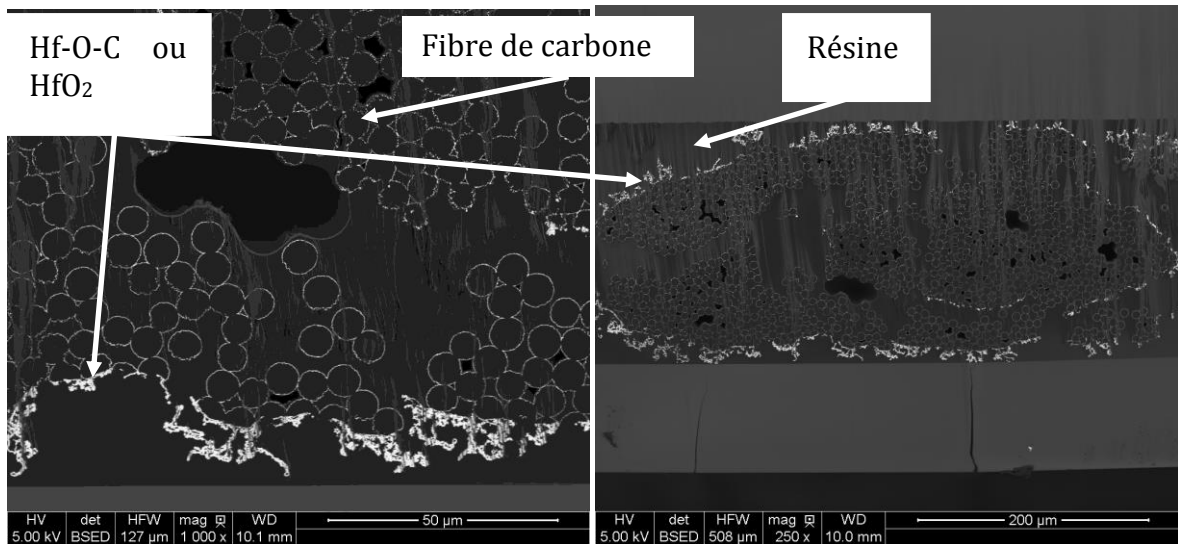


Figure 157 : Micrographie MEB BSE d'une mèche infiltrée par la PCO PyC/SiC/HfC/SiC après oxydation à 2000°C pendant 2000 s.

L'oxyde de hafnium très réfractaire permet un soutien mécanique supplémentaire à la mèche.

La formation d'agrégats est due à la présence d'agents tels que $\text{Si}_{(g)}$ et $\text{SiO}_{(g)}$ formés par l'oxydation du SiC qui participent à leur cohésion.

iii. 2000°C jusqu'à rupture

Une coque s'est formée suivant le pourtour de la mèche, aucune fibre n'est observable, Figure 158.

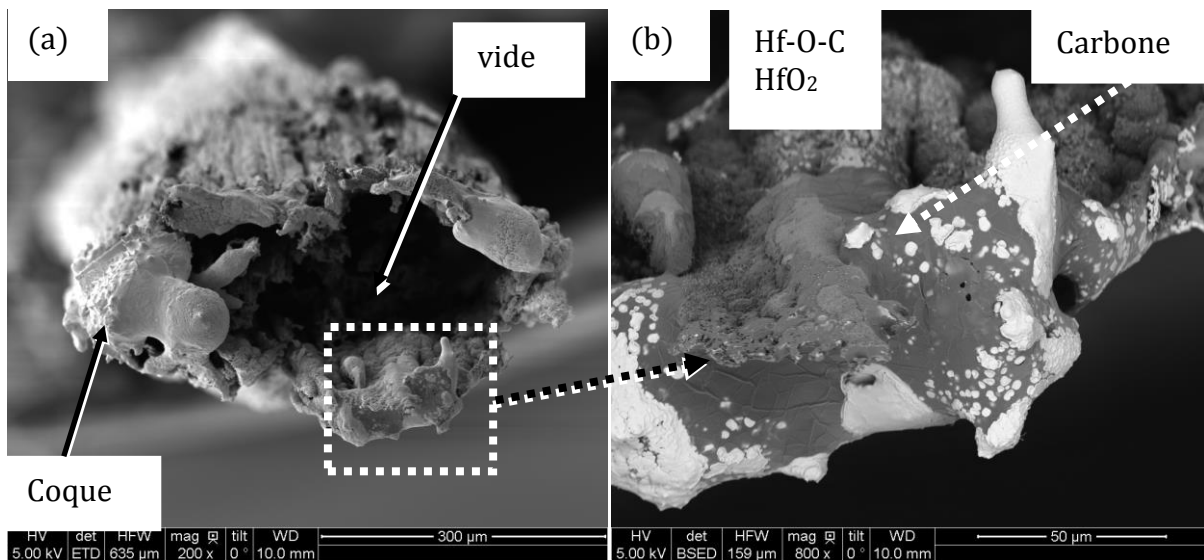


Figure 158 : Micrographies MEB SE (a) et BSE (b) d'une mèche infiltrée par la PCO PyC/SiC/HfC/SiC après oxydation à 2000°C après rupture.

L'analyse EDX permet de déterminer la présence de carbone, de Hf-O-C et de HfO₂, Figure 158 (b) et Figure 159.

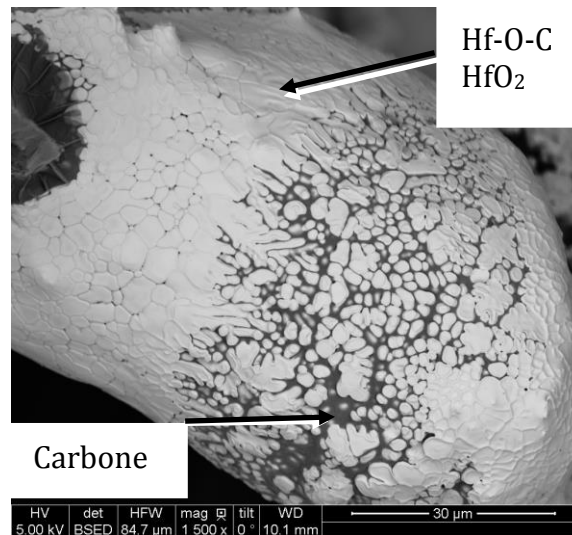


Figure 159 : Micrographie MEB BSE d'un côté de la zone de rupture d'une mèche infiltrée par la PCO PyC/SiC/HfC/SiC après oxydation à 2000°C jusqu'à rupture. Le silicium n'est pas détecté dans l'échantillon.

h. Scénario d'oxydation des mèches infiltrées

De ces analyses réalisées sur les échantillons oxydés à 2000°C sous atmosphère faiblement oxydante, un mécanisme d'oxydation peut être déduit. Il est résumé dans la Figure 160.

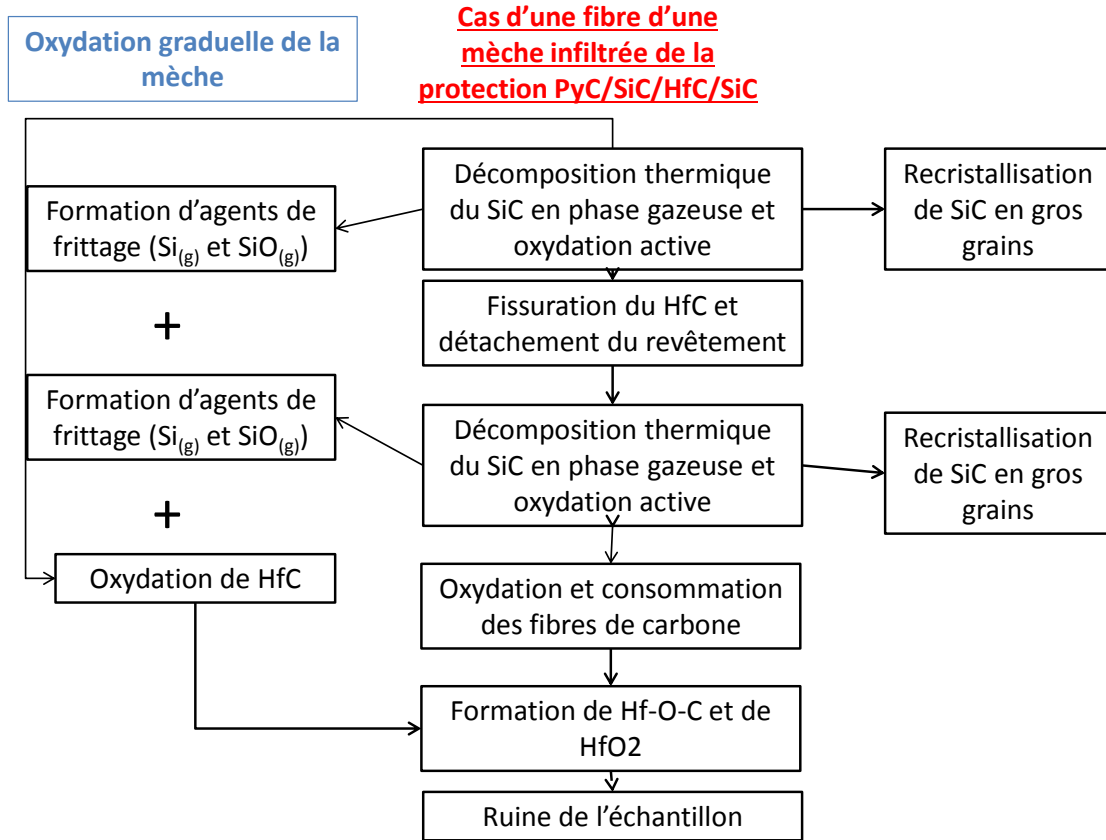


Figure 160 : Mécanisme d'oxydation de la protection contre l'oxydation à 2000°C sous atmosphère faiblement oxydante.

Sur chacune des fibres de la mèche un mécanisme en plusieurs étapes se produit. L'oxydation à haute température sous faible pression partielle d'oxygène permet la décomposition de $\text{SiC}_{(s)}$ en $\text{Si}_{(g)} + \text{C}_{(s)}$ (avec probablement l'oxydation simultanée du carbone en $\text{CO}_{(g)}$). Ce SiC se recrystallise en gros grains dans les zones plus froides de la mèche. Ce phénomène de décomposition est en compétition avec l'oxydation active de $\text{SiC}_{(s)}$. La première couche de SiC subit l'ensemble de ces phénomènes. A cœur, la décomposition du SiC et son oxydation active conduisent à une dégradation rapide. En surface, la température étant inférieure, la pression de vapeur saturante de $\text{Si}_{(g)}$ est plus faible et une condensation de Si est favorisée et mène à une recrystallisation du SiC. La présence du carbone en surface de ces grains provient de leur décomposition. Quand tout le SiC en interne de la mèche est éliminé il y a diminution de la pression partielle de Si (P_{Si}) et consommation des grains de SiC recrystallisés en surface. La couche de HfC, quant à elle, se fissure ou s'oxyde et permet alors la consommation de la deuxième couche de SiC. Celle-ci subit alors les mêmes phénomènes de sublimation et d'oxydation que la première couche de SiC. Lorsque la deuxième couche de SiC a disparu et que la couche de HfC est fissurée les fibres de carbone commencent à être oxydées. Si la quantité d'oxygène le permet le HfC encore présent s'oxyde alors soit complètement, et forme HfO₂, soit partiellement, et forme un oxycarbure Hf-O-C. La présence de carbone libre à des températures aussi élevées n'est pas commune mais peut néanmoins s'expliquer par la présence d'un équilibre sous faible pression partielle d'oxygène (comme pour de nombreux carbures) entre un oxyde (ici HfO₂), un carbure (HfC) et du carbone [Martin 2003]. $\text{Si}_{(g)}$ et $\text{SiO}_{(g)}$ facilitent la formation et la cohésion d'amas de Hf-O-C en surface de la mèche.

La rupture de la mèche de carbone intervient lorsque la majorité des fibres de carbone sont consommées.

En conclusion, SiC ne joue son rôle de protection (même s'il est discontinu) qu'après sublimation et reformation dans les zones froides. Il permet cependant une consommation de l'oxygène présent, ce qui limite la diffusion de celui-ci au cœur de la mèche. L'oxydation des mèches est alors uniquement limitée par la présence de HfC et de HfO₂.

III. Conclusion

Deux mécanismes d'oxydation ont été mis en évidence à 2000°C selon que l'échantillon est oxydé sous forte ou sous faible pression partielle d'oxygène correspondant respectivement au cas d'un revêtement protecteur en surface du composite ou autour de chaque fibre au sein de la mèche.

Dans le premier cas sous forte pression partielle en O₂ la silice est stable en surface et conduit à la formation d'un liquide Si_xO_yHf_z. Cette quantité de silice dissout une partie importante de la structure de HfO₂ formée lors de l'oxydation de HfC. Ainsi, un réseau plus ou moins continu forme un squelette qui contribue au maintien en surface de ce liquide. L'ensemble assure la protection.

Dans le deuxième cas malgré la faible pression partielle en O₂, la silice se volatilise plus vite qu'elle n'est créée (SiC présente une oxydation active). HfO₂ formé par l'oxydation de HfC permet d'apporter un soutien mécanique et de ralentir la diffusion de l'oxygène jusqu'aux fibres de carbone situées au sein de la mèche. Le temps de survie est ainsi allongé à 2000°C.

Ces deux mécanismes ne diffèrent que par le niveau de stabilité thermo-chimique de la silice en fonction de la pression partielle en O₂ (P_{O₂}) à 2000°C. La stabilité de la silice à la pression de travail proche de la surface permet la dissolution de HfO₂ et la formation d'un oxyde liquide ayant une stabilité thermique et une viscosité plus élevée.

L'alliance d'une protection de surface de l'échantillon et d'une protection infiltrée au sein des mèches de carbone pourrait augmenter encore plus la durée de vie des échantillons à très hautes température et sous atmosphère oxydante.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de la thèse était de protéger les composites C/C sous conditions oxydantes à hautes températures (1500°C-2000°C) pendant une durée de sollicitation courte.

Après une présentation des protections contre l'oxydation les plus utilisées ainsi que leurs méthodes de synthèse, la PCO étudiée constituée de SiC et de HfC a été exposée. L'enjeu était notamment d'infiltrer cette PAO au cœur du composite et d'étudier le comportement du composite sous oxydation à haute température. Par la suite, les moyens de synthèses et de caractérisations mis en œuvre ont été détaillés.

La faisabilité de l'infiltration de la PCO a été démontrée à l'aide de deux voies de synthèse, la voie gazeuse CVI et la voie liquide RMI. Dans les deux cas, les fibres de carbone ne sont pas endommagées. Pour la première voie, un jeu de paramètres optimum pour le dépôt de HfC : position de l'échantillon, température et pression, cumulées aux débits et pression partielles a été déterminé. Cette étude est complétée par une modélisation CFD (sous Fluent) et Cantera du procédé en prenant en compte les phénomènes thermiques, chimiques et d'écoulement qui ont lieu en phase homogène. Cela permet de mettre en exergue l'intérêt de la zone de préchauffage des gaz et valide la position de l'échantillon. La CVI, permet alors une infiltration de la PCO sous forme de revêtement multicouche SiC/HfC pouvant enrober individuellement chaque fibre. La deuxième voie de synthèse, la RMI, permet une infiltration en quantité d'un mélange HfC/SiC au sein des micro- et des macro-porosités de la préforme. Cependant, ce procédé dont les mécanismes de dépôt semblent dépendre fortement de la composition locale du liquide Hf-Si qui s'infiltrer ne permet pas un contrôle comme en CVI de l'ordre et de l'épaisseur des couches.

Chacune des deux voies possède donc ses avantages ainsi que ses inconvénients. La CVI permet un contrôle précis de l'épaisseur et de l'ordre des couches infiltrées. Cependant, la quantité de carbures infiltrés reste faible par rapport à celle obtenue lors de l'utilisation du procédé de RMI en seulement quelques heures. La quantité de protection contre l'oxydation influençant directement la durée de vie des échantillons, il serait préférable d'utiliser la RMI si la quantité de PCO souhaitée est importante et que le temps imparti pour l'infiltration de l'échantillon est limité. Par contre, la réalisation de la protection sur une préforme sans matrice directement avec un procédé de RMI consommerait les fibres de carbone. Il est donc nécessaire de pré-densifier la préforme avant ce procédé.

Une étude approfondie des mécanismes mis en jeu lors de la réalisation de la RMI est nécessaire pour mieux comprendre son fonctionnement ainsi que pour pouvoir optimiser le contrôle de l'épaisseur des couches de carbures. De la même manière, une compréhension plus poussée des phénomènes inhérents à la réalisation de l'infiltration de HfC par CVI permettrait d'accélérer le processus d'infiltration du carbure au sein de préforme carbonées. Cette compréhension passe par la résolution des problèmes de convergence apparus lors de la simulation des phénomènes de décomposition chimique de $TiCl_4$ en présence de H_2 . Une détermination des constantes de vitesse des réactions élémentaires en phase gazeuse de décomposition des chlorures $HfCl_x$ en présence d'hydrogène pourrait être effectuée afin de calculer les constantes de vitesse des réactions élémentaires et ainsi de construire un mécanisme réactionnel de décomposition de $HfCl_4$ sous H_2 .

Deux méthodes ont été utilisées afin de tester la PCO sous oxydation. La première, mise en œuvre avec le four à image d'arc du CEA Cesta, permet de comprendre l'oxydation que subissent les échantillons en leur surface à haute température sous air à pression atmosphérique pendant plusieurs secondes. Cela permet de mettre en évidence l'efficacité de la protection HfC/SiC par rapport à une protection de SiC seul. De plus, grâce à l'oxydation des échantillons massifs ainsi que de composites C/C revêtus, un mécanisme d'oxydation de la PCO a été déterminé. La deuxième méthode utilise un four à chauffage par effet Joule pour tester le comportement sous atmosphère faiblement oxydante des mèches de carbone infiltrées par la PCO. Cela permet de se rapprocher des conditions d'oxydation au sein d'une pièce en composite C/C et de simuler l'oxydation de la PCO pouvant s'y dérouler. Suite aux observations effectuées sur des mèches oxydées à 2000°C, un mécanisme d'oxydation est proposé et montre l'intérêt de la séquence HfC/SiC comme protection individuelle de l'oxydation.

Les mécanismes d'oxydation de la PCO sont dépendants de la pression partielle en oxygène. Celle-ci étant plus faible à cœur qu'en surface, la protection ne se comporte pas de la même manière. En surface sous forte pression partielle en O₂, la silice issue de l'oxydation de SiC dissout une partie du HfO₂ formée lors de l'oxydation de HfC. La structure obtenue protège le reste du composite. A cœur sous faible pression partielle en O₂, la silice se volatilise plus vite qu'elle n'est créée. La protection repose sur l'oxydation du SiC et du HfC qui consomment l'oxygène disponible. De plus, HfO₂ formé par l'oxydation de HfC permet d'apporter un soutien mécanique et de ralentir la diffusion de l'oxygène non consommé jusqu'aux fibres de carbone situées au sein de la mèche, ce qui retarde leur dégradation. Dans les deux cas, la PAO permet une augmentation notable de la durée de vie de l'échantillon.

La solution optimale, pour créer un composite C/C avec une matrice tout en PCO, serait de cumuler CVI, pour les premières couches de PCO autour de chacune des fibres, et RMI pour combler rapidement toutes les porosités restantes. Un dernier passage en CVD pourrait être envisagé afin d'enrober complètement l'échantillon de PCO. Il serait intéressant d'obtenir un composite modèle dans lequel toute la matrice est composée de HfC/SiC et de déterminer son comportement sous oxydation et sous contrainte mécanique.

Enfin, la démarche pourrait être étendue à l'association avec SiC d'autres carbures réfractaires tels que TaC ou ZrC en fonction des conditions d'oxydation.

Annexes

I. Etude de l'incertitude appliquée à la cinétique de dépôt de HfC.

Lors de l'étude cinétique du dépôt de HfC, plusieurs types d'erreurs peuvent entacher la mesure de l'épaisseur du dépôt de HfC. Les principales erreurs sont de types instrumental, matériaux ou de mesure.

Les erreurs instrumentales : correspondent aux mesures expérimentales de l'épaisseur de HfC déposé.

Les erreurs matériaux : correspondent à la dispersion des propriétés du matériau comme l'épaisseur déposée de HfC en un temps donné.

Les erreurs de mesure : correspondent à l'ensemble des erreurs générées par le traitement des réponses expérimentales, dépendantes de l'expérimentateur celles-ci peuvent être estimées par une étude statistique. Dans notre étude, la mesure par l'expérimentateur de l'épaisseur déposée peut être considérée comme erreur de mesure.

En considérant les appareils de mesure régulièrement étalonnés, il est possible de s'affranchir des erreurs instrumentales. Il reste les deux derniers types d'erreurs à considérer et évaluer grâce à l'estimation d'une incertitude δx sur chaque mesure effectuée. Le but étant d'évaluer la mesure X de l'épaisseur de HfC la plus « vraie » tel que :

$$X = \bar{x} \pm \alpha \delta x$$

\bar{x} = la moyenne des mesures.

δx l'incertitude sur la mesure.

α un coefficient.

Dans le cas d'une distribution gaussienne des résultats et d'une incertitude sur la mesure exprimée en $\pm \sigma$ la probabilité que la mesure soit dans le domaine $\bar{x} \pm \sigma$ est de 62 %. Il est alors nécessaire de douter d'une mesure x dès lors que son écart à la moyenne est supérieur à 2σ .

L'incertitude δx correspond à $\frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$:

n le nombre d'essais pour une mesure d'épaisseur et avec l'écart type

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Cependant dans notre étude, le nombre d'essais pour une même mesure (ou répétition) est faible. Il est donc nécessaire de corriger l'écart type grâce à un coefficient de Student, t, dépendant du nombre d'essais effectués et du taux de confiance dans les mesures.

L'incertitude sur δx correspond alors à $t \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$.

Ainsi, nous obtenons une incertitude moyenne sur tous les dépôts $\delta x = 156$ nm. Par conséquent toute mesure ayant un écart à la moyenne supérieur à $1,5 \delta x = 234$ nm) est considéré comme valeur aberrante.

II. Profils thermiques expérimentaux

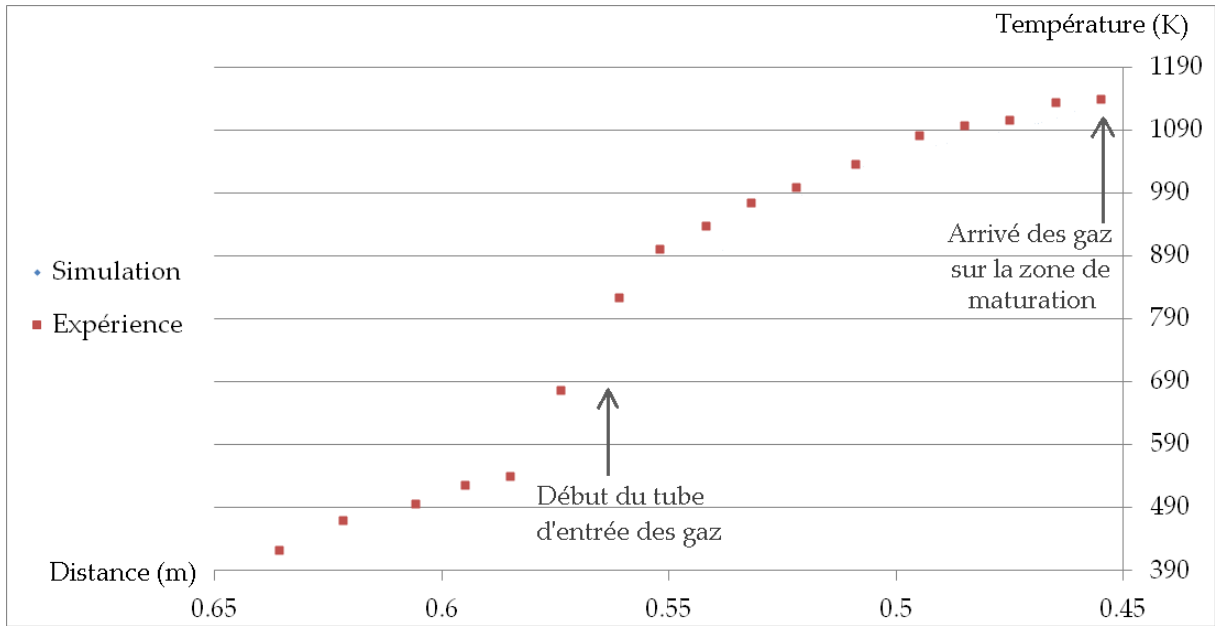


Figure 161: Profil thermique expérimental du tube d'entrée

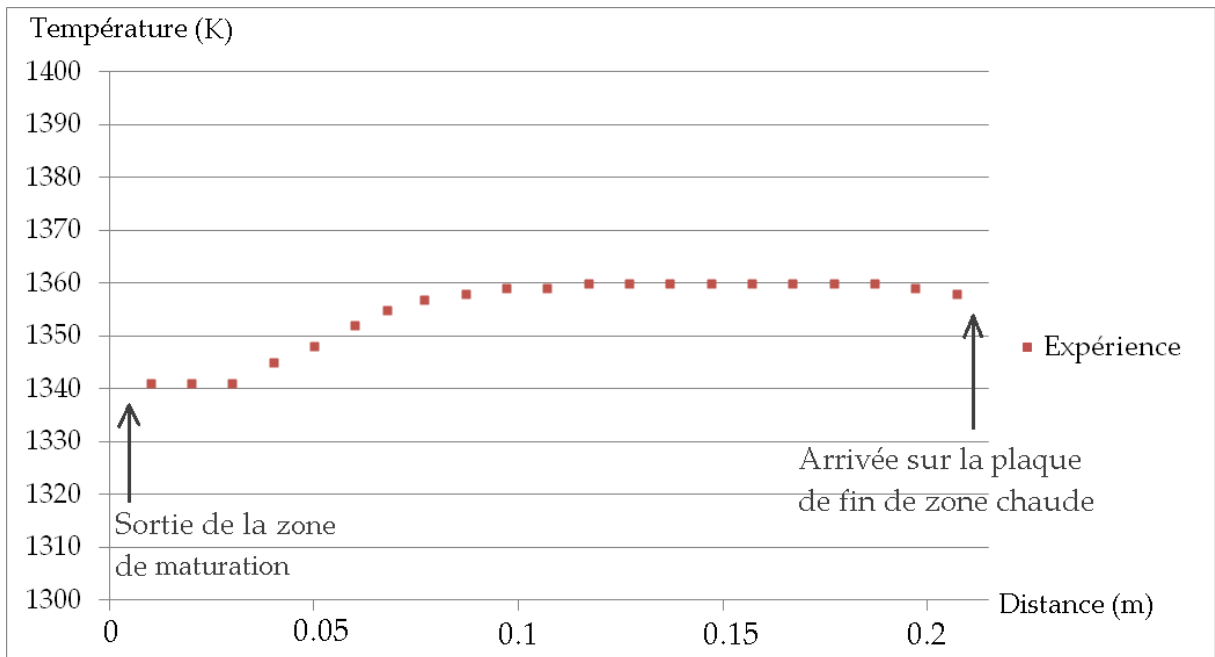


Figure 162: Profil thermique expérimental de la zone utile du réacteur

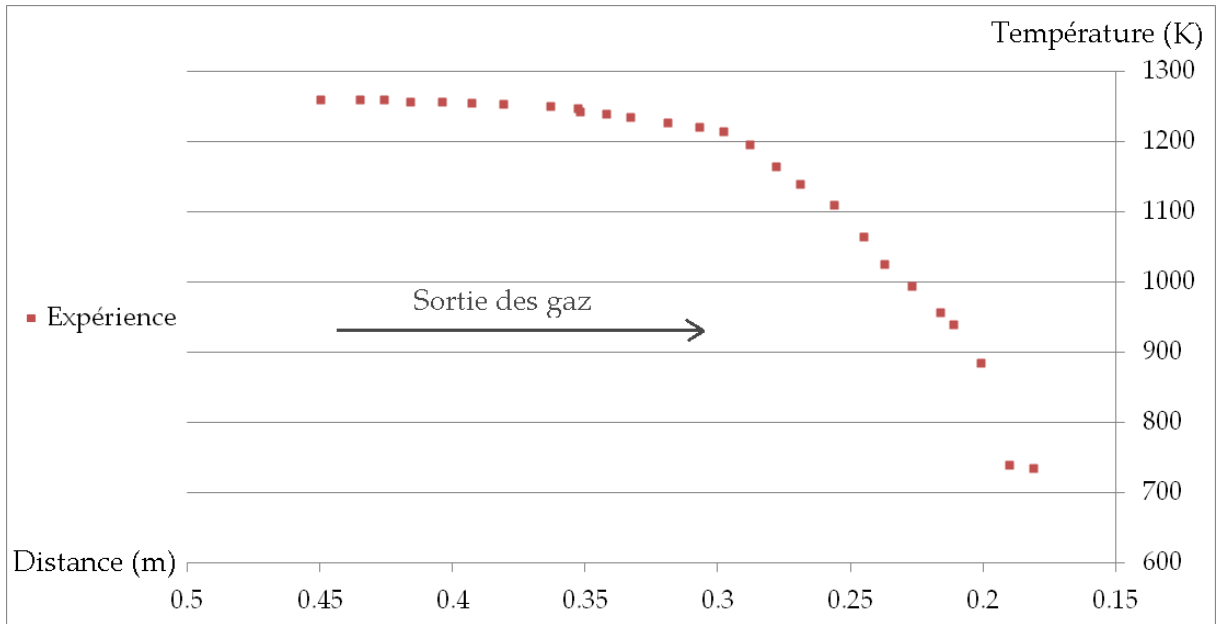


Figure 163 : Profil thermique expérimental de la zone de sortie du réacteur

III. Résultats des calculs cinétiques Cantera à 1300K et 5kPa

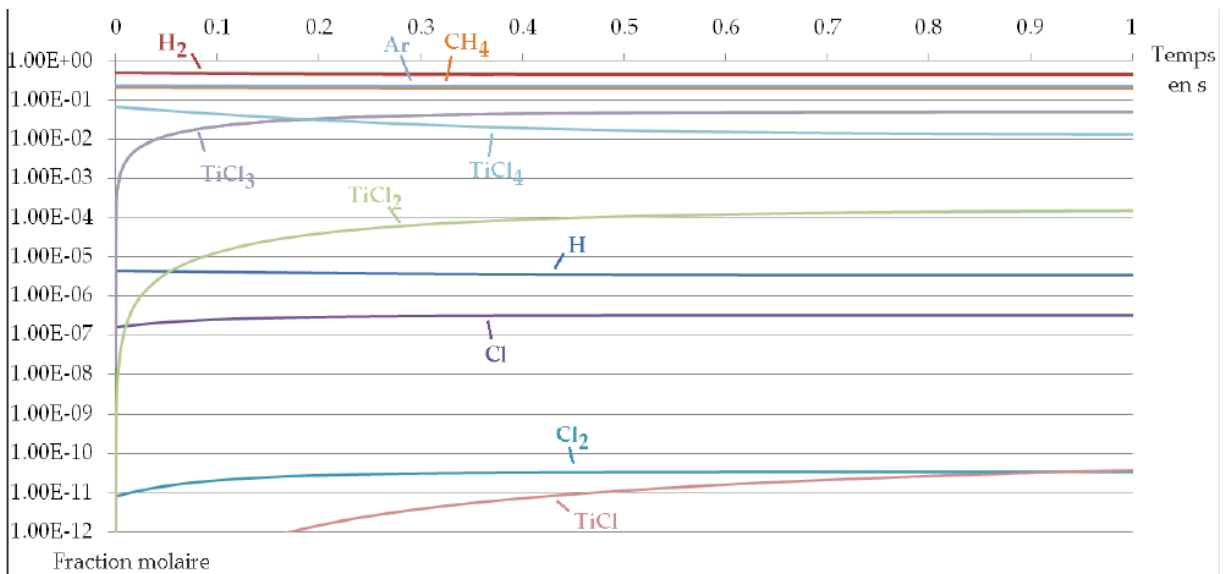


Figure 164 : Résultat du calcul cinétique Cantera à 1300K et 5 kPa pour la composition réelle.

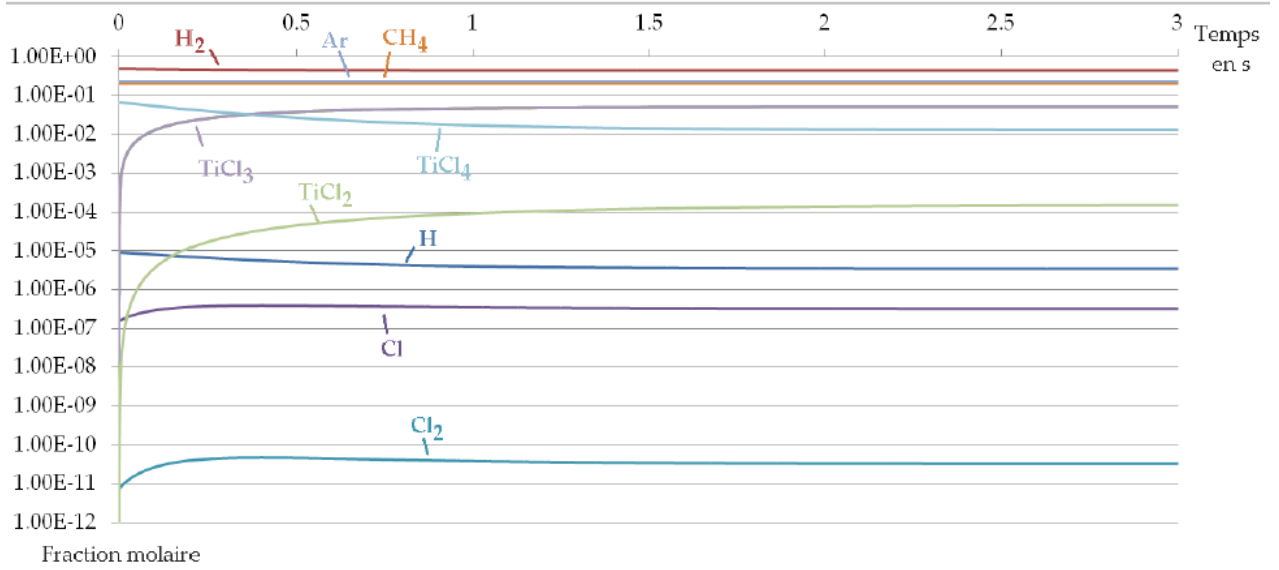


Figure 165 : Résultat du calcul cinétique Cantera à 1300K et 5kPa pour la composition réelle sans R4 R5 et R6.

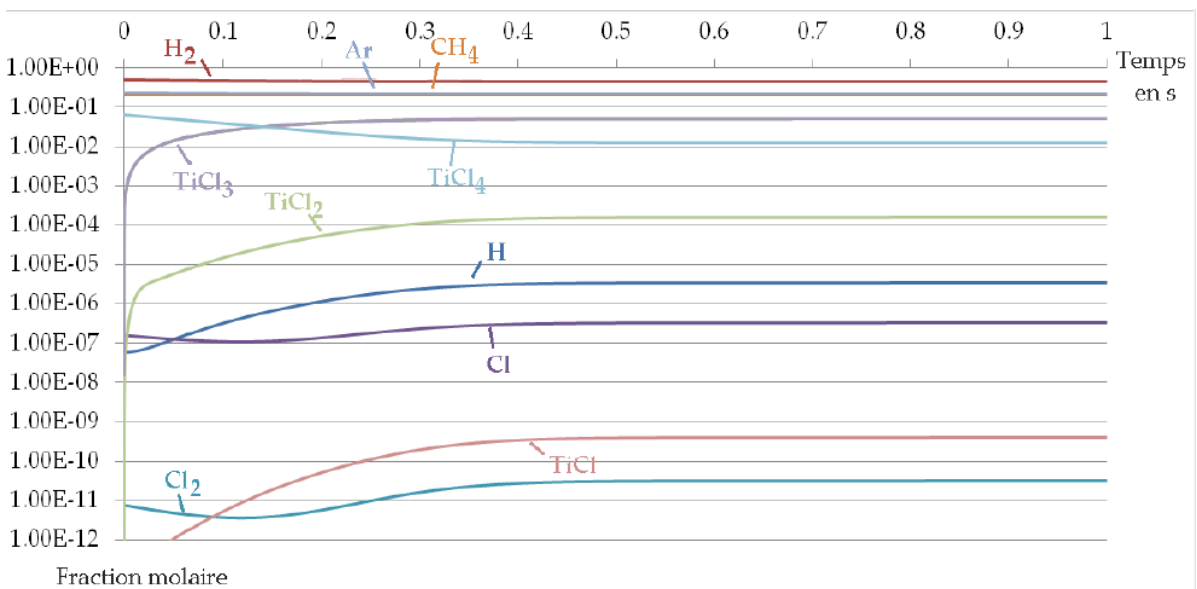


Figure 166 : Résultat de la modélisation thermocinétique Cantera avec le mécanisme complet à 1300K et 5 kPa avec la composition réelle.

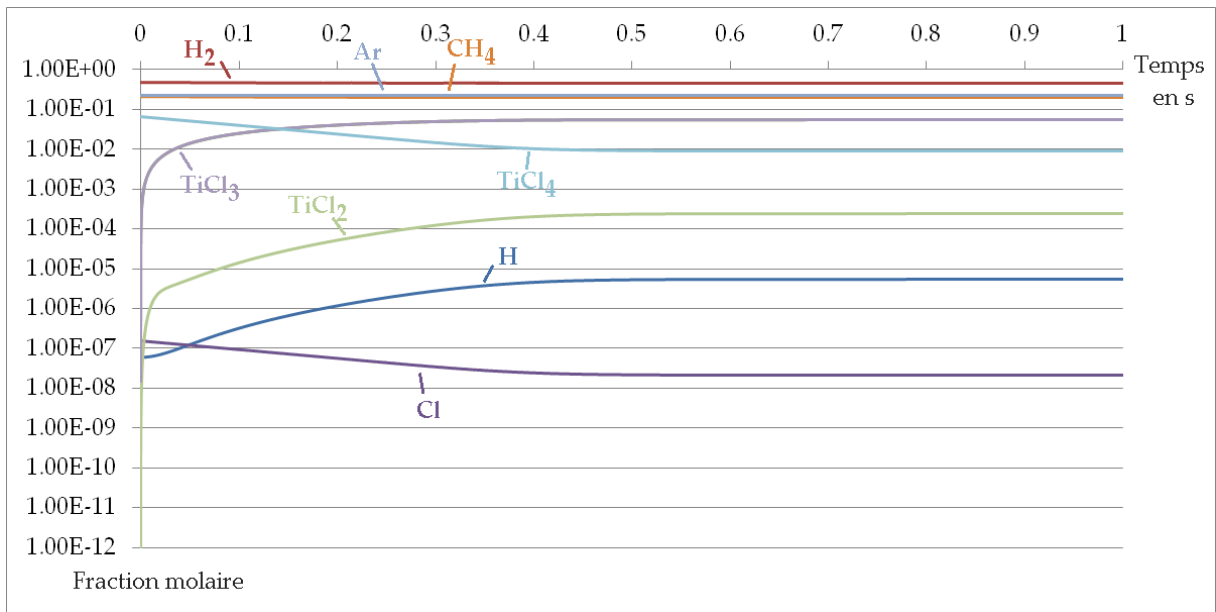


Figure 167: Résultat de la modélisation thermocinétique Cantera avec le mécanisme réduit à 1300 K et 5 kPa avec la composition réelle.

Bibliographie

[Am element]

<http://www.americanelements.com/taox.html>

[ESA 2014]

[http://www.esa.int/fre/ESA in your country/France/Aider a faire de Dream Chaser une realite](http://www.esa.int/fre/ESA_in_your_country/France/Aider_a_faire_de_Dream_Chaser_une_realite)

[Fluent]

<http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/Fluid+Dynamics+Products/ANSYS+Fluent>

[Nist] WebBook de Chimie du National Institute of Standards and Technology:

<http://webbook.nist.gov/chemistry>

[Nasa] Description du format des polynômes thermodynamiques NASA :

http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/data/nasa_plnm.html

[PLACAMAT]

<http://www.placamat.cnrs.fr/spip.php?article75&lang=fr>

[Special Materials]

<http://www.smc-global.com/>

[SPS technique de l'ingénieur]

<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/mise-en-forme-de-materiaux-par-frittage-flash-in56/contexte-in56technoniv10001.html>

[Thermo-Calc]

<http://www.thermocalc.com>

[TohoTenax]

<http://www.tohotenax.com/tenax/en/>

[Ultramet]

http://www.ultramet.com/ceramic_protective_coatings.html#layered

[Allemand 2010]

A. Allemand, L. Bianchi, Y. Le Petitcorps, O. Szwedek, « Procédé pour revêtir une pièce d'un revêtement de protection contre l'oxydation » French patent, 2010-10-25, patent application FR2966455, N° WO 2012055865.

[Allemand 2011]

A. Allemand, O. Szwedek, J. F. Epherre, Y. Le Petitcorps, « Procédé pour revêtir une pièce d'un revêtement de protection contre l'oxydation par une technique de dépôt chimique en phase vapeur, et revêtement et pièce » French patent, 2011-11-25, N° d'enregistrement national N°1160815.

- [Allemand 2014] A. Allemand, E. Guillermin, Y. Le Petitcorps ; « Procédé de préparation d'un revêtement multicouche de céramiques carbures sur, et éventuellement dans, une pièce en un matériau carboné, par une technique d'infiltration réactive à l'état fondu RMI ; WO 2014 135 700.
- [Andréani 2010] A. S. Andréani, Thèse : Revêtements céramiques réfractaires à résistance accrue à l'oxydation: corrélation entre mécanisme de diffusion, microstructure et composition Université de Bordeaux 1, 2011
<http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2010/ANDREANI ANNE-SOPHIE 2010.pdf>
- [Baklanova 2006] N. I. Baklanova, T. M. Zima, A. I. Boronin & al, Protective ceramic multilayer coating for carbon fibers, Surface & Coating Technology 201, p 2313-2319, 2006
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.046>
- [Brückner 1966] V. R. Brückner "Physikalisch-chemische untersuchungen im system B2O3-SiO2" Glastechn Ber. 39, p 283-293, 1966
- [Brisebourg 2012] M. Brisebourg, Corrosion active/passive de matériaux en présence de mélanges réactifs à très haute température, Université de Bordeaux, 2012.
- [Cheng 1987] D. J. Cheng, W. P. Sun, M. H. Hon, "The morphology and structure of chemically vapour-deposited Ti(C,N) coatings" Thin solid films, 146, p 45-53, 1987
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90338-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(87)90338-5)
- [Chen 2009] Z. Chen, X. Xiong, G. Li, Y. Wang, Ablation behaviors of carbon/carbon composites with C-SiC-TaC multi-interlayers, Applied Surface Science, Vol 255, Issue 22, p 9217-9223, 2009
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.006>
- [Choy 2003] K. L. Choy, Progress in Materials Science 48, p57-170, 2003
- [Chu 2012] Y. Chu, Q. Fu, H. Li, X. Shi, K. li, X. Wen, G. Shang. Effect of SiC nanowires on the mechanical and oxidation protective ability of SiC coating for C/C composites. J. Am. Ceram. Soc., 2012, 95 (2), p 739-745
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04979.x>
- [Chu 2012] Y. Chu, H. Li, Q. Fu, X. Shi, L. Qi, B. Wei. Oxidation-protective and mechanical properties of SiC nanowire-toughened Si-Mo-Cr composite coating for C/C composites. Corrosion Science, 2012, 58, 315-320.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.003>

- [Christin 1979]** F. Christin, Thèse : Les composites carbone/carbone carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température, Université de Bordeaux 1, 1979.
- [Clougherty 1968]** E. L. Clougherty., D. Kalish and E. Peters, Research and development of refractory oxidation resistant diborides, Technical report AFML-TR-68-190, 1968.
- [Courtois 1992]** C. Courtois, Thèse : Protection contre l'oxydation de composite Cf/SiCm par dépôt chimique en phase vapeur (TiB₂, Si₃N₄), Université de Limoges, 1992
<http://www.theses.fr/1992LIM00179>
- [Courtright 1991]** E. L. Courtright, J. T. Prater, G. R. Holcomb, Oxidation of hafnium carbide with additions of tantalum and praseodymium, Oxidation of metals, vol 36, Nos 5/6, 1991
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01151590>
- [De Jong 1995]** F. De Jong, M. Meyyappan, D. Roscoe, D. J. Economou, J. I. Morrel, N. R. Amundson, Transport phenomena studies, via computational simulation, in structural materials processing. Scientific research associates, 1995.
- [Dekeyrel 2010]** Alixe Dekeyrel, Thèse : Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites carbone/carbone haute densité, Université de Bordeaux, 2010.
- [De Persi 2001]** S. De Persi, Thèse : Cinétique chimique en phase homogène appliquée au dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse : évaluation des données, interprétation et réduction de systèmes complexes, Université de Limoges, 2001
- [Drieux 2013]** P. Drieux, Thèse : Elaboration de tubes épais de SiC par CVD pour application thermostructurales, Université de Bordeaux, 2013.
- [Fahrenholtz 2007]** W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Refractory diborides of Zirconium and Hafnium J. Am. Ceram. Soc., 90 [5] 1347-1364, 2007.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
- [Feron 1998]** O. Feron, Thèse : CVD/CVI du pyrocarbone analyse in-situ de la phase gazeuse étude cinétique et structurale, Université de Bordeaux 1, 1998
- [Filipuzzi 1991]** L. Filipuzzi "Oxidation mechanisms and kinetics of 1D SiCf/SiCm et de leur constituants: approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique" these université Bordeaux 1, n° 593, 1991
<http://www.theses.fr/1991BOR10516>

- [Fitzer 1986] E. Fitzer, R. Gadow , Fiber-reinforced silicon carbide, American Ceramic Society Bulletin, vol 65, p 326-335, 1986
- [Garg 1996] S. P. Garg, N. Krishnamurthy, A. Awasthi, M. Venkatraman, The O-Ta (Oxygen-Tantalum) system, Journal of phase equilibria Vol 17, 1996
<http://dx.doi.org/10.1007/BF02648373>
- [Gokh 1989] A. B. Gokhale, G.J. Abbaschian, The Hf-Si (Hafnium-Silicon) system, Bull of Alloy Phase Diagrams, vol. 10, N°4, 1989.
- [Ge 2010] Y. Ge, M. S. Gordon, F. Battaglia, R. O. Fox, Theoretical study of the pyrolysis of methyltrichlorosilane in the gas phase. 3. Reaction rate constant calculation. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 2384–2392.
- [Guillard 2006] François Guillard, Densification des carbures de silicium et de zirconium par un procédé innovant : le Spark Plasma Sintering, Thèse de l'université Paul Sabatier de Toulouse, 2006.
- [Haggerty 2011] R. P. Haggerty, The high temperature structural evolution of hafnia, Graduate College of the university of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
<https://www.ideals.illinois.edu/handle/2142/26202>
- [Han 1994] J. C. Han, X. D. He, S. Y. Du, Oxidation and ablation of 3D carbon-carbon composite at up to 3000°C, Carbon, vol 33, issue 4, p 473-478, 1995
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00172-V](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)00172-V)
- [Hill 1975] W. B. Hilling, R. L. Mehan, C. R. Morelock, V. I. DeCarlo and W. Laskow, Silicon/ Silicon Carbide composites, American Ceramic society Bulletin (54), No 12, 1975.
- [Iler 1979] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley, New-York, 1979.
<http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047102404X.html>
- [Jenkins 1964] W. C. Jenkins, US Patent No 3160517, 1964
<http://www.freepatentsonline.com/3160517.html>
- [Kaplan 1994] R. B. Kaplan H.O. Pierson, J. G. Sheek, R.H. Tuffias, B.E. Williams, US Pat. 5.283.109, 1994
<http://www.freepatentsonline.com/5283109.html>
- [Krenkel 2005] W. Krenkel, Carbon fiber Reinforced silicon carbide composites (C/SiC, C/C-SiC), in Handbook of ceramic composites, chap. 5, (Ed.: N.P. Bansal), Kluwer Academic Publishers, New York, NY, USA, 2005

- [Lackey 1995] W. J. Lackey, S. Vaidyaraman, G. B. Freeman, and P. K. Agrawal; Technique for monitoring densification during chemical vapor infiltration; *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [4]; p1131-1133, 1995.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08457.x/abstract>
- [Lamouroux 1999] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi, Ablation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites, *Composites Science and Technology*, vol 59, issue 7, p 1073-1085, 1999.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(98\)00146-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(98)00146-8)
- [Levin 1964] Levin EM, Robbins CR, McMurdie HF. Phase Diagrams for Ceramists. Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA, 1964.
- [Loumagne 1995] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, J. Sévely, Physicochemical properties of SiC-based ceramics deposited by low pressure chemical vapor deposition from CH₃SiCl₃-H₂, *Thin Solid Films*, 254, p75-82, 1995
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06237-F](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(94)06237-F)
- [Loumagne 1995] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ gas precursor. *Journal of Crystal Growth*, 1995
- [Lynch 1972] R.W. Lynch and B. Morosin Thermal expansion, compressibility, and polymorphism in hafnium and zirconium titanates, *Journal of American ceramic society*, vol 55, issue 8, p 409-413, 1972
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11323.x/abstract>
- [Martin 2003] Xavier Martin, Oxydation/Corrosion de matériaux composites (SiC_f/SiBC_m) à matrice auto cicatrisante, Université de Bordeaux 1, 2003
<http://www.sudoc.fr/078392365>
- [Martineau 1989] P. M. Martineau, P. B. Davies, PECVD a technique for new technologies *Chemistry in Britain*, 1989
- [McKee 1984] D. W. McKee « the effect of boron additives on the oxidation behaviour of carbon » *Carbon*, 22 507, p212-212, 1984
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90083-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(84)90083-6)
- [McKee 1986] D. W. McKee “Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance”, *Carbon*, 24(6), 737-741, 1986
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(86\)90183-1](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(86)90183-1)
- [McKee 1991] D. W. McKee. Oxidation Protection of Carbon Materials. In: Thrower PA, *Chemistry and physics of carbon*, vol. 23. New York: Marcel Dekker; 1991. p. 173-232.

- [Mergia 2009] K. Mergia, V. Liedtke, Th. Speliotis, G. Apostolopoulos, S. Messoloras., Thermo-mechanical behaviour of HfO₂ coatings for aerospace applications, advanced materials research, Vol 59, p 87-91, 2009.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientiic.net/AMR.59.87>
- [Naslain 1997] R. R. Naslain, Chemical reactivity in the processing and the interactions with the environment of ceramic matrix composites, *Solid State Ionics*, 101-103, p 959-973, 1997.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00155-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00155-0)
- [Naslain 2004] R. Naslain, A. Guette, F. Rebillat, R. Pailler, F. Langlais, X. Bourrat, Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace application, *Journal of Solid state chemistry*, vol 177, issue 2, p 449-456, 2004.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2003.03.005>
- [Noda 1992] T. Noda, H. Araki, F. Abe, H. Suzuki and M. Okada, Preparation of carbon fiber/SiC composite by chemical vapor infiltration, *ISIJ International*, Vol. 32 p 926-931, 1992.
- [Ochiai 1999] S. Ochiai, M. Hojo, M. Tanaka, Mechanical interactions between fiber and cracked coating layer and their influences on fiber strength, *Composites: Part A* 30, p 451-461, 1999.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(98\)00134-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(98)00134-1)
- [Opeka 1999] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski, S. J. Causey, Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, p2405-2415, 1999.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6)
- [Opeka 2004] Opeka MM, Talmy IG, Zaykoski JA. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical consideration and historical experience. *J Mater Sci* 2004, 39, 5887-904
<http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77>
- [Opila 1995] E. J. Opila, N. S. Jacobson, « SiO(g) Formation from SiC in Mixed Oxidizing-Reducing Gases” *Oxidation of Metals* 44 527-44 (1995).
- [Osterheld 1993] T. H. Osterheld, M. D. Allendorf, C. F. Melius, Unimolecular decomposition of methylchlorosilane : RRKM calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993.
- [Pampuch 1986] R. Pampuch, E. Wasalek, J. Bialoskorski, Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures, *Ceramics International*, vol 12, p99-106, 1986

- [Parthasarathy 2007] Parthasarathy TA, Rapp RA, Opeka M, Kerans RJ. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta mater* 2007;55:5999-6010.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.027>
- [Paul 2012] A. Paul, D. D. Jayaseelan, S. Venugopal, E. Zapata-Solvas, J. Binner, B. Vaidhyanathan, A. Heaton, P. Brown and W. E. Lee, UHTC composites for hypersonic applications, American ceramic society, vol 91 20, p 22-28, 2012
http://americanceramicsociety.org/bulletin/2012_pdf_files/janfeb_12/pdf/janfeb12_lo-res.pdf
- [Pauleau 2004] Yves Pauleau, Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse, Lavoisier 2004, ISBN 2-7462-0948-9
- [Probst 1999] K. J. Probst, T. M. Besmann, D. P. Stinton, R. A. Lowden, T. J. Anderson, T. L. Starr; Recent advances in forced-flow, thermal-gradient CVI for refractory composites; *Surface and Coating Technology*; p 250-258, 1999.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00459-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00459-4)
- [Richet 2007] N. Richet, Thèse : Elaboration et caractérisation d'une protection anti-oxydation pour matériaux carbonés le système HfB₂-SiC, Université de Limoges, 2003
<http://epublications.unilim.fr/theses/2003/richet-nicolas/html/index-frames.html>
- [Rizzo 1960] H. F. Rizzo, Oxidation of boron at temperatures between 400°C and 1300°C in air, Boron Synthesis, structure and properties Plenum Press, 1960.
http://download.springer.com/static/pdf/587/bfm%253A978-1-4899-6572-1%252F1.pdf?auth66=1393086056_2378da52c64335676da0750bc94e59ce&ext=.pdf
- [Rudy 1969] E. Rudy, Ternary phase equilibria in transition metal boron carbon silicon system, Air Force Material Laboratory, Air Force Systems Command Wright Patterson Air Force Base, Ohio 1969.
- [Rudy 1969] E. Rudy, C-Hf-Si Phase diagram, Ternary Phase Equilibria Journal, n°150168, 1969.
- [Sogabe 1997] T. Sogabe, Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation carbon, 35, 1, p 67-72, 1997
[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(96\)00128-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00128-5)
- [Shimada 1992] Shimada S, Inagaki M, Matsui K. Oxidation Kinetics of Hafnium Carbide in the temperature Range of 480°C to 600°C, *Journal of the American ceramic society*, 75(10), p 2671-2678, 1992.
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05487.x>

- [Shin 2006]** Shin D, Arroyave R, Liu Z. Thermodynamic modeling of the Hf-Si-O system, *Calphad* 2006; 30 (4), 375-86
<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2006.08.006>
- [Smith 1966]** A. W. Smith, F. W. Meszaros, and C. D. Amata, Permeability of zirconia, hafnia, and thoria to oxygen, *Journal of the American ceramic society*, vol 49, No. 5, p 240-244, 1966
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13248.x>
- [Sourdiauourt 1997]** P. Sourdiauourt, Dépôt chimique en phase vapeur du carbure de hafnium sur substrats carbonés, thèse 1781, Université de bordeaux 1, 1997. (Bibliothèque M. Teyssandier)
<http://www.sudoc.fr/007977298>
- [Strife 1988]** Strife JR, Sbeehan JE, Ceramic coating for carbon-carbon composites, *American Ceramic Society Bulletin*, 67 (2), p 369-374, 1988
- [Szwedek 2011]** O. Szwedek, Amélioration du comportement à l'oxydation à très haute température des composites carbone/carbone par des revêtements alternés SiC/HfC, thèse Université de Bordeaux 1 N°4184, 2011
<http://www.theses.fr/2010BOR14184>
- [Tkachev 2005]** S. N. Tkachev, M. H. Manghnani, A. Niilisk, J. Aarik, H. Mändar; Raman and Brillouin scattering spectroscopy studies of atomic layer-deposited ZrO₂ and HfO₂ thin film; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, Vol 61, Issue 10, p 2434-2438.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2005.02.025>
- [Teyssandier 1998]** F. Teysandier, M. D. Allendorf, Thermodynamics and kinetics of gas-phase reactions in the Ti-Cl-H system. *Journal of the electrochemical society*, 1998
- [Verdon 2014]** C. Verdon, O. Szwedek, A. Allemand, S. Jacques, Y. Le Petitcorps, P. David, High temperature oxidation of two- and three-dimensional hafnium carbide and silicon carbide coating. *Journal of the European Ceramic Society*, vol 34, Issue 4, p 879-887, 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.019>
- [Vignoles 2004]** Gerard L. Vignoles, Francis Langlais, et al, CVD and CVI of Pyrocarbon from various precursor, *Surface and coatings Technology*, vol 188-189, p 241-249, 2004.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.036>

- [Viricelle 1997]** J. P. Viricelle, D. Bahloul-Hourlier, P. Goursat, Oxidation behaviour of a SiC based fiber, Proc. CMMC 96, First Int. Conf. on Ceramic and Metal Matrix Composites, Sept. 9-12 1996, San Sebastián, Spain, edited by M. Fuentes, J.M. Martinez-Esnaola and A.M. Daniel, published by Key Engineering Materials, Vols. 127-131, Part 1, p 203-210, 1997 (Trans Tech Publ., Switzerland).
- [Vogel 1994]** Vogel W, Glass Chemistry. 2nd ed., NewYork, Springer-Verlag, 1994
- [Voigt 2011]** R. Voigt, W. Krenkel, G. Motz, A. Can, Development of ultra-high temperature stable ceramics by reactive infiltration processes, in Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites III, Volume 225 (eds N. P. Bansal, J. P. Singh, J. Lamon and S. R. Choi), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA., Ceramic Transaction, p 123-130, 2011
<http://dx.doi.org/10.1002/9781118144442.ch11>
- [Wang 2011]** Y. Wang, X. Zhu, L. Zhang, L. Cheng, C/C SiC ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with Si_{0.87}-Zr_{0.13} alloy, Ceramics international, 2011
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.016>
- [Wang 2012a]** Y. L. Wang, X. Xiong, X. Zhao, G. Li, Z. Chen, W. Sun, Structural evolution and ablation mechanism of a hafnium carbide coating on a C/C composite in an oxyacetylene torch environment, Corrosion Science, vol 61, p 156-161, 2012
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.033>
- [Wang 2012b]** Y. L. Wang, X. Xiong, G. D. Li, H. Zhang, Z. Chen, W. Sun, X. Zhao, Microstructure and ablation behavior of hafnium carbide coating for carbon/carbon composites, Surface & coating technology, vol 206, Issue 11-12, p 2825-2832, 2012
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.001>
- [Wang 2012c]** Y. L. Wang, X. Xiong, G. D. Li, H. F. Liu, Z. K. Chen, W. Sun, Ablation behavior of HfC protective coatings for carbon/carbon composites in an oxyacetylene combustion flame, Corrosion Science, 65, p 549-555, 2012.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.064>
- [Wilcox 1968]** W. R. Wilcox, J. R. Teviotdale, R. A. Corley, Chemical vapor deposition of hafnium carbide, Trans. Metall, Aime, 242, p 588-591, 1968
- [Wuchina 2004]** E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, K. Buesking, J. Spain, A. Cull, J. Routbort, F. Guitierrez-Mora, Designing for ultra high-temperature applications: the mechanical and thermal properties of HfB₂, HfCx, HfNx and α Hf(N) Ultra-high temperature ceramics, Journal of Material Science, vol 39, p 5939-5949, 2004

<http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041690.06117.34>

[Wunder 1998] V. Wunder, N. Popovska, A. Wegner, G. Emig, W. Arnold, Multilayer coating on CFC composites for high-temperature applications, Surface & coating technology, vol 100-101, p 329-332, 1998.

[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00643-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00643-9)

[Yin 2006] J. Yin, X. Xiong, H. Zhang, B. Huang, Microstructure and ablation performances of dual-matrix carbon/carbon composites, Carbon, vol 44, issue 9, p 1690-1694, 2006

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.01.017>

[Zou 2010] L. Zou, N. Wali, J-M. Yang, N. P. Bansal, Microstructural development of a Cf/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration, Journal of European Ceramic Society vol 30, p 1527-1535, 2010

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.016>

DÉPÔT, INFILTRATION ET OXYDATION DE CARBURES RÉFRACTAIRES AU SEIN D'UNE ARCHITECTURE DE CARBONE

Résumé

La protection des composites carbone/carbone face à l'oxydation à très hautes températures (2000°C) est une nécessité à leur utilisation dans de nouvelles applications. Une protection composée de carbure de hafnium et de carbure de silicium a été développée lors de travaux précédents. Cette protection de surface pourrait être plus efficace une fois infiltrée à cœur du composite.

Le premier point étudié lors de cette thèse est l'amélioration des connaissances sur le dépôt par CVD (Chemical Vapor Deposition) d'un multicouche PyC/SiC/HfC/SiC. Celle-ci passe par la détermination des variations de morphologie du HfC déposé en fonction de la température et de la pression, de l'étude des cinétiques de dépôt et de la modélisation des phénomènes thermiques, chimiques et d'écoulement présents en phase gazeuse au sein du four. Le deuxième point d'étude est axé sur l'infiltration de carbure de hafnium et de silicium par CVI (Chemical Vapor Infiltration) et par RMI (Reactive Melt Infiltration) au sein de mèches de carbone ou d'une préforme carbonée. Le dernier point d'étude est la compréhension des mécanismes d'oxydation de la protection à 2000°C sous atmosphère oxydante à différentes pressions d'oxygène.

Mots clés

CVD, CVI, RMI, oxydation, composites, modélisation, carbure de hafnium, carbure de silicium

DEPOSITION, INFILTRATION AND OXYDATION OF REFRACTORIES CARBIDES IN CARBON ARCHITECTURE

Abstract

The protection against oxidation at very high temperatures (2000°C) is required for carbon/carbon composite new applications. One composed by hafnium and silicon carbides (HfC and SiC) has been developed in previous work. This surface protection could be more effective if infiltrated in the composite.

The first part of this thesis is devoted to the improvement of knowledge on CVD (Chemical Vapor Deposition) deposit of a multilayer PyC/SiC/HfC/SiC. Morphology variation of HfC with temperature and pressure, deposition kinetic study and modelling of thermal, chemical phenomenon and flux velocity in gas has to be determined. The second part of the study is focused on carbide infiltration by CVI (Chemical vapour infiltration) and RMI (Reactive Melt Infiltration) inside carbon tows and preform. The last part is devoted to determine the oxidation mechanism of the protection at 2000°C under oxidizing atmospheres.

Keywords

CVD, CVI, RMI, oxidation, composites, modeling, hafnium carbide, silicon carbide

Laboratoire des composites thermostructuraux
UMR5801 3 allée de la boétie 33600 PESSAC