



HAL
open science

Élaboration de composites à matrice céramique ultra-réfractaire résistants aux très hautes températures sous flux gazeux

Caroline Liégaut

► **To cite this version:**

Caroline Liégaut. Élaboration de composites à matrice céramique ultra-réfractaire résistants aux très hautes températures sous flux gazeux. Matériaux. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0035 . tel-01807643

HAL Id: tel-01807643

<https://theses.hal.science/tel-01807643v1>

Submitted on 5 Jun 2018

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 à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

École Doctorale des Sciences Chimiques

Par

Caroline LIÉGAUT

Ingénieure diplômée de l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (France) et
de l'Université de Technologie de Luleå (Suède)

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

ÉLABORATION DE COMPOSITES À MATRICE CÉRAMIQUE ULTRA-RÉFRACTAIRE RÉSISTANTS AUX TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES SOUS FLUX GAZEUX

Soutenue le mardi 20 mars 2018

Devant la commission d'examen formée de :

Pr.	Jacques POIRIER	Université d'Orléans	Président
Pr.	Sylvie FOUCAUD	Université de Limoges	Rapporteur
Pr.	Frédéric BERNARD	Université de Bourgogne	Rapporteur
Dr.	Pierre BERTRAND	Univ. Tech. Belfort-Montbéliard	Examineur
Dr.	Émilie MENDEZ	Safran Ceramics	Examineur
Dr.	Laurence MAILLÉ	Université de Bordeaux	Directeur de thèse
Pr.	Francis REBILLAT	Université de Bordeaux	Directeur de thèse

Remerciements

Je vais commencer par remercier la personne grâce à qui j'ai découvert le LCTS et le monde merveilleux des matériaux composites à matrice céramique... lui-même doctorant à l'époque, c'est à l'occasion d'un stage à ses côtés que j'ai eu envie, à mon tour, de compléter ma formation d'ingénieur par une thèse. Un immense merci à Brice TAILLET ! Sans lui je n'aurais certainement pas eu l'occasion d'écrire ces remerciements.

Je tiens maintenant à remercier Francis TEYSSANDIER et Gérard VIGNOLES, les deux directeurs successifs du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger au cours de mon stage et de ma thèse. Grâce à eux le laboratoire est un lieu d'échanges et de recherche reconnu au niveau national et international. Ils nous permettent tous les jours de nous épanouir grâce à de nombreux moyens d'élaboration et de caractérisation... qui donnent naissance à de très belles thèses !

Mes sincères remerciements sont ensuite adressés aux membres du jury qui ont évalué ce travail : Sylvie FOUCAUD, Frédéric BERNARD, Jacques POIRIER, Pierre BERTRAND et Emilie MENDEZ. Merci au président de ce jury, Jacques POIRIER, d'avoir animé les débats de cette soutenance et d'avoir partagé une partie de son expérience des céramiques appliquées aux environnements extrêmes. Grâce au regard extérieur de Sylvie FOUCAUD et Frédéric BERNARD, j'ai pu me rendre compte d'à quel point je pouvais être fière de mes travaux, et je tiens vivement à les remercier pour la qualité de leurs rapports ainsi que pour la richesse des discussions que nous avons pu avoir le jour de la soutenance. Je souhaite remercier plus particulièrement Pierre BERTRAND grâce à qui les essais sous torche oxyacétylénique ont pu avoir lieu. Merci pour votre accueil et votre grande disponibilité pendant ces longues journées d'essais au LERMPS.

Emilie MENDEZ n'est pas un simple membre du jury, elle a également été mon ingénieur de suivi du côté Safran Ceramics, et a été accompagnée par Céline ZEPPA et Charlotte BARRE, mes ingénieurs de suivi côté ArianeGroup. Je souhaite les remercier pour m'avoir fait confiance et m'avoir permis de démarrer cette thèse. Merci d'avoir partagé avec moi votre vision industrielle du sujet, et même si je regrette que l'on ne se soit pas vu plus souvent, j'ai énormément apprécié nos nombreuses discussions à l'occasion de nos réunions d'avancement.

Ces travaux de thèse n'auraient pas eu lieu sans mes deux directeurs de thèse, Francis REBILLAT et Laurence MAILLÉ, et je souhaite donc les remercier pour leur accompagnement et leurs conseils au cours de ces 3 années. Alors bien sûr, ça n'a pas toujours été évident, il fallait souvent rapidement faire des choix, moi je n'aimais trop ça...moi j'aimais le détail, j'étais très soucieuse d'aller au fond des choses. Malgré tout, nous sommes arrivés au bout, et sur les dernières semaines de préparation de la soutenance, un peu bouleversée pour moi, vous avez été présents et m'avez permis de réaliser, je pense, la meilleure présentation orale de toute ma thèse.

Pendant cette thèse au LCTS, j'ai eu l'occasion de rencontrer et travailler avec de nombreuses personnes. Je commencerais donc par remercier celui qui prend le temps et qui fait toujours en sorte de réparer et de maintenir en excellent état les différentes manips. Il s'agit de Sébastien COUTHURES. Même si le four est arrivé après 1 an de thèse, il est quand même arrivé et cela m'a permis d'obtenir la plupart de mes résultats. Merci d'avoir toujours été là pour redémarrer le CELES et pour ta sympathie au quotidien !

Quand on arrive au labo, il y a un visage (un humour aussi) qu'on oublie très rarement... Merci mon petit Christian DUHAU chéri, d'avoir été mon petit rayon de soleil à quasiment chacune de mes entrées au laboratoire. Accompagné de ton fidèle compère, Thierry MALARD, rares ont été les moments où je n'ai pas rigolé avec vous. J'espère d'ailleurs que je serai toujours invitée à fêter ton anniversaire ! Thierry est également notre super responsable informatique et grâce à lui les PC et le réseau sont toujours au top, merci beaucoup !

Nous avons la chance au laboratoire de pouvoir régulièrement côtoyer nos collègues de Safran. Merci à Arnaud DELEHOUZE, Hervé PLAISANTIN, Patrick CAZABAT et Catherine FRANCOIS de nous faire partager votre expérience industrielle et d'avoir été disponibles pour m'aider dans mes travaux.

Après la fabrication des matériaux, il y a bien sûr la caractérisation Je vais donc très chaleureusement remercier Julien DANET, qui s'est toujours démené et qui s'est toujours rendu disponible pour m'aider à mener à bien mes différentes caractérisations MO, MEB et DRX. Tu es arrivé au laboratoire à un moment où il n'était pas évident de prendre ses fonctions, mais tu as su t'intégrer parfaitement dans notre grande famille et pour cela je te remercie énormément. Pour faire de belles observations microscopiques, il y a une personne que je me dois de remercier : Muriel ALRIVIE. Sans toi, on ne saurait pas aussi bien préparer nos échantillons, mais surtout le matériel ne serait pas si bien entretenu ! Merci beaucoup pour ta patience... et aussi, pour les petits moments de stress que tu nous fais vivre et qui nous font tant rire. Je remercie également Laurine LAPUYADE pour les mesures de BET, de pycnométrie hélium et de porosimétrie mercure. Merci pour ta disponibilité, ta rigueur et ta minutie dans la réalisation de ces mesures. Je remercie également Marielle AVENEL qui t'accompagne depuis le début de son alternance. J'aimerais également remercier Jérôme ROGER pour m'avoir permis de réaliser les mesures d'angles de mouillage, mais aussi pour les nombreuses discussions, parfois très « thermodynamiques », et que j'ai toujours appréciées.

Un douloureux événement a malheureusement ponctué cette thèse et notre vie à tous au laboratoire. Il s'agit de la perte accidentelle de notre bien aimé collègue, Patrick WEISBECKER, responsable des moyens de caractérisation. Comme je l'avais déjà écrit, tu as été pour nous tous les doctorants, un collègue incroyable et génial. Bien que tu nous appelaies tes petits boulets, c'était un réel plaisir d'apprendre à tes côtés ! J'ai très souvent pensé à toi et je souhaite te remercier de m'avoir montré ce que c'était que d'être passionné par son métier !

Il y a un de mes voisins de couloir avec qui j'ai toujours pris énormément de plaisir à discuter de science et d'autres, il s'agit de Yann LE PETITCORPS. Tout simplement merci pour votre sympathie. Il y a beaucoup d'autres permanents sans qui cette expérience n'aurait pas été la même. Un très grand merci à Georges CHOLLON, Sylvain JACQUES, Stéphane JOUANNIGOT, Olivier CATY, Christian TEISSIERAS, René PAILLER, Alain GUETTE, Nathalie BERTRAND, Bruno HUMEZ et Gérald CAMUS. Je n'ai pas forcément eu l'occasion de travailler directement avec vous, mais j'ai toujours eu plaisir à échanger avec vous tous. Merci de faire partie de cette joyeuse équipe au laboratoire !

Je souhaite également remercier l'équipe administrative, c'est-à-dire Florence CROIZER et Roger FISCHER. Ça a toujours été un plaisir de passer mes commandes avec vous, de préparer les missions et aussi de remplir les fameuses notes de frais, jamais assez bien remplies pour la délégation. Un immense merci au personnel technique, si discret et pourtant indispensable à la vie du laboratoire. Merci à Philippe, Stéphanie et Corinne ! Je pense bien à vous et je n'oublierai pas nos petits bonjours, nos divers échanges sur la pluie et le beau temps, et bien d'autres choses. Merci beaucoup !

Remerciements

Je souhaite maintenant remercier mes camarades de promo et mes stagiaires. Merci à Cédric LAPEYRONIE, Maxime BROIT, Elodie POUNY et Amandine LORRIAUX, que j'ai eu le plaisir d'encadrer au cours de ces travaux et qui m'ont apporté une aide précieuse. Bien que les résultats n'aient pas toujours été fructueux, c'était vraiment agréable de travailler avec vous. Amandine, tu es également devenue doctorante au LCTS, et je souhaite te féliciter pour tout le travail que tu as déjà fait et j'espère sincèrement pouvoir être présente à ta soutenance afin de fêter ta réussite !

Je passe maintenant à mes collègues de promo, en commençant par mon super collègue de bureau, Simon ARNAL ! Merci pour m'avoir supportée pendant ces 3 années, surtout pendant les petits coups de mou. Je n'aurais pas pu rêver meilleur co-bureau. Avec toi impossible de ne pas avoir le sourire... et oui, qui ne rigolerait pas de t'entendre chanter les musiques de Disney (Hercules, Mulan...et j'en passe et des meilleures), ou bien imiter les petits bruits d'animaux de ta playlist relax/zen pendant la rédaction du mémoire. J'espère que l'on continuera à se supporter mutuellement encore bien longtemps ! Maintenant, je te souhaite une carrière toute aussi brillante que ta thèse ! Merci énormément et... « On a bien rigolé ! » ☺

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Coraline SIMON. Tu représentes pour moi la doctorante parfaite ! Une thèse soutenue en temps et en heure, de nombreux articles déjà publiés... Tu es une personne incroyable avec qui il est toujours facile d'échanger sur n'importe quel sujet. Je suis heureuse d'avoir partagé cette expérience avec toi et de pouvoir te compter parmi mes amis. Merci d'être venue de Toulouse et d'avoir été là le jour de ma soutenance. Je te souhaite également une belle carrière et surtout de t'épanouir dans ton nouveau métier !

Bien que doctorante au laboratoire IEM de Montpellier la plupart de son temps, j'ai eu l'occasion de me lier d'amitié avec Marion SCHMIDT. Tes visites au LCTS à l'occasion des présentations semestrielles, pour tes manips de pycno, nos rencontres à l'école des céramiques de Porquerolles ou encore à la journée des doctorants à Safran Tech ont été de supers moments. Merci d'avoir partagé ces 3 années de thèse à distance. Te voilà maintenant en post-doc, alors je te souhaite que ce soit le début d'une belle et longue carrière, et que le vent te porte là où tu le souhaites pour travailler et voyager comme tu sais si bien le faire. J'ai hâte de voir les photos de ton prochain voyage.

Il me reste maintenant à remercier ma dernière camarade de promo, et j'avoue ne pas trouver les mots suffisants pour exprimer toute ma reconnaissance et toute mon affection... Solenne WILLEMIN, sans toi, mes journées n'auraient pas été si bien rythmées. Nos petites pauses et nos longues discussions scientifiques ou bien moins sérieuses ont été tellement importantes pour moi. Merci de ton soutien et de ta présence pendant ces 3 années, mais aussi depuis ta soutenance, car tu es venue m'aider à préparer la mienne et pour cela je souhaite te remercier du fond du cœur. Je nous souhaite de vite trouver un travail à la hauteur de nos espérances. J'espère que nos liens d'amitié seront indéfectibles et dureront toujours !

Il y a aussi tous les autres doctorants/post-doctorants/CDD/stagiaires, passés et présents. Je ne vais pas tous les citer de peur d'en oublier. Merci à vous tous de faire vivre le labo, pour toute la sympathie qu'il peut y avoir entre nous. Les restaurations, les bières au Central, les lasergames... et tant d'autres bons moments resteront gravés dans ma mémoire. Je souhaite spécialement remercier Vincent MAZARS, doctorant au LCTS, d'avoir pris le temps de m'aider à analyser mes images de tomographie. Ce fut un plaisir de travailler avec toi, et je dois bien le reconnaître, c'est toi le roi d'Avizo en matière d'images 3D !

Fort heureusement, pendant la thèse on ne vit pas qu'au laboratoire, en dehors il y a aussi des personnes qui m'ont aidé à avancer. Je pense notamment à mon amie Marion et mon ami Kévin, et nos nombreuses soirées « Pascal le Grand frère » à déguster mes expériences de pâtisserie, avec aussi Maiwene, Max, Gaëtan et Janny. Merci pour votre soutien, je suis vraiment chanceuse d'avoir des amis comme vous ! Elodie, Felana, « Liliium » et Pierre-Etienne je souhaite vous remercier pour toutes les bonnes soirées pizza, chant et ukulélé, et aussi pour les journées portes ouvertes du centre de chiens guides d'aveugles. Des souvenirs gravés à jamais ! Merci ! A tous les ami(e)s bordelais(es) : Anne-Laure, Clémence, Stéph', Yoann, Audrey, PJ, Sophie, Sand', Emilie, Cynthia, Tiphaine ; vous m'avez permis de m'évader un peu de cette thèse le temps d'une soirée, d'une journée ou d'un week-end. Alors pour tout ça merci du fond du cœur. J'espère que nous continuerons à passer d'excellents moments ensemble, un peu plus souvent maintenant que la thèse est finie. Les amis trop éloignés mais toujours là : Lysiane, Michaël, Elodie et Laetitia, ainsi que leur compagne/compagnon. Et les autres à qui j'ai souvent pensé et que je n'ai pas toujours eu l'occasion de voir, mais qui grâce à leurs petites pensées sur Facebook ou ailleurs m'ont fait sourire et m'ont ému : Pépel, Boulbi, Valou, Mout', Georgio, Floninouette et aussi Florence la globetrotteuse...

J'ai également eu la chance de rencontrer une personne incroyable sans qui cette fin de thèse n'aurait pas été la même. Ton soutien indéfectible, ton énergie et ta persévérance pour m'accompagner au sport mais aussi tous les jours ont payé. Ces mots ne sont certainement pas suffisants pour exprimer tout ce que je voudrais. Ma très chère Laure, merci d'être là et d'être toi !

Parmi les anciens collègues, je souhaite sincèrement remercier Bernard REIGNIER et Pierre BORDENAVE d'avoir été présents le jour de la soutenance. Bernard, j'espère que je pourrais bientôt te régaler à nouveau avec mes pâtisseries ! Merci aussi mon vieux Pierrot pour tous ces moments passés à rigoler de tout et de rien au laboratoire. Ton départ pour de nouvelles aventures acrobatiques dans les pins a été un peu déroutant pour moi... plus de lumière dans ton bureau le matin et plus de « alors la vieille Caro » en guise de bonjour. Mais avec Anne, Marie et Benjamin nous avons quand même réussi à nous voir régulièrement. Chacun suivant les aventures de l'autre. J'espère continuer à venir dessiner des dragons et des châteaux de princesse, et aussi jouer aux Playmobil avec les enfants ! ☺

Quelques mots ne peuvent suffire à exprimer tout l'amour et la reconnaissance que je porte à ma famille. Mes parents, Sophie et Gérard, ont toujours su me soutenir et m'encourager dans mes choix, même si au cours de ces dernières années la distance n'a pas beaucoup aidé. Je vous remercie pour tous les sacrifices que vous avez dû faire pour me permettre d'arriver jusque-là.

Mon papy, André, a toujours porté un intérêt « surprenant » pour mes histoires de moteurs de fusée, et cela m'a toujours beaucoup amusé de t'entendre me dire : « oh dis donc ça a l'air bien compliqué tout ça... ». Je regrette qu'une foutue maladie te paralyse et ne t'ait pas permis d'être là le jour de la soutenance. J'espère de tout cœur que les médecins trouveront quoi faire pour te sortir de l'hôpital.

Je voudrais également remercier ma tata Delphine (présente le jour J), mon tonton Olivier et mon cousin Guillaume qui ont toujours su me soutenir et me sortir de mon quotidien. Je suis contente d'avoir pu suivre mon cousin Guillaume sur le parcours de golf d'Hossegor à l'occasion du tournoi des Landes, et j'espère qu'il a devant lui une immense carrière professionnelle. En tout cas, j'y crois ! Un grand merci à ma tata Dominique et Jhan d'avoir pris le temps de m'appeler pour prendre de mes nouvelles et surtout pour les bons moments passés en Lorraine.

Remerciements

Il y a également d'autres personnes, qui malgré leur départ trop rapide de ce monde, m'ont permis de croire en moi et m'ont donné la force nécessaire pour continuer et les rendre fières de là où elles sont. Ma tendre mamie Jacqueline, emportée par ce foutu cancer il y a maintenant 19 ans. Ton absence m'est toujours insupportable mais je suis sûre que c'est toi qui me donne toute cette force et tout ce courage pour avancer et donner le meilleur de moi-même.

Il y a d'autres mots que j'aurais préféré ne jamais écrire dans mon manuscrit... Le 1^{er} mars 2018, ma bien-aimée grand-mère Annie est partie rejoindre les étoiles. Je crois que c'est toi qui m'a donné la force de me surpasser le jour de la soutenance. Tu me manques déjà tellement.

Je leur dédie ce travail.

Sommaire

Remerciements	5
Sommaire	13
Introduction générale.....	19
CHAPITRE I – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	25
I. Introduction.....	29
II. Protections anti-oxydation et anti-corrosion pour $T > 2000^{\circ}\text{C}$	30
II.1. Cahier des charges d'un revêtement protecteur	30
II.2. Choix des constituants : les céramiques ultra réfractaires	32
II.3. Protection optimisée : vers la combinaison de plusieurs constituants.....	38
II.4. Bilan intermédiaire sur la composition chimique de la protection.....	43
III. Élaboration de matrices protectrices	44
III.1. Procédés en voie liquide	45
III.2. Vers une combinaison de procédés	48
IV. Comparaison des moyens d'essais à $T > 2000^{\circ}\text{C}$	64
IV.1. Tests au four solaire	64
IV.2. Tests sous torche plasma	65
IV.3. Tests sous torche oxyacétylénique	66
V. Conclusion	66
CHAPITRE II – TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX.....	71
I. Introduction.....	73
II. Démarche globale.....	73
III. Présentation des matériaux initiaux	74
III.1. Préformes fibreuses C_f/C	74
III.2. Matériaux précurseurs de la matrice UHTC	77
IV. Élaboration de composites C_f/C -UHTC à partir de procédés en phase liquide	83
IV.1. Étape de comblement par les poudres	83
IV.2. Étape de densification par infiltration réactive d'un métal fondu.....	91
V. Caractérisation des composites C_f/C -UHTC.....	92
V.1. Porosité résiduelle après densification par RMI	92
V.2. Observations morphologiques	92
V.3. Identification des phases.....	93

VI.	Évaluation du comportement de composites C_f/C -UHTC en conditions proches de la propulsion spatiale : tests sous torche oxyacétylénique.....	93
VI.1.	Choix de la méthode d'essai et contraintes pour les essais.....	94
VI.2.	Paramètres issus de la littérature	95
VI.3.	Conditions sélectionnées pour les essais	99
VII.	Conclusion	104
CHAPITRE III – COMPOSITES C_f/C -UHTC DENSIFIÉS PAR INFILTRATION RÉACTIVE DE SILICIUM LIQUIDE		107
I.	Introduction.....	109
II.	Présentation du système réactionnel	109
II.1.	Approche thermodynamique : calculs des équilibres thermodynamiques	109
II.2.	Approche théorique : calcul des coefficients de variation volumique.....	110
III.	Optimisation de la densification de composites C_f/C -UHTC à partir de ZrB_2 , C et Si	112
III.1.	Comblement de la porosité par les poudres	112
III.2.	Infiltration réactive de silicium fondu	118
III.3.	Identification et répartition des phases après RMI.....	126
IV.	Essais sous torche oxyacétylénique sur composites C_f/C - ZrB_2 -SiC-Si.....	128
IV.1.	Évolution de la température en cours d'essai.....	129
IV.2.	Influence des paramètres d'essais sur les couches d'oxydes formées en surface.....	131
IV.3.	Efficacité de la protection apportée par la matrice ZrB_2 -SiC-Si au composite C_f/C	135
IV.4.	Comparaison avec un matériau de référence	140
IV.5.	Fiabilité et reproductibilité des essais.....	141
V.	Conclusion	142
CHAPITRE IV – OPTIMISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA MATRICE ET DE LA DENSIFICATION DE COMPOSITES C_f/C -UHTC.....		147
I.	Introduction.....	151
II.	Sélection des systèmes réactionnels.....	152
II.1.	Scenarii de densification	152
II.2.	Équilibres thermodynamiques et coefficients de variation volumique des réactions mises en jeu	154
II.3.	Évaluation des compositions chimiques finales et choix des conditions d'élaboration	163
III.	Évaluation de l'état de densification de composites C_f/C -UHTC après RMI	172
III.1.	Protection <i>in situ</i> des fibres vis-à-vis de l'étape de RMI : intérêt de SiB_6	173
III.2.	Élaboration de composites C_f/C à matrice UHTC par RMI d'une phase métallique Si-Zr ...	177

III.3. Influence des précurseurs sur la microstructure des composites obtenus après densification par RMI	190
IV. Phénomènes mis en jeu lors de l'infiltration.....	194
IV.1. Scenarii d'infiltration	194
IV.2. Capacité d'infiltration du métal liquide et angle de mouillage	200
V. Optimisation des proportions et de la répartition des phases matricielles.....	202
VI. Conclusion	208
CHAPITRE V – ÉVALUATION DU COMPORTEMENT EN OXYDATION/CORROSION A T>2000°C DE COMPOSITES C_f/C-UHTC OPTIMISÉS	
213	
I. Introduction.....	215
II. Tests sous haut flux à durée variable	216
II.1. Comportement en température des matériaux.....	217
II.2. Évolution de la structure et de la microstructure des matériaux	223
II.3. Efficacité de la protection apportée par la matrice ZrB ₂ -ZrC-SiC.....	233
III. Tests sous haut flux cyclés.....	241
III.1. Comportement en température et histoire thermique	241
III.2. Caractérisations structurale et morphologique des composites après des essais de 2 cycles successifs	243
III.3. Capacité d'autoprotection des composites C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	251
IV. Discussion sur la protection des composites C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	255
IV.1. Formation des phases oxydes et comportement à T>2000°C	255
IV.2. Efficacité de la protection apportée par une matrice	260
IV.3. Classement des compositions chimiques de matrice	262
V. Conclusion	266
Conclusion générale et perspectives.....	271
Communications et publications.....	279
Références.....	283
Annexes	301
Résumé.....	340

Table des annexes :

Annexe 1 : Notions théoriques sur la stabilisation de suspensions de poudres.....	301
Annexe 2 : Réactivité entre les phases issues du système binaire Si-Zr.	308
Annexe 3 : Mesure de la masse volumique et du taux de porosité d'un milieu poreux par différentes méthodes expérimentales et théoriques.....	311
Annexe 4 : Caractérisation structurale et morphologique par Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	315
Annexe 5 : Mécanismes relatifs à l'infiltration d'un milieu poreux par un liquide.	320
Annexe 6 : Scenarii de densification détaillés de la Figure 75.	323
Annexe 7 : Calculs théoriques de la composition chimique de la matrice et des proportions des différentes phases dans le composite obtenu après APS et RMI.....	327
Annexe 8 : Compositions des matrices en fonction du taux de comblement par APS pour différentes combinaisons poudre/métal.	333
Annexe 9 : Comparaison des clichés MEB et cartographies élémentaires réalisées après différents traitements thermiques sur des échantillons de type C _f /C-SiB ₆	336

Introduction générale

Les enjeux politiques et économiques associés au domaine spatial nécessitent d'être capable de répondre aux besoins grandissant des clients institutionnels et des opérateurs commerciaux en s'appuyant sur une démarche d'amélioration continue des services et des produits. En effet, la course à l'espace a permis le développement de nombreux systèmes de télécommunications et de géolocalisation, aujourd'hui indispensables, mais a également permis des avancées importantes pour la recherche scientifique. Ainsi, la demande croissante de mise en orbite de satellites et autres engins spatiaux a conduit les industriels à impulser le développement de nouveaux lanceurs spatiaux dont la capacité d'emport ne cesse d'augmenter.

Les industriels européens ont pour objectif de s'imposer comme leaders mondiaux de la propulsion orbitale, afin de pérenniser l'accès à l'espace indépendant pour l'Europe. Les technologies utilisées aujourd'hui s'appuient sur les retours d'expérience et une expertise de qualité acquise depuis de nombreuses années. Cependant, des solutions innovantes doivent être trouvées afin de réduire les coûts et les délais de production tout en assurant une fiabilité équivalente aux produits en service (plus de 80 lancements consécutifs pour Ariane 5 depuis 2004).

Dans le cadre d'une collaboration étroite avec Safran Ceramics et ArianeGroup, cette thèse porte sur l'amélioration des performances et de la durée de vie des matériaux utilisés au sein des propulseurs (cols de tuyères et vannes). Les conditions de fonctionnement imposées dans les moteurs de fusée impliquent pendant quelques minutes des conditions dites de hauts flux : températures supérieures à 2000°C, contraintes mécaniques, des vitesses de gaz élevées (de l'ordre de la centaine à plusieurs milliers de m/s), et des gaz oxydants et corrosifs. Une bonne stabilité dimensionnelle des matériaux est nécessaire dans ces conditions.

Les matériaux possédant les caractéristiques thermomécaniques idéales pour la conception de ces pièces structurales sont sans conteste les composites à matrice céramique (CMC), et plus particulièrement les composites thermostructuraux à fibres et à matrice carbone (C_i/C) [THEBAULT, 1993 ; CAMUS, 2016]. En plus d'une densité faible, ces composites à base de carbone présentent des propriétés thermomécaniques excellentes à très haute température et sous atmosphère inerte ou sous vide : résistance mécanique, ténacité élevée, résistance aux chocs thermiques, faible coefficient de dilatation thermique... [LOEHMAN, 2006 ; TANG, 2007]. Néanmoins, sous écoulement gazeux oxydant et corrosif à haute vitesse, le carbone s'oxyde de manière active dès 400-450°C sous forme gazeuse (CO et CO₂). L'augmentation de la porosité, créée par l'évacuation des espèces gazeuses, accroît la consommation de carbone par oxydation. Ces phénomènes limitent la durée de vie de ces matériaux.

La solution industrialisée actuellement est l'application d'une protection externe sous la forme d'un revêtement constitué de carbure de silicium (SiC) [CAMUS, 2016]. Ce composé céramique présente des propriétés physico-chimiques intéressantes telles que : faible densité et coefficient d'expansion thermique modéré. Dans un environnement riche en oxygène, la formation de l'oxyde liquide SiO₂ permet de cicatiser les défauts qui apparaissent sur le revêtement, et protège le renfort fibreux en limitant la diffusion des espèces oxydantes à travers son épaisseur jusqu'au substrat

[WESTWOOD, 1996]. Cependant, pour des températures supérieures à 1800°C et avec l'augmentation de la teneur en espèces corrosives, la protection apportée par cette couche de SiO₂ formée par oxydation du SiC est limitée.

L'utilisation de matériaux ultra réfractaires, dits UHTCs (Ultra High Temperature Ceramics), en tant que composés protecteurs fait l'objet d'un intérêt grandissant pour l'amélioration de la résistance à l'oxydation [SAYIR, 2004 ; CORRAL, 2008]. De nombreux systèmes (carbures, borures, nitrures) ont été évalués, et d'une manière générale, la composition chimique [80%vol. ZrB₂ + 20%vol. SiC] semble optimale : elle permet un bon compromis entre la résistance à l'oxydation, et la compatibilité thermomécanique et chimique avec les renforts en fibres de carbone [OPEKA, 2004 ; ANDREANI, 2010]. Néanmoins, sous la forme d'un revêtement, la protection est limitée dans le temps à la surface des composites C_f/C (consommation souvent supérieure à 100µm/min).

Dans les matériaux composites, la matrice a pour rôle de maintenir la cohésion de l'ensemble fibres/matrice et d'assurer la répartition des efforts mécaniques. Elle sert également à protéger les fibres de l'environnement extérieur. Aussi, l'introduction partielle ou totale de nouveaux constituants matriciels peut être envisagée afin d'améliorer la résistance à l'oxydation à ultra haute température des composites C_f/C. L'introduction de phases UHTC du système (B;C;Si;Zr) sous forme de matrice est envisagée.

Le procédé utilisé conventionnellement pour la fabrication des CMC (Infiltration en voie gazeuse : Chemical Vapour Infiltration – CVI) ne permet pas de répondre aux exigences de réduction des coûts, du fait de temps d'élaboration conséquents. Par ailleurs, les céramiques ultra réfractaires possèdent des points de fusion très élevés (>3000°C) qui rendent difficile leur mise en œuvre. Afin de faciliter l'élaboration des matrices, l'utilisation de procédés mixtes en phase liquide permettrait l'obtention de matrices denses avec des compositions chimiques à base d'UHTC variées, avec un gain de temps considérable.

Ces travaux ont pour but d'optimiser les paramètres d'élaboration d'une matrice à base d'UHTC au sein d'une préforme C_f/C faiblement densifiée par une matrice de pyrocarbone. Parmi les différents procédés possibles, un procédé en 2 étapes a été choisi : **(i)** le comblement par imprégnation de suspensions de poudres (Slurry Infiltration, SI) ; et **(ii)** la densification par infiltration réactive de métaux fondus (Reactive Melt Infiltration, RMI). La caractérisation physico-chimique des matériaux permet de décrire les microstructures obtenues en fonction des paramètres des procédés. La maîtrise de ces paramètres permet de contrôler la composition chimique finale, de limiter la porosité ouverte et également de ne pas dégrader le renfort fibreux lors de l'élaboration.

Afin d'évaluer les performances des matériaux composites obtenus, des essais expérimentaux sont réalisés en conditions proches de celles de fonctionnement réel. La comparaison de la réponse de chaque matériau est rendue possible grâce à une démarche d'essais à iso-flux et des conditions de tests reproductibles. Le choix des paramètres d'essais a été réalisé afin d'atteindre une température supérieure à 2000°C et d'obtenir une composition de flamme oxydante et corrosive. Les différentes caractérisations physico-chimiques réalisées après les essais, ainsi que les données acquises via les outils de contrôle utilisés pendant les essais, permettent de déterminer les mécanismes d'oxydation/corrosion mis en jeu. L'efficacité de la protection anti-oxydation et anti-corrosion apportée par une matrice UHTC peut ainsi être évaluée.

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres afin de répondre à la problématique d'amélioration des propriétés de résistance à l'oxydation/corrosion des matériaux internes aux propulseurs spatiaux :

- Le **Chapitre 1** est consacré à une revue bibliographique. Un bilan est réalisé sur les caractéristiques nécessaires que doit posséder un revêtement pour assurer une protection à $T > 2000^\circ\text{C}$. La stabilité thermochimique de plusieurs composés (seuls ou combinés) issus de la famille des UHTC est présentée par rapport aux futures sollicitations de l'application. Les contraintes imposées pour l'élaboration de revêtements conduisent à envisager une protection sous la forme d'une matrice. La comparaison des différents procédés permettant l'introduction d'une matrice à base d'UHTC conduit au choix de procédés en phase liquide. Plusieurs techniques d'essais d'oxydation/corrosion sont également présentées afin de sélectionner la technique qui sera utilisée pour l'évaluation du comportement de ces matériaux à ultra haute température.
- Le **Chapitre 2** introduit les moyens expérimentaux mis en œuvre au cours de la thèse. Les différents précurseurs utilisés sont tout d'abord présentés, puis les étapes d'élaboration en voie liquide sont détaillées : imprégnation de suspensions de poudres et densification par infiltration réactive d'un métal fondu. L'utilisation des techniques de caractérisation physico-chimique est détaillée. La technique d'essai sous torche oxyacétylénique est également décrite ainsi que la méthodologie de caractérisation permettant de comparer les différents matériaux.
- Dans le **Chapitre 3**, l'optimisation des paramètres d'élaboration de composites C_f/C -UHTC est effectuée sur le système $ZrB_{2(s)}$, $C_{(s)}$, et $Si_{(l)}$. L'unique réaction entre C et Si permet d'appréhender les mécanismes de densification afin de mieux contrôler les deux étapes du procédé global d'introduction de la matrice. La structure et la microstructure des matériaux sont décrites après élaboration et après les essais sous torche oxyacétylénique. Les différentes caractérisations permettent d'identifier les principaux mécanismes de dégradation des matériaux. La modulation des paramètres d'essai permet de sélectionner les conditions de test les plus sévères. Cependant, les limites du système réactionnel $ZrB_{2(s)}$, $C_{(s)}$, et $Si_{(l)}$ sont mises en évidence. Par la suite, il faut donc envisager de nouveaux précurseurs pour améliorer la densification de la matrice.
- Le **Chapitre 4** présente la démarche de sélection de nouveaux précurseurs en s'appuyant sur les réactions pouvant avoir lieu lors du procédé de densification par RMI. L'influence des précurseurs, de leurs proportions et de leur étape d'introduction est mise en évidence sur les caractéristiques structurales et morphologiques des matériaux après RMI. Différents systèmes réactionnels permettant l'obtention de composites denses de type C_f/C -UHTC sont sélectionnés.
- Le dernier chapitre, le **Chapitre 5**, expose les résultats des essais d'oxydation/corrosion sous torche oxyacétylénique réalisés sur les composites de type C_f/C -UHTC optimisés au chapitre 4. Différents types d'essais ont été réalisés afin de comparer la capacité de protection des différentes compositions de matrice. Les mécanismes de dégradation et de passivation des matériaux sont décrits en s'appuyant sur les caractérisations chimiques et microstructurales. Au regard des évolutions de compositions et de microstructures, ces différents matériaux peuvent être classés en fonction de l'efficacité de leur protection.

CHAPITRE I – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette synthèse bibliographique permet de présenter les matériaux composites thermosturcturaux de type carbone/carbone et les problématiques liées à la propulsion spatiale. Les sollicitations environnementales imposées par cette application nécessitent de protéger efficacement ces matériaux afin de limiter leur dégradation en cours d'utilisation. Les céramiques ultra-réfractaires (UHTC) présentent des propriétés intéressantes pour être utilisées en tant que protection contre l'oxydation/corrosion à $T > 2000^{\circ}\text{C}$. Les contraintes relatives à l'application de revêtements ont conduit à préférer l'introduction de la protection sous la forme d'une matrice. Parmi les voies d'élaboration possibles de matrices composées d'UHTC du système (B;C;Si;Zr), les procédés en phase liquide sont particulièrement intéressants. La comparaison des différents procédés a permis le choix d'une élaboration en deux étapes : **(i)** un pré-comblement par les poudres et **(ii)** une densification par infiltration réactive d'un métal fondu. Afin d'évaluer le comportement en oxydation/corrosion dans des conditions proches de la propulsion spatiale, une comparaison de différentes techniques de tests est présentée. La torche oxyacétylénique a été choisie comme méthode discriminante et rapide pour le classement de l'efficacité de la protection apportée par différentes compositions chimiques de matrice.

I.	Introduction.....	29
II.	Protections anti-oxydation et anti-corrosion pour $T > 2000^{\circ}\text{C}$	30
II.1.	Cahier des charges d'un revêtement protecteur	30
II.2.	Choix des constituants : les céramiques ultra réfractaires	32
II.2.a.	Matériaux actuellement en application : les composites $\text{C}_f/\text{C-SiC}$	32
II.2.b.	Les céramiques ultra-haute-température : UHTC.....	33
II.2.c.	Les carbures d'hafnium HfC et de zirconium ZrC	35
II.2.d.	Les borures d'hafnium HfB_2 et de zirconium ZrB_2	36
II.3.	Protection optimisée : vers la combinaison de plusieurs constituants.....	38
II.3.a.	Revêtements multicouches : alternance de différents composés	38
II.3.b.	Revêtements monocouches : combinaison simultanée de matériaux réfractaires.....	39
II.3.b.i.	Système bi-constituant carbure-carbure : $(\text{Zr,Hf})\text{C-SiC}$	40
II.3.b.ii.	Système bi-constituant borure-carbure : $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2\text{-SiC}$	40
II.3.b.iii.	Systèmes tri-constituant : $\text{ZrB}_2\text{-(Zr,Hf)C-SiC}$ et compositions plus complexes	41
II.4.	Bilan intermédiaire sur la composition chimique de la protection.....	43
III.	Élaboration de matrices protectrices	44
III.1.	Procédés en voie liquide	45
III.1.a.	Infiltration de polymères et pyrolyse	45
III.1.b.	Imprégnation de suspension de poudres.....	45
III.1.c.	Infiltration réactive d'un métal fondu	46
III.1.d.	Autres exemples de réactions <i>in-situ</i>	47
III.2.	Vers une combinaison de procédés	48
III.2.a.	Exemples de mise en œuvre de poudres sous forme de suspensions.....	48
III.2.a.i.	Mise en suspension de diborure de zirconium ZrB_2	48
III.2.a.ii.	Mise en suspension de noir de carbone C.....	50
III.2.b.	Densification par RMI de composés issus du diagramme de phase binaire Si-Zr	51
III.2.b.i.	Silicium : Si.....	52
III.2.b.ii.	Composition eutectique Si-Zr riche en Si : 13%at. Zr et 87%at. Si	54
III.2.b.iii.	Disiliciure de zirconium : ZrSi_2	55
III.2.b.iv.	Alliage eutectique Si-Zr riche en Zr : 91,2%at.Zr et 8,8%at.Si	57
III.2.b.v.	Zirconium : Zr.....	60
III.2.c.	Bilan intermédiaire sur la mise en œuvre des UHTC sous forme de matrice	63
IV.	Comparaison des moyens d'essais à $T > 2000^{\circ}\text{C}$	64
IV.1.	Tests au four solaire	64

IV.2.	Tests sous torche plasma	65
IV.3.	Tests sous torche oxyacétylénique	66
V.	Conclusion	66

I. Introduction

Les matériaux appelés composites présentent au moins deux constituants non miscibles, dont l'assemblage permet d'atteindre des propriétés plus élevées que les constituants pris séparément [NASLAIN, 1985]. L'élément appelé renfort, peut se trouver sous forme particulaire (notamment pour l'amélioration de propriétés spécifiques telles que la conductivité électrique par exemple) ou encore fibreuse (essentiellement pour l'amélioration de la tenue mécanique). L'élément dénommé matrice permet la cohésion de l'ensemble et la protection du renfort vis-à-vis de l'environnement extérieur. Les structures naturelles, comme le bois ou les os, ont initié le développement des composites artificiels qui sont classés en fonction de la nature de leur matrice : les Composites à Matrice Organique (CMO), les Composites à Matrice Métallique (CMM) et les Composites à Matrice Céramique (CMC).

Les matériaux capables de résister à la fois à des sollicitations mécaniques sévères et à des températures très élevées, telles que les conditions extrêmes imposées par la propulsion spatiale, sont les composites thermostructuraux, faisant partie de la famille des CMC. En effet, les céramiques présentent une réfractarité et une rigidité suffisamment importantes pour des applications à très hautes températures. Les inconvénients limitant leurs applications, tels que leur fragilité et leur faible tolérance aux défauts [CAVALIER, 1992], ont été accommodés par le développement des structures composites et l'introduction d'un renfort. L'architecture atypique des CMC consiste en l'assemblage de fibres céramiques reliées à une matrice également en céramique. L'introduction d'un troisième élément à l'interface fibre/matrice, appelé interphase, a pour rôles principaux le transfert des charges mécaniques et la déviation des fissures en son sein pour aboutir à une rupture cohésive de l'ensemble (Figure 1).

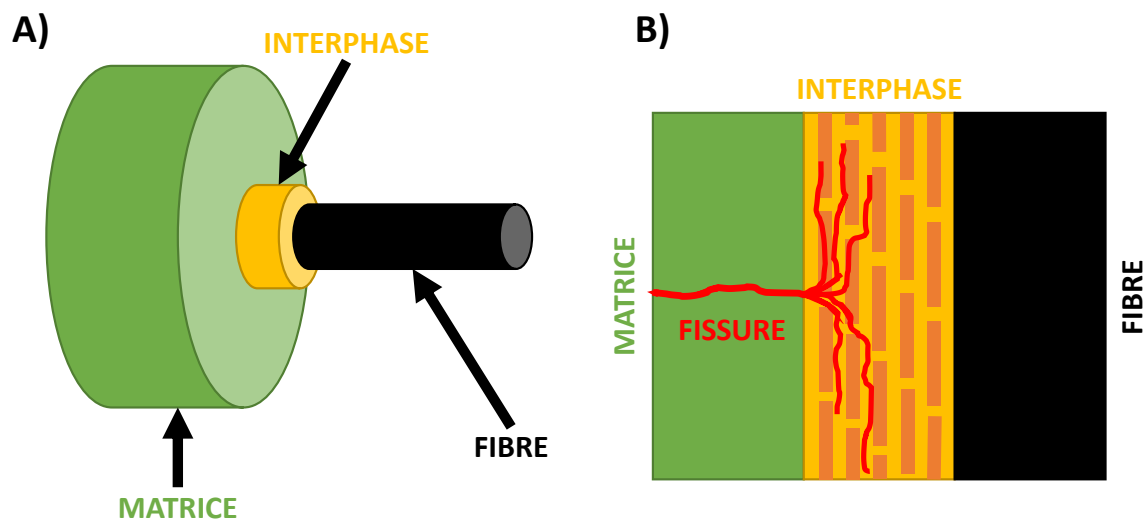


Figure 1 : Représentation schématique a) d'un mini-composite et b) du principe de fusible mécanique de l'interphase (déviations de fissure au sein de l'interphase, initiant une rupture cohésive).

Parmi les CMC, les composites à fibres et matrice en carbone (composites C_f/C) se distinguent du fait de leurs bonnes propriétés thermiques et mécaniques : capacité à résister bien au-delà de 1600°C sous atmosphère inerte, résistance aux chocs, faible coefficient de dilatation thermique, faible masse volumique et ténacité élevée [CAVALIER, 1992]. Cependant, ils s'oxydent de manière active dès 400°C sous atmosphère oxydante et corrosive [McKEE, 1991] en formant principalement du monoxyde de

carbone CO et du dioxyde de carbone CO₂ gazeux [SMITH, 1978 ; TANG, 2007]. Il est donc nécessaire d'apporter à ces composites une ou plusieurs protections, internes et/ou externes, permettant d'augmenter leur résistance à l'oxydation/corrosion à très haute température.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des matériaux ultra-réfractaires issus de la littérature pour $T_{\text{utilisation}} > 2000^{\circ}\text{C}$, principalement utilisés comme protection externe sous la forme de revêtements (dont les compositions ont été affinées sur pièces monolithiques). Ensuite, les procédés permettant d'aboutir à des matrices de mêmes natures chimiques seront présentés (protection interne et externe simultanément). Cela permettra *in fine* de sélectionner la voie d'élaboration la plus efficace et la plus adaptée à la protection anti-oxydation et anti-corrosion des composites C_f/C traités au cours de cette thèse.

II. Protections anti-oxydation et anti-corrosion pour $T > 2000^{\circ}\text{C}$

II.1. Cahier des charges d'un revêtement protecteur

La protection contre l'oxydation/corrosion d'un composite C_f/C peut se faire à différentes échelles : sous forme de revêtement externe, revêtement sur fibres ou en remplaçant en partie ou toute la matrice carbonée. L'application d'un revêtement de surface permet de protéger facilement un substrat quel qu'il soit. Une large gamme de procédés et de matériaux aux compositions variées sont disponibles. Néanmoins, la réalisation de celui-ci est soumise à plusieurs contraintes d'ordres chimique et mécanique (Figure 2) afin de conserver une bonne efficacité de T_{ambiante} à $T_{\text{utilisation}} > 2000^{\circ}\text{C}$ et sous diverses conditions environnementales (composition, pression, vitesse de gaz, ...).

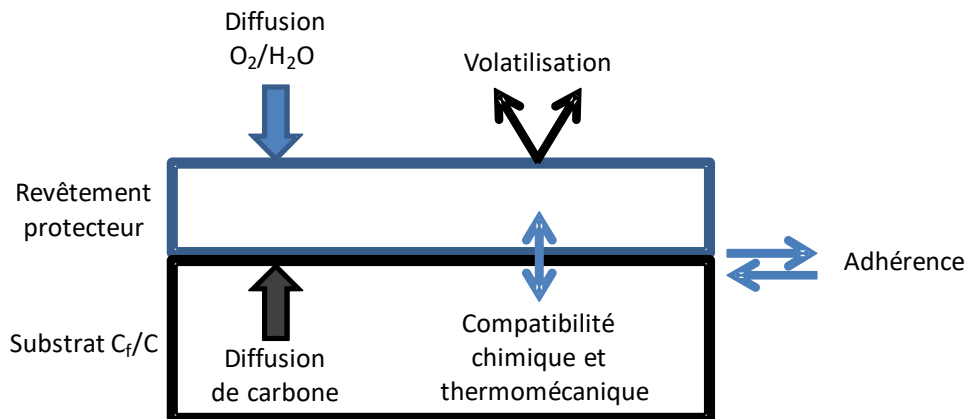


Figure 2 : Schéma des caractéristiques nécessaires pour une protection de surface sur substrat carboné [STRIFE, 1988].

Adhérence au substrat :

L'efficacité de la protection vis-à-vis de l'oxydation/corrosion exige tout d'abord une adhérence suffisante entre le revêtement et le substrat, favorisée par la compatibilité chimique et mécanique entre ces deux éléments. L'ancrage de la protection peut être réalisé physiquement par l'interpénétration des matériaux dans leurs porosités respectives [STRIFE, 1988]. Des interactions chimiques entre la surface du substrat (dans le cas présent un composite C_f/C) et la protection peuvent créer une liaison forte à l'interface. Ces interactions doivent être maîtrisées si possible. En effet, il faut

éviter la formation de phases gazeuses ou liquides, dont l'accumulation à l'interface revêtement/substrat peut conduire à une dégradation du revêtement par écaillage. Les composés utilisés doivent être stables thermiquement et chimiquement jusqu'à leur point de fusion. Pour limiter les risques de fissuration et de décohésion prématurée du revêtement, il faut éviter :

- les variations de composition ou la juxtaposition de composés dont les coefficients de dilatation thermique sont trop éloignés et qui provoquent des gradients de déformations trop importants liés aux contraintes résiduelles d'origine thermique ;
- les changements de structure comme les transformations allotropiques qui impliquent des variations volumiques trop importantes.

Par ailleurs, la protection sera d'autant plus efficace que les matériaux qui la composent, présentent une faible perméabilité à l'oxygène, une certaine résistance à l'érosion et une faible volatilité (meilleure stabilité thermo-chimique).

La combinaison de toutes ces caractéristiques est directement liée à la composition des matériaux et à leurs microstructures conférant à la fois des propriétés de barrière thermique et de barrière environnementale.

Barrière thermique :

Le rôle d'une barrière thermique est de limiter le transfert de chaleur vers le substrat et donc son échauffement. L'utilisation de matériaux isolants (avec $T_{\text{fusion}} \gg T_{\text{utilisation}}$) [LEVI, 2004] permet d'accumuler la chaleur à la surface et de la dissiper par diffusivité thermique et par rayonnement. Une microstructure poreuse peut contribuer à accroître le caractère isolant du revêtement, mais la tenue mécanique ainsi que la perméabilité seront fortement altérées.

Barrière environnementale :

Le rôle d'une barrière environnementale est de fortement limiter la diffusion des espèces oxydantes et corrosives vers le substrat carboné. Le coefficient de diffusion de l'oxygène est une propriété à prendre en compte dans le choix des matériaux. Par exemple, la conductivité ionique du matériau évolue proportionnellement à la diffusion de l'oxygène : plus elle est élevée plus le matériau sous-jacent sera oxydé (propriété quantifiable par la méthode de spectroscopie d'impédance complexe). Dans le cas des barrières environnementales, une microstructure poreuse sera préjudiciable, puisque le transport de l'oxygène sera facilité du fait de l'interconnexion des porosités. L'évacuation efficace des espèces gazeuses, telles que CO ou CO₂ formés par oxydation du C, doit être considérée. Leur accumulation pourrait s'avérer dommageable pour l'adhérence du revêtement du fait de la formation de porosités à l'interface avec le substrat. Une couche supplémentaire, dite couche d'accroche peut être placée à l'interface substrat/revêtement, mais complexifie la structure de la protection.

La partie suivante présente une liste non exhaustive de matériaux déjà mis en œuvre dans la littérature pour la protection de C_f/C à environ 2000°C, et plus particulièrement les composés issus de la famille des céramiques ultra-haute-température.

II.2. Choix des constituants : les céramiques ultra réfractaires

II.2.a. Matériaux actuellement en application : les composites C_f/C-SiC

Le carbure de silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour la réalisation des protections contre l'oxydation/corrosion des composites C_f/C sous la forme de revêtements [HUANG, 2007]. Il possède une température de décomposition élevée d'environ 2730°C. Son coefficient de dilatation thermique (ou coefficient d'expansion thermique, CET ou α) est proche de celui du carbone et confère ainsi une bonne compatibilité thermomécanique aux revêtements élaborés. Les valeurs pour SiC et C sont respectivement $\alpha_{\text{SiC}} = 4,0 \times 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ et $\alpha_{\text{C}} = 1,0 \times 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ [SHI, 2014].

Sous atmosphère oxydante et corrosive, SiC présente différents comportements en fonction de la température. Il s'oxyde en formant de la silice (SiO₂) sous forme condensée en régime passif (Équation 1) à haute température et sous une pression partielle de dioxygène (P_{O₂}) élevée [SINGHAL, 1976 ; CORRAL, 2008].

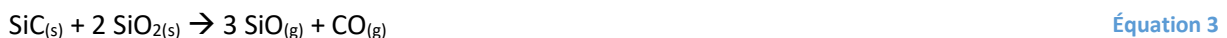


La silice forme alors une couche protectrice [DEAL, 1965]. Sa température de fusion est d'environ 1700°C et sa température d'ébullition est proche de 2700°C. La cinétique de formation de SiO₂ est lente au-dessus d'environ 1100°C [OPEKA, 2004]. Son coefficient d'expansion thermique est faible (valeurs entre 0,5 et $4,1 \times 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ [TADA, 2000]), et permet ainsi de limiter l'apparition de contraintes thermomécaniques élevées à l'interface SiO₂/SiC qui pourraient provoquer une perte d'adhérence. La formation de SiO₂ par oxydation du SiC admet une augmentation de volume significative, qui, couplée à une faible perméabilité à l'oxygène, explique son caractère protecteur ou passivant. La silice est considérée comme une bonne barrière de diffusion de l'oxygène.

L'utilisation du SiC pour des applications aux alentours de 2000°C peut apporter une capacité d'autoprotection avec une certaine faculté de cicatrisation des fissures et des porosités puisque la silice formée se trouve sous forme liquide avec une faible viscosité [LIU, 2013-2]. Toutefois, sous faible pression partielle de dioxygène (P_{O₂} < 0,2bar) et à très haute température (au moins 1600°C), l'oxydation de SiC devient active. La stabilité de SiO₂ est compromise par sa volatilisation sous la forme de SiO gazeux (Équation 2) [VAUGHN, 1990 ; PAUL, 2013].



Dès 1100°C sous atmosphère humide, la silice se volatilise également sous la forme d'hydroxyde Si(OH)_{4(g)} ou oxyhydroxydes SiO(OH)_(g) par exemple. La croissance de cette couche devient alors limitée [BRISEBOURG, 2012]. Des réactions entre la silice et le carbure de silicium peuvent également avoir lieu et entraînent une consommation plus rapide du matériau (Équation 3, Équation 4 et Équation 5).



La couche de silice en surface permet la diffusion de l'oxygène vers SiC et C, conduisant à la formation de $\text{CO}_{(g)}$, $\text{SiO}_{(g)}$ ou $\text{SiO}_{2(s,l)}$ à l'interface SiC/SiO₂. L'accumulation des gaz à l'interface peut créer une décohésion de la couche protectrice qui génère une oxydation localement accélérée. Des transitions entre les régimes d'oxydation active et passive peuvent avoir lieu entre 1500 et 2200°C [OPEKA, 2004].

Pour se rapprocher des conditions de service, des essais d'oxydation sous torche oxyacétylénique sont souvent réalisés. Pour une même température de test, la résistance à l'oxydation de composites C_f/C-SiC augmente avec le temps. Cette amélioration est imputée à l'accumulation des produits d'oxydation (solides et liquides) en surface [LIU, 2013]. Pour des essais cyclés, la vitesse d'ablation linéaire diminue avec l'augmentation du nombre de cycles et atteint une valeur palier qui peut être liée à l'équilibre entre production et consommation des produits d'oxydation. Lorsque la température est supérieure à 1900°C, l'évaporation de la silice est accélérée. La vitesse d'ablation linéaire du composite C_f/C-SiC devient alors plus élevée que celle d'un composite C_f/C (les courbes de la Figure 3 montrent cette inversion de comportement) [LIU, 2013-2]. L'évaporation de SiO₂ est endothermique ce qui permet de protéger le C_f/C de l'érosion thermique [SHI, 2014].

Au bilan, les composites C_f/C-SiC ont montré leur aptitude à résister à très haute température. Le carbure de silicium présente une excellente résistance mécanique à haute température, une ténacité élevée, une bonne résistance aux chocs thermiques et une résistance à l'ablation suffisante. Mais, dans un environnement oxydant/corrosif et à très haute température, la transition du régime passif à actif implique une limitation de la protection dans le temps. C'est pourquoi d'autres matériaux doivent être considérés pour améliorer la durée de vie des C_f/C.

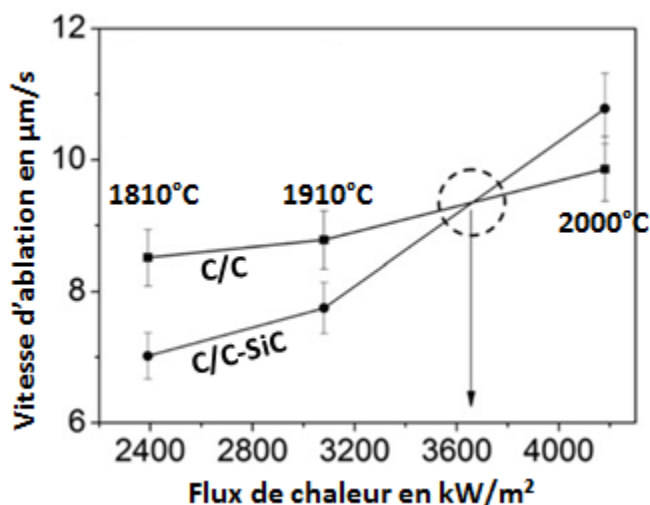


Figure 3 : Vitesse d'ablation linéaire de composites C_f/C et C_f/C-SiC en fonction du flux de chaleur pour des essais sous torche oxyacétylénique d'une durée de 60 secondes [LIU, 2013-2].

II.2.b. Les céramiques ultra-haute-température : UHTC

Les conditions extrêmes imposées par la propulsion spatiale (ou sur les boucliers thermiques des véhicules de rentrée atmosphérique) limitent fortement le choix des matériaux à ceux pouvant résister à l'oxydation/corrosion à plus de 2000°C. Depuis plusieurs décennies, les céramiques ultra-réfractaires, autrement dénommées UHTC (pour « Ultra High Temperature Ceramics »), ont fait l'objet de nombreuses recherches dans le but d'accroître la résistance à l'oxydation/corrosion des C_f/C notamment. Les céramiques ultra-haute-température correspondent à la famille des borures, carbures

et nitrures des métaux de transition, ayant des températures de fusion supérieures à 3000°C (Figure 4) [FAHRENHOLTZ, 2007].

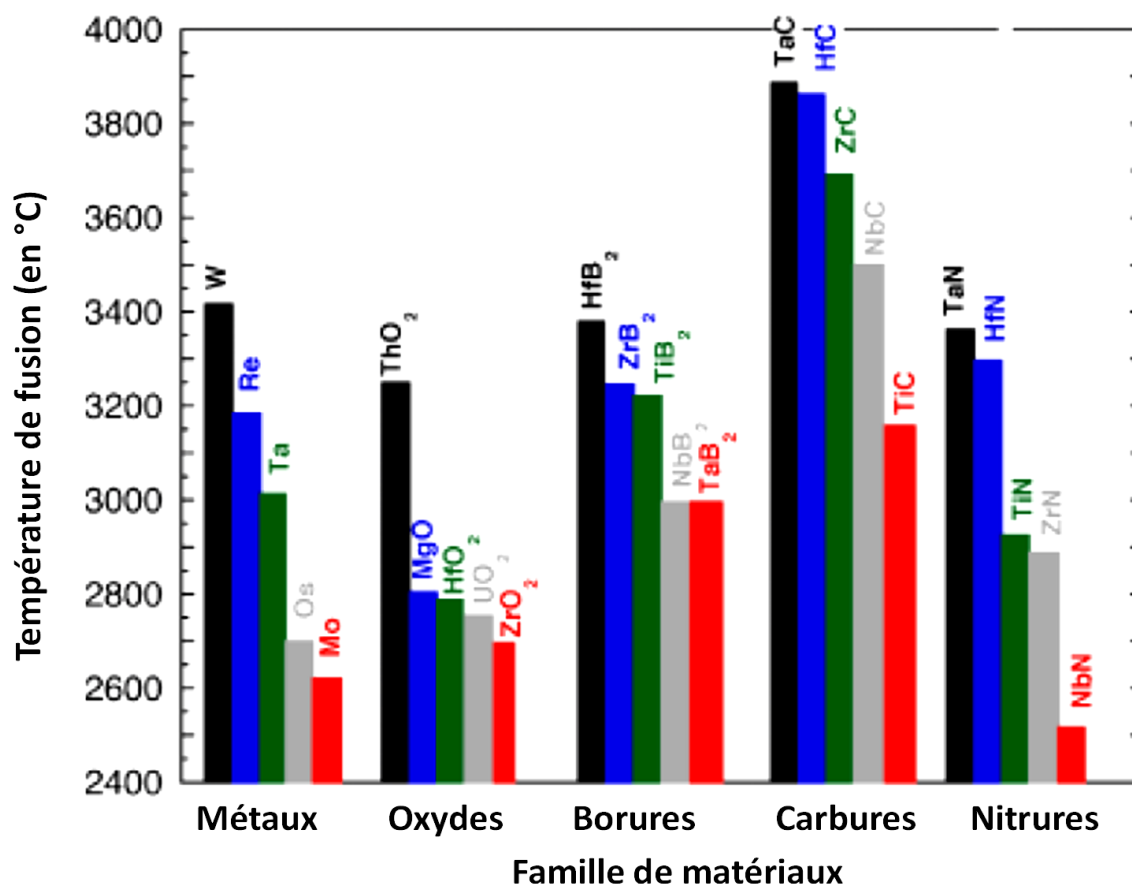


Figure 4 : Température de fusion des composés les plus réfractaires de la famille des métaux, oxydes, borures, carbures et nitrures [FAHRENHOLTZ, 2007].

Ces matériaux présentent les propriétés de résistance à l'oxydation et à l'ablation requises pour la protection des C_f/C [TANG, 2017]. Leur conductivité thermique est faible. La dureté et la résistance mécanique à haute température sont élevées, et les coefficients d'expansion thermique semblent modérés. Les propriétés de plusieurs UHTC sont rassemblées dans le Tableau 1 et peuvent être comparées aux propriétés du carbone et du carbure de silicium. Ces phases UHTC possèdent des valeurs de conductivités thermiques inférieures à 105 W/m.°C, c'est-à-dire inférieures au carbone et au SiC, respectivement de 150 et 125 W/m.°C. Malgré des températures de début d'oxydation entre 600 et 800°C, plus faibles que pour SiC ($T_{\text{oxydation}} \approx 1200^\circ\text{C}$), les oxydes réfractaires formés ont une température de fusion supérieure à celle de SiO₂ ($T_{\text{fusion}} \approx 1650^\circ\text{C}$) et sont donc à l'état solide aux températures d'application considérées. Les seuls composés présentant une masse volumique modérée sont ZrC et ZrB₂ avec respectivement une masse volumique de 6,6 et 6,1 g/cm³. ZrB₂ présente un coefficient d'expansion thermique de l'ordre de $5,9 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, le plus faible CET parmi les UHTC présentées. Le choix de ZrB₂ comme composé majoritaire de la protection pourrait permettre de limiter les variations volumiques induites thermiquement. Dans les paragraphes suivants, il sera montré que la combinaison de plusieurs phases UHTC, avec ou sans ajout de SiC, permet d'améliorer sensiblement la résistance à l'oxydation/corrosion au-delà de 1800°C.

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques du C et du SiC ainsi que de plusieurs UHTC [WESTWOOD, 1996 ; DESMAISON-BRUT, 1997 ; OPEKA, 1999 ; AHLEN, 1999 ; FAHRENHOLTZ, 2007 ; REZAIE, 2007 ; ZIMMERMANN, 2007 ; ZIMMERMANN, 2008 ; FERRO, 2008 ; HU, 2009 ; KATOH, 2013 ; TANG, 2017].

Propriété \ Matériau	C	SiC	HfC	ZrC	TaC	HfB ₂	ZrB ₂
Masse molaire en g/mol	12,01	40,10	190,54	103,23	192,96	200,11	112,84
Masse volumique en g/cm ³	2,2	3,2	12,7	6,6	14,5	11,2	6,1
Température de fusion en °C	3550 (sublimation)	2700	3890	3540	3880	3380	3245
Coefficient d'expansion thermique en ppm/°C	2,5 (PyC)	4,3 (6H)	6,8	7,3	6,6	6,3	5,9
Conductivité thermique en W/m.°C	150	125	22	20	22	104	85
Chaleur spécifique en J/g.°C	0,84	0,58	0,20	0,37	0,19	0,25	0,43
Dureté en kg/mm ²	20	2500	2300	2700	2500	2800	2300
Module d'Young en GPa	-	448	350-510	350-440	285-560	480	489
Coefficient de Poisson	-	0,168	0,18	0,191	0,24	0,21	0,16
Température de début d'oxydation en °C	≈ 450	≈ 1200	≈ 800	≈ 600	≈ 750	≈ 800	≈ 700

II.2.c. Les carbures d'hafnium HfC et de zirconium ZrC

Pour les conditions d'applications visées, les carbures d'hafnium et de zirconium peuvent être de bons candidats du fait de leur température de fusion supérieure à 3500°C et de la formation d'oxydes réfractaires HfO₂ (T_f=2800°C) et ZrO₂ (T_f=2700°C) ; contrairement au carbure de tantale TaC (T_f=3880°C), qui s'oxyde pour former TaO₂ dont la température de fusion est seulement de 1890°C (ou Ta₂O₅ avec T_f=1870°C). Leur rigidité et leur résistance mécanique pourraient sensiblement contribuer à l'amélioration de la résistance à l'érosion mécanique que subissent les matériaux dans un moteur de fusée par collision avec les particules solides généralement emportées par les gaz de combustion [TANG, 2017]. De plus, la stabilité thermochimique de leurs oxydes (ZrO₂ et HfO₂) est à relier à leurs faibles pressions de vaporisation [OPEKA, 2004].

Pendant, ces carbures ont une résistance à l'oxydation faible, car les oxydes formés sont non adhérents et poreux, notamment en-dessous de 1800°C pour HfC et ZrC [CLOUGHERTY, 1968]. La porosité est principalement induite par l'évacuation des gaz comme le monoxyde de carbone et leur accumulation à l'interface du système (Hf,Zr)C-(Hf,Zr)O₂ [OPEKA, 2004].

Au sein de ces oxydes, l'oxygène diffuse sous sa forme ionique (O²⁻), par le biais de lacunes d'oxygène. Le carbure d'hafnium (et également de zirconium) déficitaire en carbone possède des lacunes dans son système cristallin qui favorisent également la diffusion de l'oxygène en son sein. Aussi, ce carbure s'oxyde de manière importante dès 600°C, et forme l'oxyde solide HfO₂. Le comportement en oxydation de revêtements HfC a été évalué dans la littérature [WANG, 2012-2]. Trois étapes semblent se distinguer durant l'oxydation avec l'élévation de la température. Tout d'abord, HfC s'oxyde et produit une couche poreuse de HfO₂ qui agit comme une barrière thermique réduisant ainsi la température et donc la vitesse d'oxydation de HfC. Une couche d'oxycarbure

d'hafnium (HfC_xO_y) se forme simultanément et croît entre la couche de HfO_2 poreuse et le carbure HfC sous-jacent. Cet oxycarbure permet d'améliorer la résistance à l'oxydation puisqu'il possède un faible coefficient de diffusion de l'oxygène. Lorsque HfO_2 fond ($T_f=2800^\circ\text{C}$), il s'étale sur toute la surface et peut ainsi combler les pores et continuer à protéger le composite. Les processus de consommation d'énergie, tels que l'oxydation de HfC , la fonte de HfO_2 (à $T>2800^\circ\text{C}$) et l'évacuation des gaz comme CO , accentue d'autant plus l'effet de barrière thermique (des conclusions similaires ont été établies avec ZrC [SHEN, 2011]).

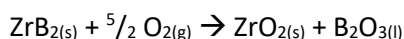
Cependant, la couche d'oxyde d'échantillons type $\text{C}_f/\text{C}-\text{HfC}$ n'est pas toujours adhérente au substrat carboné et s'écaille en cours d'essai sous l'effet du cisaillement des gaz et/ou lors du refroidissement. Les causes principales sont l'incompatibilité des coefficients de dilatation thermique, ou la pression trop forte due à la formation et à l'accumulation des espèces gazeuses comme CO et CO_2 [PAUL, 2013]. Les contraintes thermiques présentes dans une couche d'oxyde compacte peuvent provoquer des écaillages et des fissurations [WANG, 2012-2]. Les microstructures particulières semblent les plus adaptées pour mieux accommoder les contraintes liées aux différences d'expansions volumiques entre les composés solides lors des réactions d'oxydation.

Pour protéger efficacement un composite C_f/C , il faudrait une épaisseur importante de ces carbures, $(\text{Zr,Hf})\text{C}$ [OPEKA, 2004], voire une introduction sous forme de matrice [WANG, 2011 ; CHEN, 2014]. Chen *et al.* [CHEN, 2014] font état d'une amélioration de la résistance à l'ablation pour des composites $\text{C}/\text{C}-\text{ZrC}$ quand la quantité de ZrC augmente. L'épaisseur de la couche d'oxyde et la surface recouverte par cet oxyde augmente avec un taux matriciel accru de ZrC , mais cette couche s'écaille toujours lors du refroidissement. Après des essais d'oxydation à environ 3000°C sous torche oxyacétylénique, les caractérisations post-test révèlent la présence de ZrO_2 monoclinique et quadratique en surface, ainsi qu'une zone vitreuse de composition Zr , C et O [WANG, 2011]. La température atteinte a permis de fritter ZrC et ZrO_2 formant une couche plus dense donc plus protectrice. L'apport de ZrC sous forme de matrice ne suffit pas à obtenir un système thermomécanique stable : la variation de volume lors de la transformation allotropique de la phase monoclinique à quadratique de cet oxyde (variation de volume estimée à environ 4%) reste à l'origine de niveaux de contraintes trop élevés.

Un usage unique de composites protégés par HfC et ZrC peut être considéré malgré une sensibilité à l'oxydation élevée. L'ajout de SiC , par exemple, sera proposé dans la suite de cette revue afin d'apporter un régime d'oxydation passif permettant une amélioration de la protection.

II.2.d. Les borures d'hafnium HfB_2 et de zirconium ZrB_2

Les diborures réfractaires tels que HfB_2 et ZrB_2 suscitent un fort intérêt du fait de leur température de fusion supérieure à 3000°C , de la réfractarité déjà mentionnée de leurs oxydes (HfO_2 et ZrO_2) et de l'introduction d'un nouvel oxyde, B_2O_3 liquide, susceptible de combler les porosités des couches de ZrO_2 ou HfO_2 (Équation 6). Le comportement et la répartition de ces deux phases dépendent principalement de la température et de la nature de la phase oxydante, comme présenté sur la Figure 5.



Équation 6

La microstructure de ZrO_2 à basses températures présente des grains équiaxes, qui prennent une structure colonnaire à haute température. La présence et la création de pores fournissent des chemins

d'accès à l'oxygène et surtout des surfaces de contact plus grandes qui peuvent accélérer l'oxydation [LI, 2006]. Sous air sec et en dessous de 1000°C, l'oxyde de bore $B_2O_{3(l)}$ permet la formation en surface d'une couche biphasée continue de type ZrO_2 - B_2O_3 .

Jusqu'à 1800°C en atmosphère sèche, l'oxyde liquide comble les pores de la couche poreuse, mais son évaporation, activée thermiquement, se produit sans limitation à l'interface oxyde/air (Équation 7).



Équation 7

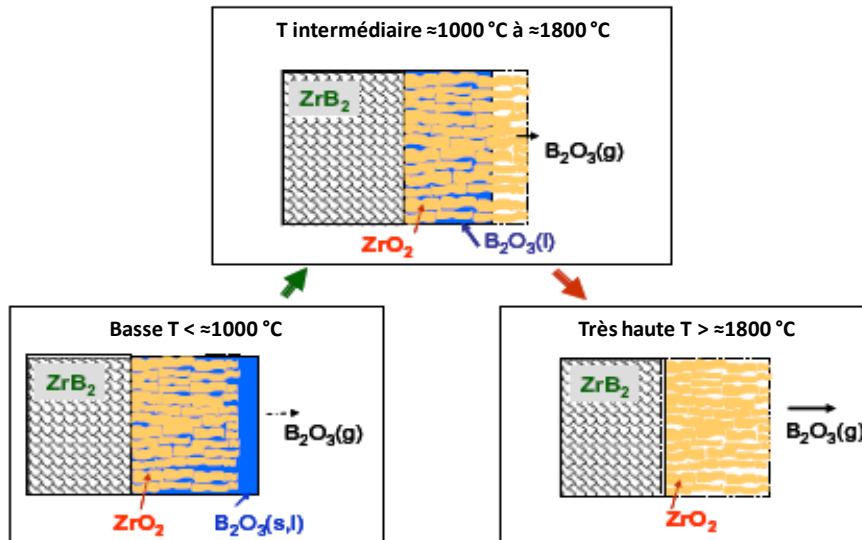
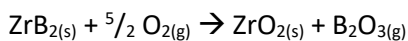


Figure 5 : Scénario d'oxydation du diborure de zirconium en fonction de la température sous air sec [PARTHASARATHY, 2007].

Plus la température se rapproche de 1800°C, plus la vitesse de volatilisation de l'oxyde liquide B_2O_3 est importante, compte tenu de sa pression de vapeur élevée [PARTHASARATHY, 2007 ; PAUL, 2013]. Les espèces oxydantes diffusent tout d'abord à travers les pores de ZrO_2 , puis par dissolution dans l'oxyde liquide pour atteindre l'interface ZrB_2 /oxyde. Cette dissolution est considérée comme l'étape limitant l'oxydation, puisque le transport de l'oxygène à travers ZrO_2 est négligeable vis-à-vis de son transport dans B_2O_3 .

Enfin pour des températures supérieures 1800°C, l'épaisseur de B_2O_3 devient quasiment nulle. Les réactions précédentes (Équation 6 et Équation 7) se produisent simultanément conduisant à la réaction globale suivante (Équation 8) :



Équation 8

Ces matériaux utilisés sous forme monolithique monophasée sont peu résistants aux chocs thermiques et ont une faible résistance à l'oxydation. La combinaison de ces diborures avec un substrat carboné (généralement sous forme de fibres ou préformes fibreuses) peut permettre d'améliorer les propriétés de résistance aux chocs thermiques [PAUL, 2013]. En effet, Li *et al.* [LI, 2006] ont préparé et testé à plus de 2000°C sous torche oxyacétylénique, des composites ZrB_2 -C obtenus par pressage à chaud pour des compositions allant de 5 à 20%vol. de ZrB_2 . Ils ont montré que la résistance à l'oxydation et à l'ablation est améliorée quand la quantité de ZrB_2 augmente. La résistance à l'ablation de composites C_i - ZrB_2 dépend principalement du maintien de la couche d'oxyde ZrO_2 et de la protection limitée qu'offre B_2O_3 [TANG, 2007]. Les coefficients de dilatation thermique sont éloignés ($\alpha_{ZrO_2}=10,8 \times 10^{-6} K^{-1}$ et $\alpha_C=3,2$ à $5,7 \times 10^{-6} K^{-1}$), le système ne peut pas être considéré comme stable thermo-mécaniquement.

La présence d'un gradient de composition entre la surface et le substrat peut permettre d'obtenir des matériaux aux CET intermédiaires capables de limiter l'écaillage de la couche d'oxyde [LI, 2006]. Ils ont également montré que dans le cas particulier d'une structure granulaire, une interface discontinue et hétérogène est obtenue. Le substrat (mélange ZrB_2 et C) et la couche d'oxyde (ZrO_2) sont entre-liés et assurent ainsi une meilleure adhérence de la couche d'oxyde.

L'ajout d'autres composés peut permettre à la fois de stabiliser la phase liquide à plus haute température, mais également de stabiliser les phases cristallines limitant ainsi les transformations allotropiques à l'origine de la perte de la protection [LOEHMAN, 2006 ; PAUL, 2013]. Dans la partie suivante, plusieurs voies d'optimisation sont présentées.

II.3. Protection optimisée : vers la combinaison de plusieurs constituants

II.3.a. Revêtements multicouches : alternance de différents composés

Strife et Sheehan [STRIFE, 1988] ont proposé un système théorique permettant de répondre aux différentes exigences pour la protection de composites C_f/C à plus de 2000°C. Les quatre couches qui composent le revêtement permettent d'assurer une protection contre l'érosion, d'agir comme barrière de diffusion à l'oxygène, d'être auto-cicatrisant, et d'agir comme barrière thermique (voir Figure 6).

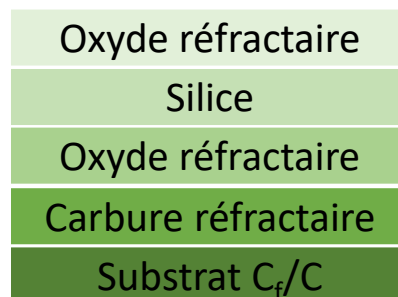


Figure 6 : Système multicouche pour la protection d'un substrat carboné utilisé à ultra haute température [STRIFE, 1988].

Dans ce système multicouche, la compatibilité chimique semble assurée entre les différentes couches, mais la compatibilité mécanique ne l'est pas du fait des trop grandes variations de coefficients de dilatation thermique.

Différents systèmes multicouches ont été préparés et comparés sur des composites C_f/C imprégnés par une suspension aqueuse de ZrB_2 , où SiC est apporté par imprégnation et pyrolyse d'une résine (procédé PIP : Polymer Impregnation and Pyrolysis) [LI, 2009]. À environ 2100°C pendant 20s, il semble qu'une alternance de couches SiC-ZrC-SiC déposées par CVD (Figure 7b) présente une meilleure résistance à l'ablation comparée à une simple couche de SiC (Figure 7c) ou à un revêtement de type poudre de ZrB_2 consolidé par SiC déposé par CVD (Figure 7a). La couche dense et continue de ZrC permet de retarder l'oxydation par la formation d'une couche de ZrO_2 continue (Tableau 2). La comparaison des états de surface après le test d'oxydation montre que la zone centrale de l'échantillon « b » est dégradée sur une surface moins étendue (Figure 7b).

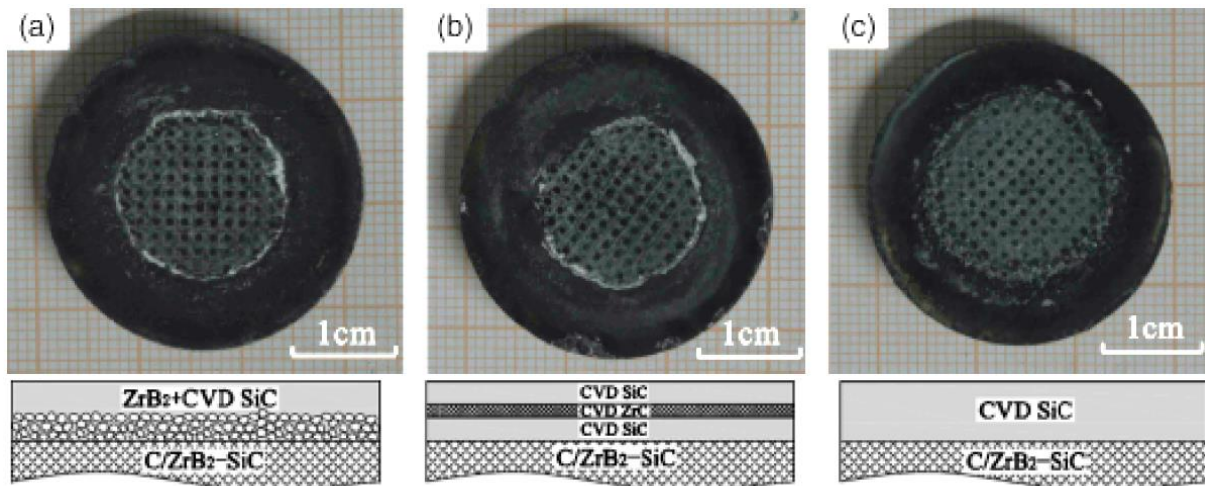


Figure 7 : Structure des revêtements et photographies de la surface de composites C/ZrB₂-SiC revêtus par ZrB₂+SiC, SiC-ZrC-SiC ou SiC après un test d'oxydation sous torche oxyacétylénique à plus de 2100°C pendant 20 secondes [LI, 2009].

Tableau 2 : Propriétés d'ablation des échantillons de la Figure 7 après un test d'oxydation sous torche oxyacétylénique à plus de 2100°C pendant 20 secondes [LI, 2009].

Revêtement	Vitesse d'érosion massique en g/s	Vitesse d'érosion linéaire en mm/s
Poudre ZrB ₂ + SiC par CVD	0,0117 ± 0,0005	0,071 ± 0,002
Alternance SiC-ZrC-SiC par CVD	0,0096 ± 0,0005	0,041 ± 0,002
SiC par CVD	0,0126 ± 0,0005	0,078 ± 0,002

Des revêtements multicouches alternant SiC et HfC ont également été élaborés grâce au procédé de CVD [BROCKMEYER, 1998 ; SZWEDEK, 2011 ; VERDON, 2014 ; VERDON, 2014-1 ; VERDON, 2014-2]. L'alternance d'un nombre conséquent de couches très fines (environ 10 couches de l'ordre de 2 à 4 μm d'épaisseur) permet d'accommoder plus aisément les contraintes thermiques à l'origine des fissurations. Les tests d'oxydation ont mis en évidence une protection efficace à 2000°C sous air (four à image d'arc) pour ces multicouches HfC/SiC [VERDON, 2014].

Ces architectures restent néanmoins très complexes avec plusieurs étapes de fabrication successives, en plus de la nécessité d'avoir des épaisseurs de revêtement suffisamment élevées dans le cas de protection mono-constituant. L'association de plusieurs constituants au sein d'une même couche protectrice a également été envisagée, pour combiner les effets protecteurs de chacun des composés, dont plusieurs exemples sont montrés dans la partie suivante.

II.3.b. Revêtements monocouches : combinaison simultanée de matériaux réfractaires

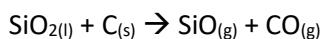
Les résultats précédemment cités montrent qu'une épaisseur importante (au moins plusieurs centaines de μm) de matériau monphasé doit être considérée pour apporter une protection efficace au C_f/C. Différents mélanges de constituants UHTC en proportions variables ont donc été évalués : (Zr, Hf)B₂-SiC, (Zr, Hf)B₂-(Zr, Hf)C, (Zr, Hf)B₂-(Zr, Hf)C-SiC, ou encore (Zr, Hf)B₂-(Zr, Hf)C-TaC-SiC. La plupart des protections répertoriées sont élaborées par frittage conventionnel ou frittage flash, dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ou par une combinaison de procédés en voie liquide, conduisant finalement à des revêtements plus ou moins ancrés en profondeur dans les substrats composites.

II.3.b.i. Système bi-constituant carbure-carbure : (Zr,Hf)C-SiC

Les systèmes (Zr,Hf)C-SiC ont été utilisés sous forme de mélanges et non plus par empilement de couches monophasées. Les protections ont un caractère plus ancré du fait des procédés utilisés tels que l'infiltration réactive de métaux fondus (procédé RMI : Reactive Melt Infiltration) [WANG, 2012 ; VERDON, 2014] conduisant à la réaction des éléments Hf, Zr ou Si avec le carbone du substrat C_f/C à protéger. Les composites C_f/C-SiC-ZrC ou C_f/C-SiC-HfC obtenus présentent diverses microstructures et répartition des phases.

L'oxydation de ZrC et SiC est endothermique et se traduit par une absorption de chaleur. La formation d'une couche continue de ZrO₂ et SiO₂ agit comme une barrière thermique et une barrière de diffusion aux espèces oxydantes [XIE, 2014]. Des essais sous air par ATG à 1400°C ont permis de confirmer l'intérêt de combiner SiC à ZrC [WANG, 2012]. En effet, un composite C_f/C-SiC-ZrC peut perdre environ 11% de sa masse en 1h, tandis que dans les mêmes conditions un composite C_f/C-ZrC perd jusqu'à 79% de sa masse en 1h. Les caractérisations post-test ont montré la présence de ZrO₂ poreux (transport facilité des espèces gazeuses oxydantes). La formation de SiO₂ conduit à une prise de masse, et agit comme barrière de diffusion à l'oxygène réduisant significativement la vitesse d'oxydation.

Des échantillons testés sous torche oxyacétylénique présentent plusieurs zones d'oxydation [WANG, 2012]. Dans la zone centrale à 3000°C et après un temps très court (20 s), un mélange de ZrO₂ et ZrC est identifié, contenant très peu de SiO₂. Dans la zone périphérique ayant atteint des températures entre 1700 et 2700°C, un mélange Zr-Si-O se retrouve sous la forme d'une phase vitreuse ; la silice empêchant la diffusion des espèces oxydantes. Pour des températures proches ou supérieures à 2000°C, la résistance à l'oxydation est améliorée. Cela se traduit par une réduction des vitesses de perte de masse et des vitesses d'ablation, visiblement attribuée à la diminution de l'évaporation de SiO₂ en SiO et à la formation de ZrO₂. Néanmoins, au contact des fibres de carbone et à T>2100°C, SiO₂ peut conduire à un effet négatif si la réaction de l'Équation 9 se produit [SHI, 2014] :



Équation 9

L'augmentation de la durée des tests fait parfois apparaître une augmentation des vitesses d'ablation et de vitesses de perte de masse. Ces phénomènes sont associés à la consommation des phases oxydes et donc à une évolution des mécanismes d'oxydation [XIE, 2014].

II.3.b.ii. Système bi-constituant borure-carbure : (Zr,Hf)B₂-SiC

L'ajout de SiC permet la formation d'un verre borosilicaté, avec les produits d'oxydation de ZrB₂ (ou HfB₂), plus stable à haute température que B₂O₃ seul et conservant la capacité de s'écouler dans les pores [LEVINE, 2002 ; OPEKA, 2004]. Les variations des proportions de (Zr, Hf)B₂ et SiC ont conduit à la détermination d'un ajout de SiC à hauteur de 20%vol. comme étant le meilleur compromis entre résistance à l'oxydation et l'adhérence au C_f/C, favorisée par une bonne compatibilité chimique et thermomécanique [OPEKA, 2004 ; GASCH, 2004].

Cependant, pour des températures supérieures à 2000-2200°C, l'oxydation active du SiC conduit à la formation de SiO gazeux, qui en s'échappant favorise l'ouverture des pores dans la couche déjà poreuse de ZrO₂ [HAN, 2008]. À la surface du matériau, SiO₂ peut se former en présence d'une pression partielle en oxygène plus élevée par ré-oxydation de SiO_(g) qui s'échappe. La couche de silice condensée ne permet plus l'évacuation de SiO. Celui-ci peut alors s'accumuler sous la couche d'oxydes, jusqu'à

rupture lorsque la pression de SiO dépasse $1,01 \times 10^5$ Pa. Pour des températures inférieures à 2000°C , des cycles d'oxydation active et passive du SiC s'enchaînent. L'entretien de ce processus assure la durée de vie plus longue du système par rupture et reconstruction de la couche protectrice de SiO_2 (dans les conditions de vitesse de gaz quasi nulle, tests au four solaire par exemple). Il est néanmoins nécessaire de maîtriser la quantité de phase liquide [ANDREANI, 2010].

Pour des conditions d'oxydation proches de 3000°C , le principal produit de l'oxydation est une couche dense de ZrO_2 [ZUO, 2013]. Selon les durées de test et pour une haute pression de vapeur d'eau, SiO_2 et B_2O_3 se volatilisent rapidement, permettant l'oxydation active du SiC. La volatilisation de ZrO_2 peut être négligeable, mais pour des durées suffisantes ce mécanisme devient dominant.

La Figure 8 résume les mécanismes d'oxydation d'un système 80%vol. ZrB_2 + 20%vol. SiC. Les avantages de ce système sont : **(i)** la présence d'un oxyde liquide qui permet de boucher les porosités, de maintenir un flux d'oxygène minimum vers le matériau mais aussi d'évacuer les espèces gazeuses, et **(ii)** la présence de bore qui permet la formation de B_2O_3 associée à celle de SiO_2 pour former un verre borosilicaté plus stable, qui réagit peu avec ZrO_2 et ne provoque pas de discontinuité dans la couche d'oxydes lors de sa volatilisation. Mais pour les températures d'applications visées (supérieures à 2000°C), la formation d'oxydes protecteurs tels que SiO_2 ou B_2O_3 est limitée (volatilisation > formation), la stabilisation de B_2O_3 par réaction avec la silice est également très faible. La combinaison avec d'autres matériaux peut permettre d'améliorer la résistance à l'oxydation.

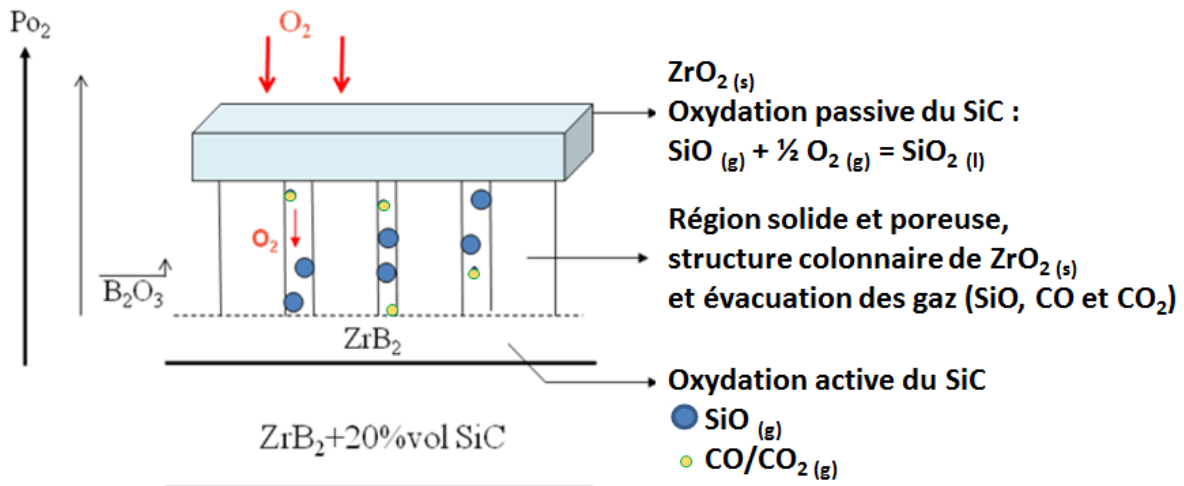


Figure 8 : Représentation schématique des mécanismes d'oxydation du matériau 80%vol. ZrB_2 + 20%vol. SiC testé entre 1800 et 2200°C sous air ambiant pendant 10 minutes au four solaire [ANDREANI, 2010].

II.3.b.iii. Systèmes tri-constituant : ZrB_2 -(Zr,Hf)C-SiC et compositions plus complexes

Plusieurs compositions de revêtements ont été réalisées par frittage de différents mélanges de poudre : 20 à 64%vol. de $\text{HfB}_2/\text{ZrB}_2$; 20 à 64%vol. ZrC/HfC et 16 à 20%vol. SiC [BULL, 1998]. Des tests d'oxydation par torche plasma à environ 2200°C sous air ont montré l'efficacité sur la résistance à l'oxydation de telles compositions. Les résultats obtenus semblent meilleurs pour les compositions **(i)** 40%vol. ZrB_2 -50%vol. ZrC -10%vol. SiC, et **(ii)** 40%vol. ZrC -50%vol. ZrB_2 -10%vol. SiC que pour des protections mono- ou bi-constituant uniquement.

Des compositions similaires ont été évaluées sous torche oxyacétylénique, dont un matériau contenant du TaC [TANG, 2007]. Selon les domaines de température (1800 - 2700°C), la comparaison

des différents matériaux montre que l'efficacité de la résistance à l'oxydation dépend du domaine de température. La composition $C_f/C-ZrB_2$ semble présenter les vitesses d'érosion massiques les plus faibles pour chaque température testée et une durée courte de 30 secondes (Figure 9).

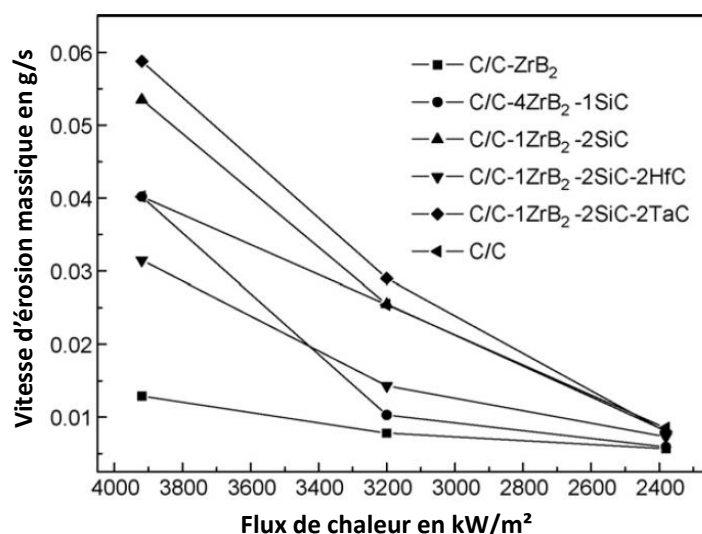


Figure 9 : Vitesse d'érosion massique de composites C_f/C -UHTC et C_f/C en fonction de différents flux de chaleurs sous torche oxyacétylénique : 2380, 3200 et 3920 kW/m² (respectivement environ 1800, 2200 et 2700°C) pendant 30 secondes [TANG, 2007].

Pour des durées de tests plus élevées, à 1800°C, un composite $C_f/C-4ZrB_2-1SiC$ semble posséder la meilleure résistance à l'ablation (Figure 10) [TANG, 2007]. L'ajout d'une faible quantité de SiC et son oxydation en SiO₂, permet la formation d'un verre borosilicaté en réagissant avec le B₂O₃. Le point de fusion de ce verre est plus élevé, sa pression de vapeur est plus faible, et sa viscosité plus élevée que B₂O₃. Le squelette solide de ZrO₂ assure une structure adaptée à la retenue de ces verres face au flux gazeux élevés [OPEKA, 2004]. Cependant s'il n'y a pas assez d'oxydes solides, les oxydes liquides formés sont éjectés [TANG, 2007]. Le composite $C_f/C-4ZrB_2-1SiC$ permet donc la formation du squelette ZrO₂ permettant de contenir l'oxyde liquide SiO₂ formé en quantité suffisante.

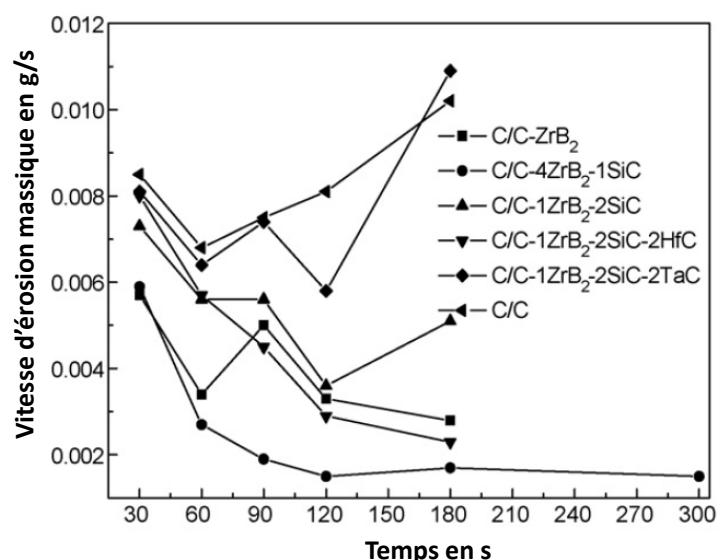


Figure 10 : Vitesse d'érosion massique de composites C_f/C et C_f/C -UHTC en fonction du temps pour des tests d'oxydation sous torche oxyacétylénique sous un flux de chaleur de 2380 kW/m² (environ 1800°C) [TANG, 2007].

La présence de HfC dans un composite $C_f/C-ZrB_2-SiC-HfC$ induit également une amélioration des propriétés avec une réduction de la vitesse de perte de masse [TANG, 2007]. Avec une pression de vapeur d'environ $3.10^{-5}atm$ à 2900K, HfO_2 est l'espèce la moins volatile de tous les oxydes entre ZrO_2 , B_2O_3 ou SiO_2 . Cet oxyde peut donc permettre *in situ* de bloquer l'attaque des gaz de combustion.

Des composites $C_f/C-ZrB_2-ZrC$ et $C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$ semblent présenter de meilleures propriétés que des composites C_f/C ou $C_f/C-SiC$ après des tests d'oxydation sous un flux de chaleur d'environ $2380 kW/m^2$ [LIU, 2014]. L'augmentation de la température jusqu'à environ $2300^\circ C$ en surface pour le composite $C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$ est plus lente que pour le composite $C_f/C-ZrB_2-ZrC$. Dans un premier temps, SiO_2 liquide permet aux espèces gazeuses de s'échapper, puis son évaporation fait apparaître une couche solide et poreuse de ZrO_2 qui joue le rôle de barrière thermique. La formation d'une sous couche riche en SiO_2 peut permettre de combler les porosités et boucher ces accès privilégiés pour les espèces oxydantes. L'accumulation des produits d'oxydation et d'ablation en surface semble également retarder la dégradation des matériaux.

L'addition de TaC conduit à une dégradation plus importante de composites $C_f/C-ZrB_2-SiC-TaC$ [TANG, 2007]. Ta_2O_5 est formé. Son point de fusion étant de seulement $1870^\circ C$, il provoque une dénudation mécanique à la température d'ablation sous l'effet du cisaillement par le flux gazeux sur cet oxyde liquide. Des essais à des températures supérieures à $1900^\circ C$ ont montré que la présence trop importante de phase liquide conduit à une dégradation accélérée des matériaux (même pour une composition plus simple de type $ZrB_2 + 33\%vol. SiC$ [OPILA, 2004]).

D'autres familles de matériaux comme les nitrures, les oxydes et les alliages métalliques réfractaires peuvent être envisagées. Néanmoins, sous forme de revêtement, ces composés impliquent des décohésions avec le substrat carboné ou des interactions chimiques avec le carbone nécessitant l'introduction de sous-couche ou éléments d'ajout.

II.4. Bilan intermédiaire sur la composition chimique de la protection

Bien que les composites $C_f/C-SiC$ largement utilisés aujourd'hui présentent de nombreux avantages pour une utilisation dans le domaine de la propulsion spatiale, d'autres composés ont permis de réaliser des matériaux dont la résistance à l'oxydation/corrosion à très haute température est améliorée. Parmi les matériaux considérés dans cette revue, l'évaluation des propriétés de différents composés, notamment sous forme de revêtements (mono- ou multi-phasé, et/ou multi-séquencés), a montré la nécessité d'associer plusieurs constituants.

La synergie créée par la combinaison de différents composés issus du système $(B;C;O;Si;(Zr,Hf))$ s'est révélée particulièrement satisfaisante sous atmosphère oxydante/corrosive et pour des températures bien supérieures à $1800^\circ C$. En effet, la protection apportée au C_f/C par des compositions de type $(Hf,Zr)B_2+SiC$ respecte la plupart des critères nécessaires pour une protection performante [WUCHINA, 2007 ; CORRAL, 2008] (Figure 2, bonne compatibilité chimique et mécanique avec le substrat, température de fusion élevée, propriétés de barrière thermique et de barrière environnementale... [STRIFE, 1988]). La capacité de ces matériaux à mieux résister à l'oxydation est liée à la formation de couches d'oxydes de compositions et de structures différentes qui constituent une protection de surface efficace.

Les oxydes réfractaires solides (HfO_2 ou ZrO_2) poreux n'apportent qu'une protection thermique. Les porosités sont comblées par les oxydes liquides qui limitent la diffusion des espèces oxydantes. La silice associée à l'oxyde de bore permet de stabiliser la phase vitreuse sur une plus large gamme de température, en formant un verre borosilicaté. Néanmoins, la quantité de phase liquide cicatrisante doit être maîtrisée pour ne pas conduire à une ruine prématurée du revêtement. La composition $\text{ZrB}_2 + 20\% \text{vol. SiC}$ présente un bon compromis entre résistance à l'oxydation et adhérence de la couche d'oxydes [OPEKA, 2004], et sera la composition de référence pour la suite de ces travaux.

Sous la forme de revêtements de surface, les proportions de chaque phase, l'homogénéité du revêtement, les épaisseurs et la microstructure des phases peuvent être plus facilement contrôlées. Néanmoins, des architectures multi-phasées et/ou multi-séquencées complexes sont souvent nécessaires pour apporter une protection efficace. Cela implique très souvent de nombreuses étapes d'élaboration successives. L'adhérence au substrat peut être affaiblie par une mauvaise compatibilité chimique ou mécanique qui nécessite parfois l'ajout de composés supplémentaires ou bien d'une couche d'accroche. La protection n'étant apportée qu'à l'échelle de la surface, dès lors que le revêtement est complètement consommé, ou simplement fissuré dans son épaisseur, le substrat n'est plus suffisamment protégé.

Plusieurs exemples présentés dans ce chapitre montrent l'intérêt d'élaborer des protections fortement ancrées, en remplaçant tout ou partie de la matrice. L'adhérence de la protection se fait cette fois-ci par son ancrage à cœur du composite C_f/C , et les problèmes de décollement et de décohésion en surface sont évités. Même si les céramiques ultra réfractaires possèdent des propriétés intrinsèques limitant certaines utilisations (comme une faible contrainte à la rupture, faible résistance aux chocs thermiques, et difficulté de mise en œuvre), le renforcement par des fibres de carbone permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques [PAUL, 2013].

Grâce à la présence accrue de composés UHTC, les propriétés de résistance à l'ablation et à l'oxydation sont améliorées par rapport aux composites C_f/C ou C_f/SiC [TANG, 2007 ; LIU, 2014]. Les composites à matrice UHTC+SiC+C renforcés par des fibres de carbone semblent donc être la solution la plus adaptée et envisageable pour contourner les défauts des matériaux UHTC monolithiques [TANG, 2016] et permettre ainsi une meilleure protection anti-oxxydation et anti-corrosion des C_f/C [OPILA, 2004 ; OPEKA, 2004 ; PAUL, 2013].

III. Élaboration de matrices protectrices

L'introduction de composés UHTC comme matrice au sein de structures fibreuses carbonées implique de s'affranchir des difficultés imposées par la mise en œuvre de ces matériaux (notamment leur température de fusion très élevée). En effet, les procédés conventionnels comme le frittage naturel ne permettent pas de réaliser des matériaux composites denses. D'autre part, le pressage à chaud ne peut pas être utilisé dans le cas de la densification de textures fibreuses complexes (type 3D ou 2,5D) déjà pré-consolidées. Seule la fabrication de composites par empilement de strates tissées peut être envisagée en mélangeant directement les fibres avec les composés UHTC sous forme de poudre pour obtenir des strates pré-imprégnées. Dans le cas de pièces à géométrie complexe, les matériaux composites ne peuvent pas toujours être usinés après élaboration afin de ne pas dégrader les propriétés mécaniques des renforts fibreux, et ne pas détériorer la protection en mettant à nu des

sections de C_i/C non protégées. De ce fait, la plupart des outils ne sont plus adaptés. Les procédés en voie gazeuse, comme la CVI (Chemical Vapour Infiltration, ou infiltration chimique en phase vapeur) ou la CVD (Chemical Vapour Deposition, ou dépôt chimique en phase vapeur), peuvent permettre de contourner ces inconvénients mais impliquent des coûts et des durées de fabrication importants. L'emploi de mélanges gazeux très complexes aux cinétiques de dépôt lentes conduit préférentiellement à un revêtement autour de la pièce (seal-coat) du fait des profondeurs d'infiltration faibles et du bouchage des porosités en surface.

De nouvelles techniques de mise en œuvre innovantes et originales ont donc été développées et impliquent le plus souvent l'introduction des composés par voie liquide afin de faciliter l'élaboration.

III.1. Procédés en voie liquide

III.1.a. Infiltration de polymères et pyrolyse

Un des avantages de cette technique est de pouvoir introduire simultanément différentes compositions de céramiques (borures, nitrures, carbures), et de ne pas présenter de limitation quant à la géométrie des pièces. Néanmoins les traitements thermiques (répétés à chaque cycle PIP – Polymer Impregnation and Pyrolysis) impliquent généralement des températures élevées (au plus 1500°C), des précurseurs et des atmosphères de traitements pouvant endommager le renfort carboné. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte dans l'utilisation de ce procédé :

- la viscosité du polymère utilisé doit être faible pour infiltrer correctement et uniformément le réseau poreux ;
- la manipulation et la synthèse du polymère précéramique sont rendues difficile par la sensibilité à l'eau ou l'oxygène des précurseurs initiaux ;
- le rendement de pyrolyse (massique ou volumique), souvent très faible, nécessite un grand nombre de cycle imprégnation-pyrolyse.

L'inconvénient majeur est donc le nombre de cycles nécessaire à l'obtention d'un taux de densification satisfaisant. Des composites C_i/C -SiC-ZrC peuvent être préparés en utilisant un mélange de polycarbosilane (précurseur de SiC) et d'un polymère organique contenant du zirconium (précurseur de ZrC), et sont considérés denses après 13 cycles d'imprégnation-pyrolyse [XIE, 2014].

III.1.b. Imprégnation de suspension de poudres

Ce procédé permet l'introduction simultanée de différents composés UHTC sous forme de poudres par l'intermédiaire de suspension (aqueuse et/ou organique). Différentes techniques utilisant un gradient de pression permettent de faciliter le remplissage des porosités de préformes fibreuses : infusion (filtration sous vide, ou STM, Suspension Transfer Moulding), aspiration de poudre, imprégnation plein bain sous vide ...

Les proportions de poudres peuvent être aisément adaptées et permettent l'obtention de compositions variées. Il faut néanmoins être en mesure de préparer des suspensions stables permettant une imprégnation homogène et l'obtention de taux de comblement suffisamment élevés. De nombreux paramètres peuvent entrer en compte comme :

- la nature du solvant ;
- le pH de la solution ;

- l'utilisation ou non d'un dispersant (souvent un polymère) ;
- la taille des particules ;
- la viscosité finale de la suspension...

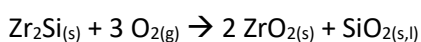
L'inconvénient majeur de ce procédé reste la porosité résiduelle au sein du milieu pulvérulent après imprégnation des poudres, et qui n'apporte pas de réelle tenue mécanique. L'utilisation d'un second procédé pour améliorer la densification est généralement nécessaire. Par exemple, des préformes carbonées ont été imprégnées par des poudres de ZrB_2 et ont ensuite été densifiées avec du carbone par I-CVI (Isothermal Chemical Vapour Infiltration) [TANG, 2007].

III.1.c. Infiltration réactive d'un métal fondu

Lors du procédé d'infiltration réactive d'un métal (ou alliage) fondu (RMI pour Reactive Melt Infiltration) la formation de carbures est généralement recherchée par réaction avec le carbone issu du substrat (ou de la préforme). Les températures d'infiltration doivent être supérieures à la température de fusion du métal ou de l'alliage utilisé, par exemple : (i) formation de SiC par infiltration de Si $\rightarrow T_f=1415^\circ\text{C}$ [KRENKEL, 2004] ; ou (ii) formation de ZrC par infiltration de Zr $\rightarrow T_f=1850^\circ\text{C}$ [QUET, 2007].

Le paramètre essentiel à l'infiltration d'une préforme est le bon mouillage du substrat par le métal en fusion qui est ensuite dirigé à cœur de la préforme par l'intermédiaire des forces motrices capillaires. Ce procédé est plus rapide et moins coûteux que la CVI ou le PIP, puisqu'il permet de densifier très rapidement (en moins d'une heure) et uniformément les porosités (macroscopiques) de préformes fibreuses [JIANG, 2015 ; TANG, 2017]. L'inconvénient majeur reste l'endommagement provoqué par les réactions entre le métal fondu et les fibres de carbone, qui peut être d'autant plus important que la température de mise en œuvre est élevée. Par ailleurs, la présence de métal résiduel après densification peut avoir un effet négatif sur les propriétés mécaniques en température (notamment par le fluage de la matrice, lorsque la température d'application se rapproche de la température de fusion, ou bien en réagissant avec le carbone des fibres par diffusion voire écoulement du métal liquide lors de l'ouverture de fissures). D'autres paramètres influent sur l'état de densification et la composition finale des composites réalisés : le temps d'infiltration, la température de palier, la porosité du matériau à densifier, ou encore la distribution des tailles des pores.

Des composites $C_f/C\text{-ZrC}$ ont par exemple étaient élaborés par RMI d'un alliage Zr-Si (composition eutectique riche en Zr : 91,2%at. Zr –8,8%at. Si) [TONG, 2012-2]. Ces composites sont formés d'une couche dense et continue de ZrC (autour des torons de fibres C) et d'une phase métallique résiduelle de type Zr_2Si dont la température de fusion est de l'ordre de 1925°C (au centre des porosités initiales). Le comportement en oxydation a été évalué et estimé satisfaisant. En effet, la présence de cette phase résiduelle serait un avantage pour la résistance à l'oxydation. La réaction d'oxydation de Zr_2Si suit l'Équation 10. Cette réaction permet d'éviter la production accrue d'espèces gazeuses, comme CO ou CO_2 par oxydation du ZrC ou du C, qui pourraient générer des porosités supplémentaires.



Équation 10

Les borures peuvent également être formés à condition d'avoir au préalable introduit des composés borés ou en utilisant des composés intermétalliques contenant du bore lors de l'étape de RMI. L'obtention d'une quantité de borure élevée, comme ZrB_2 , est souvent limitée par l'utilisation de

composés métalliques permettant un apport en bore nul ou peu élevé. Par exemple, des composés intermétalliques Zr-B comme la composition eutectique Zr:B = 86:14 ont permis la réalisation de composites C_f/C -ZrC-ZrB₂ [TONG, 2015-2]. Il est souvent nécessaire d'apporter au préalable la source de bore par une autre technique comme l'imprégnation de poudres. Ce type de composite peut également être élaboré par imprégnation d'une préforme C_f/C et pyrolyse d'un mélange de résine phénolique et de poudres de B₄C, suivie d'une densification par RMI de zirconium [CHEN, 2014-2].

III.1.d. Autres exemples de réactions *in-situ*

La forte réactivité du carbone vis-à-vis de nombreux métaux est un avantage et permet d'envisager de nombreuses réactions conduisant principalement à la formation de carbures. La réactivité des métaux fondus ne pouvant pas être suffisamment contrôlée lors de RMI, des travaux ont permis de limiter cette réactivité en introduisant directement les composés métalliques sous forme de poudres au sein de préformes carbone, en amont d'un traitement thermique adapté. Cette méthode permet ainsi de maîtriser la quantité de métal introduite et respectivement de limiter la présence de métal résiduel puisque l'excès de la phase métallique introduite est évité. Des poudres de silicium et de zirconium ont ainsi été introduites conjointement à une résine phénolique pour obtenir des composites C_f/C -ZrC-SiC [LI, 2013]. 7 cycles PIP sont nécessaires pour densifier le composite, mais une quantité non négligeable de porosités fermées subsiste.

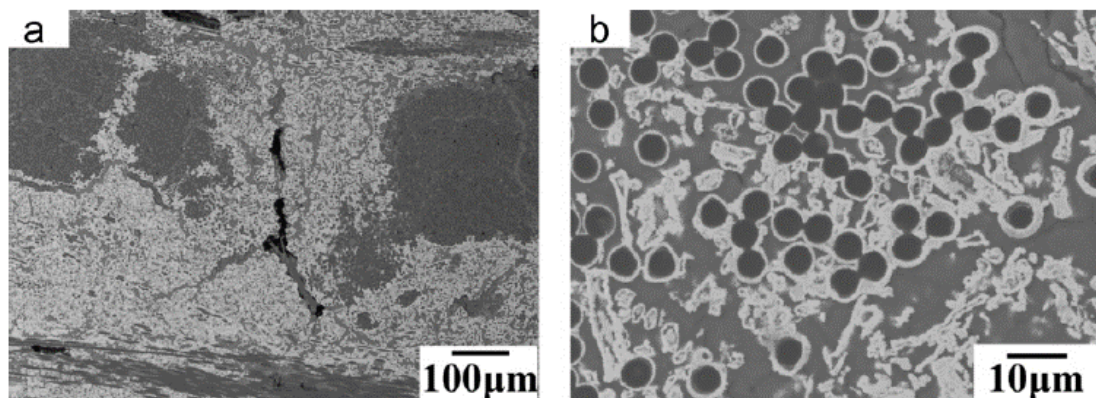


Figure 11 : Micrographies MEB de la section polie d'un composite 3D C_f/ZrC -SiC : a) image globale en électrons rétrodiffusés, et b) grossissement supérieur [LI, 2013].

Le carbone peut également être utilisé comme réactif afin d'alimenter une réaction de carbo-réduction après imprégnation d'une solution de ZrOCl₂ pour produire une matrice composée de ZrC [SHEN, 2010 ; SHEN, 2011]. Un composite de type C_f/C -B₄C peut être obtenu à partir de l'imprégnation d'un gel formé de H₃BO₃ et de polyvinyle alcool (PVA). Après un traitement thermique de décomposition de ces produits organiques, une RMI de ZrSi₂ permet d'obtenir un composite de type C_f/SiC -ZrC-ZrB₂ [CHEN, 2016].

Au bilan, les procédés présentés permettent bien l'obtention d'une matrice au sein de préformes fibreuses pré-consolidées constituée des principaux composés UHTC identifiés pour ces travaux de thèse. Néanmoins, en une seule opération de comblement (PIP ou imprégnation de suspension de poudres par exemple), les taux de densification atteints sont faibles et les compositions obtenues sont assez restreintes. L'ajout d'une seconde étape (CVI ou RMI par exemple) est donc souvent nécessaire pour aboutir à une densification suffisante des composites.

III.2. Vers une combinaison de procédés

Pour ce travail de thèse, il a été choisi de combiner l'imprégnation de poudres et la densification par infiltration réactive d'un métal fondu pour élaborer des composites de type C_f/C -UHTC denses et de compositions variées. La composition de référence visée associe ZrB_2 et SiC. Les procédés choisis permettront également de développer des compositions plus complexes avec l'ajout de composés ultra réfractaires supplémentaires comme ZrC par exemple.

III.2.a. Exemples de mise en œuvre de poudres sous forme de suspensions

La stabilisation de suspension de poudres est une étape cruciale et complexe qui doit être réalisée en amont de l'imprégnation des préformes fibreuses. Il s'agit de contrôler les interactions physico-chimiques entre les deux constituants principaux que sont le solvant et les poudres. La théorie de la stabilisation et les paramètres pouvant influencer la stabilité des suspensions de poudres sont détaillés en Annexe 1. Des exemples de mise en suspension de ZrB_2 et de noir de carbone sont détaillés dans les paragraphes suivants, puisque ce sont les matériaux qui ont été majoritairement utilisés pour l'élaboration des composites de référence de cette thèse.

III.2.a.i. Mise en suspension de diborure de zirconium ZrB_2

Des particules de ZrB_2 ayant un diamètre médian (d_{50}) de 33 μm ont par exemple été mises en suspension dans l'éthanol [ZHANG, 2012]. Ces suspensions présentent une bonne stabilité avec l'ajout d'au moins 0,7% m. par g de poudre sèche de PEI (polyéthylène imine, dont la masse moléculaire est de 10^3). Cet ajout de dispersant permet de déplacer le point isoélectrique (pH auquel la suspension flocule, ou pH correspondant à un état instable) de $pH=9,5$ à $pH=13$. L'ajout de PEI dans l'eau, comme dans l'éthanol, déplace le point isoélectrique vers la zone de pH basique [LEE, 2007]. Un pH plus faible est donc nécessaire pour favoriser une meilleure dispersion. Des essais de sédimentation ont été réalisés et ont montré que des suspensions chargées à 2% m. de ZrB_2 à $pH=8$ sont stables pendant au moins 24 heures. Dans l'eau, l'ajout de PAA (Polymère d'Acide Acrylique) a permis de stabiliser des suspensions de ZrB_2 avec une granulométrie inférieure à 1 μm [HE, 2014]. Le potentiel zêta, mesuré sur des suspensions chargées à 1% vol., atteint une valeur maximale d'environ -60 mV à $pH=10$ avec l'ajout de PAA à hauteur de 1% m. (Figure 12).

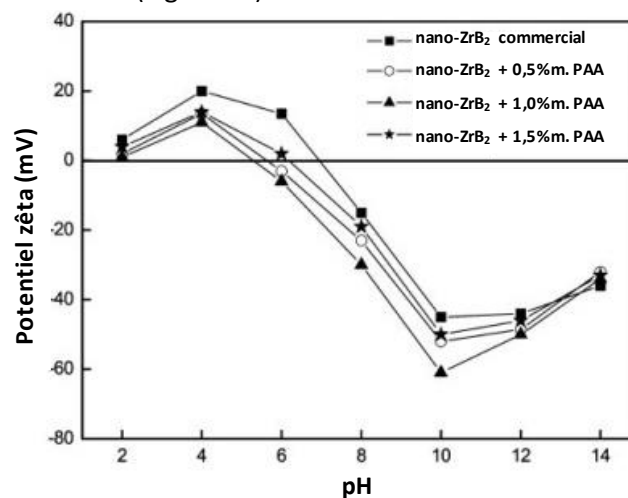


Figure 12 : Évolution du potentiel zêta en fonction du pH et de la quantité de PAA pour des suspensions de ZrB_2 chargées à 1%vol. [HE, 2014].

L'état de stabilisation d'une suspension peut également être évalué grâce à la mesure de la viscosité : l'amélioration de la stabilisation permet une diminution de cette viscosité. Pour obtenir une viscosité plus faible, la stabilité d'une suspension de ZrB_2 chargée à 10%vol. peut être améliorée en augmentant la concentration en PAA jusqu'à 1%*m*. et pour un pH de 10 [HE, 2014]. L'influence du taux de charges sur la viscosité est également observée (Figure 13). Il semble que jusqu'à une concentration en poudre de 5%vol., la suspension présente un comportement en viscosité similaire à celui d'un fluide newtonien. Pour des chargements plus élevés, l'apparition d'un phénomène de rhéo-fluidisation (aussi appelé thixotropie) est constaté avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

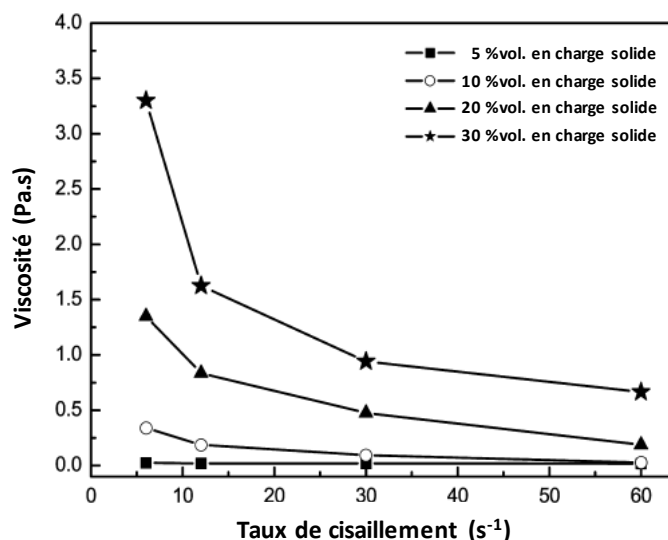


Figure 13 : Influence du taux de chargement en poudre de nano-suspensions aqueuses de ZrB_2 à pH=10 et avec l'ajout de 1%*m*. de PAA sur la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement [HE, 2014].

Le pH et la masse moléculaire du dispersant influent sur la stabilité et donc sur la viscosité (Figure 14). Il semble que le PEI de masse moléculaire 10^4 soit le plus efficace pour abaisser la viscosité [LEE, 2007]. Il est donc important de déterminer la bonne combinaison entre pH, type de dispersant et solvant pour obtenir la meilleure dispersion des particules.

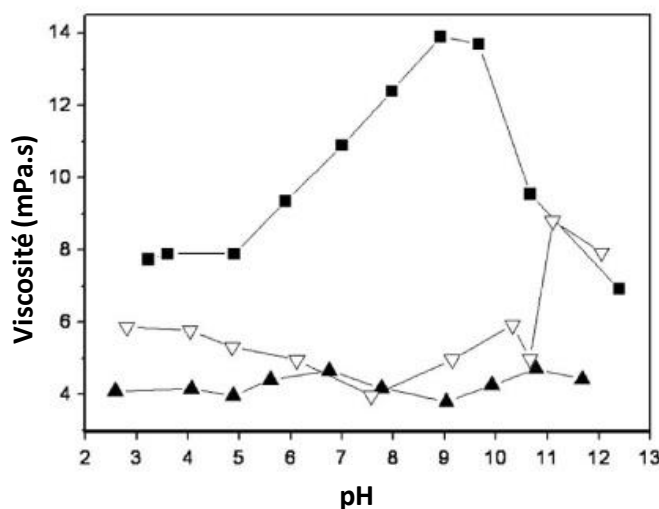


Figure 14 : Viscosité d'une suspension à 20%vol. de ZrB_2 avec 1,5%*m*. de PEI mesurée à 200 rpm en fonction du pH, pour différentes masses moléculaires du PEI : ■ MW 70 000 ; ▲ MW 10 000 et ▽ MW 1 800 [LEE, 2007].

III.2.a.ii. Mise en suspension de noir de carbone C

Le noir de carbone est considéré comme un colloïde avec une surface spécifique élevée [EISERMANN, 2014]. Il est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques. La poudre est généralement constituée de particules sphériques de très petites tailles qui s'agglomèrent. L'origine de cette agglomération est mal connue, mais les nodules sphériques élémentaires sont des solides mal cristallisés qui forment des agrégats désordonnés qui peuvent constituer des amas complexes amorphes par coalescence (Figure 15).

Dans le cas de suspensions de noir de carbone en milieu organique, des milieux fortement polaires comme le nitrobenzène (très instable en moins de 24h), l'aniline ou le benzaldéhyde permettent de stabiliser plus facilement les suspensions. L'ajout d'eau de 0,1 à 2%*m.* (basé sur la masse de carbone ; stabilité maximale pour 3 à 4%*m.*) semble améliorer légèrement cette stabilité [MEADUS, 1969]. La stabilisation du noir de carbone dans l'éthanol a été réalisée pour une suspension avec des particules d'un diamètre moyen de 181 nm. Ces suspensions présentent un potentiel zêta négatif d'environ -45mV (mesures réalisées pour de très faibles concentrations environ 10^{-5} g/ml). D'autres solvants ont également été utilisés : heptane, cyclohexane, toluène, diméthyle sulfate, formamide [XU, 2007].

Dans l'eau, une suspension de noir de carbone a été stabilisée à pH de 10 et possède un potentiel zêta de -50mV (le point isoélectrique a été déterminé à pH 6,5) [RIDAOU, 2006]. Avec l'ajout d'un surfactant (CTAB – cetyltriméthylammoniumbromide) le potentiel zêta prend alors une valeur positive de +35mV due à l'adsorption de cations CTA⁺. En l'absence de polymère, l'obtention d'une suspension stable dans l'eau semble difficile. Les suspensions présentent une bonne stabilité avec l'ajout de polymère à hauteur d'un ratio de 50mg pour une surface spécifique d'environ 13m² de noir de carbone (c'est-à-dire environ une suspension constituée de 15%*m.* de particules, 60%*m.* d'une solution de propylène glycol (ammoniaque, isopropanol et eau) et 25%*m.* d'eau) [BARRIE, 2004].

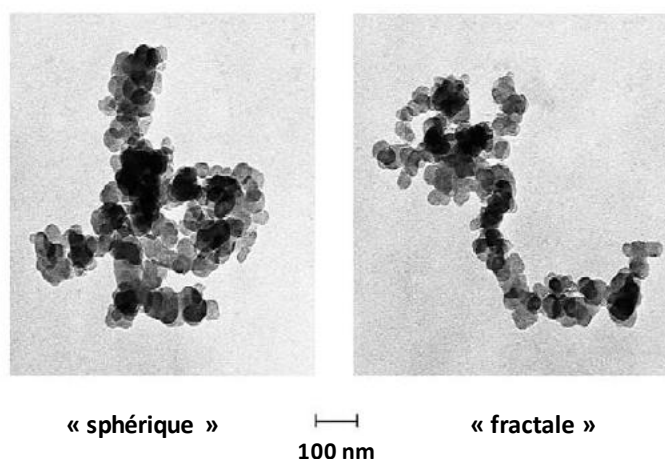


Figure 15 : Micrographies obtenues par microscopie électronique en transmission de particules sphériques et fractales de noir de carbone [BARRIE, 2004].

Griesser [GRIESSER, 2012] a réalisé des suspensions chargées à 34%*vol.* et stabilisées avec du DisperBYK181. En ajustant le pH de 7,75 à 10 avec du TMAH (hydroxyde de tétraméthyleammonium), la viscosité diminue de 12,6 à 8,6mPa.s, mais la valeur absolue du potentiel zêta diminue de -57,98mV à -15,9mV.

La mise en suspension de poudre de ZrB_2 et de noir de carbone est possible individuellement d'après les divers travaux cités précédemment. Dans cette thèse, il s'agira également de réaliser des suspensions stables mélangeant ces deux poudres. La détermination des conditions les plus favorables à la stabilisation des suspensions se basera sur la caractérisation des suspensions par différentes techniques. Ces caractérisations sont réalisées avant leur utilisation lors de l'étape d'imprégnation de poudres au sein d'une préforme fibreuse. Le taux de comblement des porosités pourra être contrôlé par la quantité, plus ou moins élevée, des poudres introduites.

III.2.b. Densification par RMI de composés issus du diagramme de phase binaire Si-Zr

Compte tenu de la porosité résiduelle et de l'absence de tenue mécanique après l'introduction de poudres dans les préformes fibreuses, l'infiltration réactive d'un métal/alliage fondu (RMI) s'est imposée pour densifier les composites. La composition finale visée pour les matrices doit se trouver dans le système (B;C;Si;Zr) en cherchant à se rapprocher de la composition 80%vol. ZrB_2 +20%vol. SiC. Les métaux et alliages privilégiés pour ces travaux appartiennent au système Si-Zr. Dans cette partie, plusieurs exemples sont présentés en fonction du couple alliage/poudres. Il s'agit d'identifier : **(i)** les mécanismes régissant l'infiltration/réaction par RMI, **(ii)** les réactions de formation des différentes phases liquides/solides, et **(iii)** les conditions d'élaboration optimales pour chaque alliage.

Des expériences de SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) permettent de comprendre comment réagissent le zirconium et le silicium lors de la formation des composés intermétalliques [BERTOLINO, 1999]. Dans le diagramme de phase binaire Si-Zr (Figure 16), sept composés intermétalliques sont présents : $ZrSi_2$, $ZrSi$, Zr_5Si_4 , Zr_3Si_2 , Zr_5Si_3 , Zr_2Si et Zr_3Si [OKAMOTO, 1990]. Une description des interactions entre les phases métalliques se trouve en Annexe 2 et permet d'appréhender l'évolution des phases métalliques en cours de RMI (dont les résultats sont présentés dans les Chapitres III et IV). Sous atmosphère inerte ou sous vide, l'utilisation d'un renfort en fibres de carbone n'induit pas de limitation en température pour l'élaboration. Seul le moyen de chauffage utilisé pour cette thèse est limité à 2000°C. Dans les paragraphes suivants, les exemples présentés sont donc focalisés sur plusieurs composés intermétalliques du système Si-Zr ayant une température de fusion ou décomposition inférieure à 2000°C et qui ont déjà permis l'élaboration de composites de type C_f/C-UHTC. L'utilisation de silicium et de zirconium est également considérée.

Cette revue bibliographique permet d'établir les avantages et inconvénients de l'introduction de chaque métal/alliage vis-à-vis des différents constituants visés dans la matrice finale. La sélection des combinaisons poudre-métal est fonction de l'état de densification et de la composition obtenue.

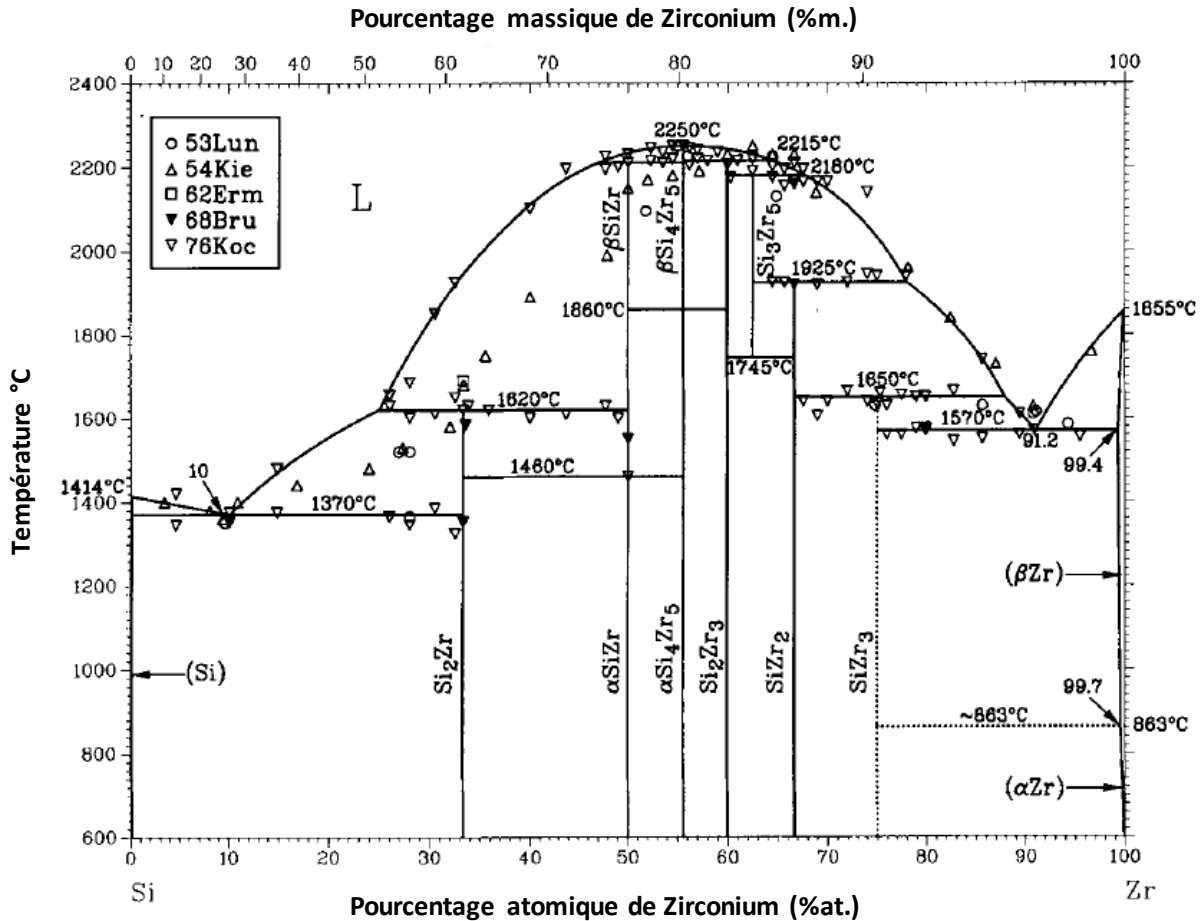


Figure 16 : Diagramme de phase binaire Si-Zr [OKAMOTO, 1990].

III.2.b.i. Silicium : Si

Depuis les années 1980, la siliconisation aussi appelée siliciuration, MI (Melt Infiltration) ou LSI (Liquid Silicon Infiltration), est utilisée dans les processus de fabrication de composites de type C_f/SiC, C_f/C-SiC ou SiC_f/SiC [LUTHRA, 1993]. Plusieurs voies d'élaboration ont été évaluées pour la fabrication de composites denses : Prepreg MI, et Slurry Cast MI (schématisés sur la Figure 17).

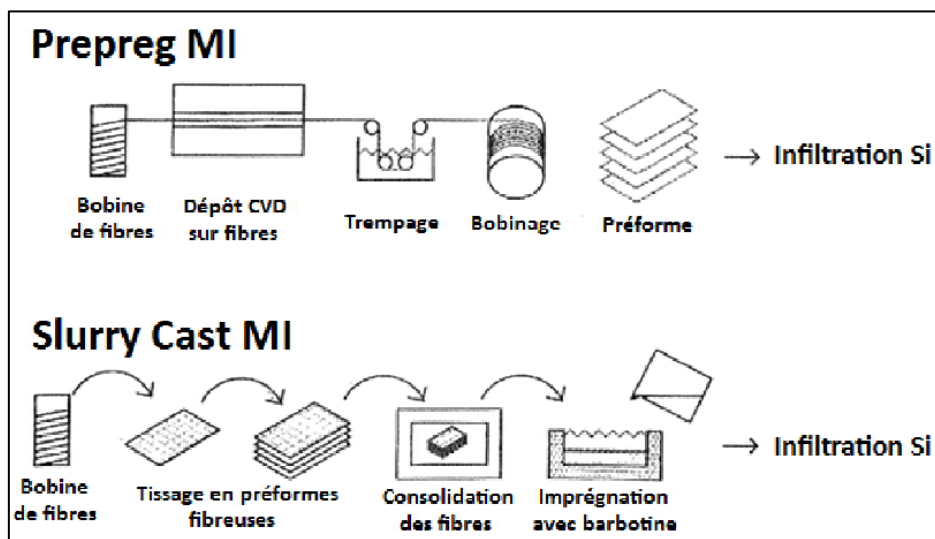


Figure 17 : Procédés d'imprégnation par le silicium liquide utilisés par General Electric pour la fabrication de composites denses, schéma copié de [GRIESSER, 2012] et issu de [LUTHRA, 1993].

Un des avantages de l'utilisation de silicium est d'abaisser fortement la température d'élaboration des matériaux à base de céramique. Néanmoins, les fibres de carbone peuvent être sujettes à l'attaque chimique du silicium [LENZ, 2012]. Au préalable, le dépôt d'un revêtement de type PyC ou SiC sur les fibres permet de limiter leur dégradation par réaction avec Si, mais aussi d'améliorer la résistance à l'interface fibre/matrice. L'infiltration se fait généralement sous vide à une température supérieure à 1420°C ($T_f(\text{Si}) = 1415^\circ\text{C}$). Krenkel [KRENKEL, 2004] a présenté différents renforts carbonés ayant été utilisés pour la LSI. Les observations réalisées après infiltration montrent bien la formation d'une couche de SiC autour des fils, la présence de carbone (fibres et revêtement de protection) et de silicium résiduel (Figure 18). La présence de silicium résiduel en quantité non négligeable (≈ 5 à 15%vol. selon les structures [ORTONA, 2012]) induit une limitation de la température d'utilisation à cause du passage en phase liquide du Si pour des applications à très haute température [TONG, 2012].

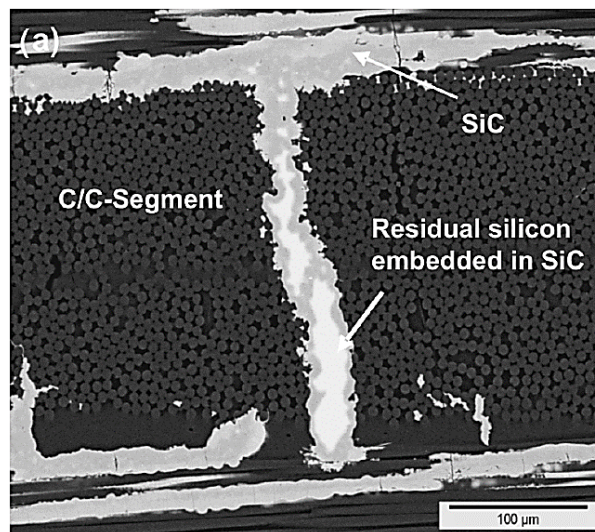


Figure 18 : Cliché MEB d'un composite 2D C/SiC après infiltration de silicium liquide sur des préformes C_f/C [LENZ, 2012].

Jusqu'à aujourd'hui, la plupart des CMC réalisés par ces techniques est utilisée en tant que disque de frein pour l'automobile ou les ascenseurs [LENZ, 2012]. Pas ou peu d'articles font état de la fabrication de composites de type C_f/C -UHTC par RMI de silicium pour des applications dans le domaine aérospatial. Seuls des matériaux de type Si-SiC-ZrB₂ monolithiques ou sous forme de revêtements [ORTONA, 2012] ont été réalisés.

Dans cette thèse, le potentiel du procédé RMI de Si a été évalué dans la mise en œuvre de composites C_f/C à matrice UHTC. Le premier axe de travail de thèse a permis la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de l'élaboration et la mise en place d'une méthodologie de caractérisation du comportement à très haute température des composites C_f/C -UHTC. En effet, le procédé Slurry Cast MI permet l'introduction de poudres (comme ZrB₂) au sein des préformes fibreuses de carbone avant l'infiltration de silicium et la formation *in situ* du SiC. L'utilisation d'alliages contenant du silicium a déjà permis d'éliminer ou de diminuer la proportion de métal résiduel (alliages répertoriés par Tong *et al.* [TONG, 2012]). Ensuite l'infiltration de compositions d'alliages issues du système Si-Zr, et présentant des températures de fusion inférieures ou supérieures au silicium ont été envisagés pour ces travaux de thèse. Plusieurs exemples de travaux sont présentés dans la suite de cette revue bibliographique.

III.2.b.ii. Composition eutectique Si-Zr riche en Si : 13%at. Zr et 87%at. Si

Différentes compositions de matrices ont été obtenues par RMI d'une composition à 10%at. de Zr et 90%at. de Si, proche de l'alliage eutectique riche en silicium ($T_f \approx 1370^\circ\text{C}$). Tong *et al.* [TONG, 2012] ont réalisé des composites de type $C_f/C\text{-SiC-ZrC}$ à partir de préformes pré-densifiées par du pyrocarbone (PyC) déposé par CVI (masse volumique d'environ $1,3\text{g/cm}^3$ et porosité ouverte d'environ $25,8\text{vol.}$). La RMI est réalisée à 1450°C sous vide pendant 1h et permet d'obtenir une porosité finale d'environ 5vol. et une masse volumique des composites d'environ $2,1\text{g/cm}^3$. Les phases formées identifiées par DRX sont : SiC, ZrSi_2 et ZrC. L'alliage a pu infiltrer les pores inter-fils et intra-fils (Figure 19a). Il n'y a pas de silicium résiduel. SiC apparaît sous la forme d'une couche continue, tandis que ZrC est formé de manière discontinue proche du PyC. Quatre zones sont observées sur la Figure 19b.

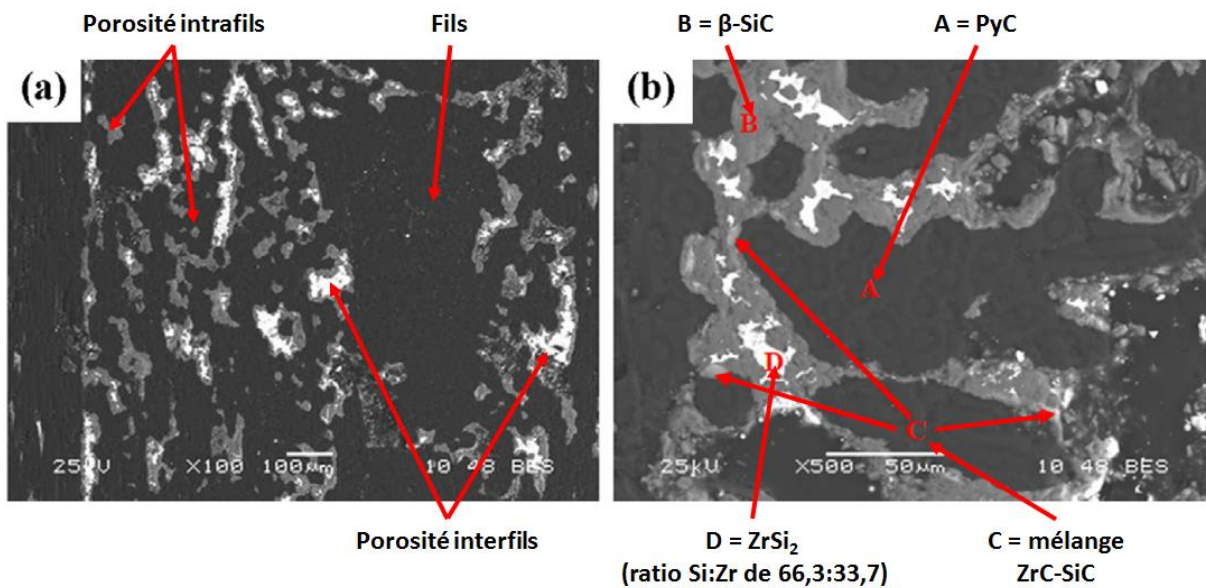
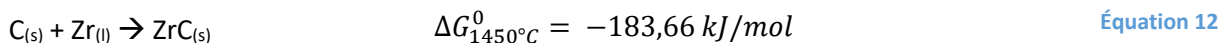
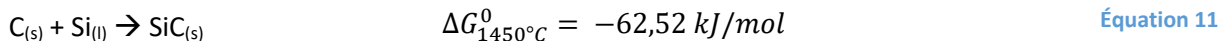


Figure 19 : Clichés MEB d'un composite $C_f/C\text{-SiC-ZrC}$ obtenu par RMI d'un alliage 10%at. Zr et 90%at. Si dans une préforme $C_f/C\text{-PyC}$: (a) vue globale et (b) distribution des phases [TONG, 2012].

L'approche thermodynamique des équilibres à l'état solide entre les produits introduits indique que la formation de ZrC est plus favorable que la formation de SiC, car l'énergie libre de Gibbs est plus faible (voir Équation 11 et Équation 12) [TONG, 2012].



La faible proportion de ZrC s'explique par la faible quantité de Zr présente dans l'alliage : seuls 10%at. de Zr sont introduits contre 90%at. de Si (diagramme ternaire C-Si-Zr, Figure 20). L'appauvrissement en silicium lors de la formation de SiC implique la solidification de la phase ZrSi_2 ($T_f = 1620^\circ\text{C}$) à la température de RMI considérée. Sa présence se limite au centre des pores initiaux.

Si le temps d'infiltration est trop court, la totalité de la préforme ne peut être comblée [TONG, 2015]. Un temps trop long peut également avoir un effet négatif sur les propriétés mécaniques notamment. L'alliage résiduel ZrSi_2 continue de réagir avec le carbone suivant l'Équation 13, et peut conduire à une consommation importante des fibres de carbone si un revêtement trop fin de PyC les protège. Les

évolutions de compositions observées expérimentalement sont en accord avec les équilibres thermodynamiques.



Équation 13

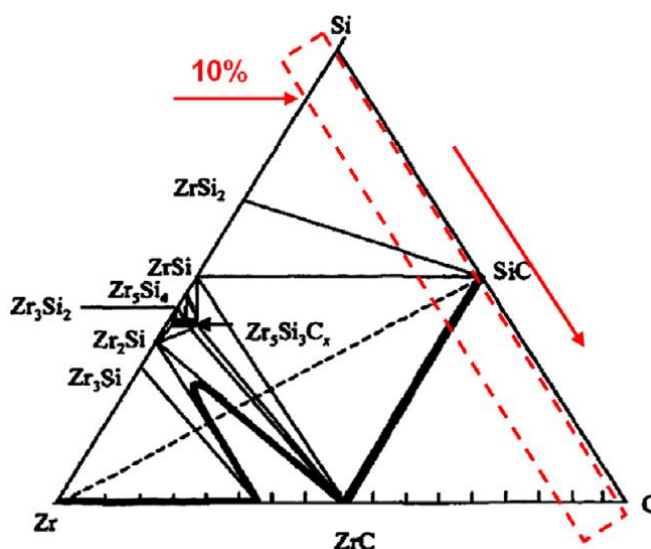


Figure 20 : Diagramme de phase ternaire du système Zr-Si-C à 1200°C. La zone entourée de pointillés rouges présente le domaine des compositions finales possibles à partir de l'alliage eutectique Zr-Si riche en Si [TONG, 2015].

Wang *et al.* [WANG, 2012] ont utilisé un alliage plus proche de la composition eutectique riche en silicium : $\text{Si}_{0,87}\text{Zr}_{0,13}$. Le procédé de RMI a été réalisé à une température de 1800°C sous pression d'argon sur des préformes carbonées similaires à celles de Tong *et al.* [TONG, 2012]. Les composites obtenus présentent une microstructure semblable. Comme à 1450°C, la première réaction avec le carbone conduit à la formation de SiC et également de ZrSi_2 (en bien moindre quantité comparé au SiC, voir Figure 20). Le carbone diffuse à travers la couche de SiC formée. L'alliage $\text{Si}_{0,87}\text{Zr}_{0,13}$ s'appauvrit en Si et s'enrichit donc en Zr. ZrSi_2 devient au fur et à mesure la phase métallique majoritaire. À 1800°C, ZrSi_2 est sous sa forme liquide et continue de réagir avec le carbone pour former la matrice SiC-ZrC.

Afin d'augmenter la quantité de zirconium introduite, le composé intermétallique ZrSi_2 a été directement introduit par RMI pour élaborer des composites $\text{C}_f/\text{C-UHTC}$.

III.2.b.iii. Disiliciure de zirconium : ZrSi_2

Des composites de type $\text{C}_f/\text{C-UHTC}$ ont été réalisés par RMI de ZrSi_2 après une première étape de comblement de la porosité par le procédé de PIP (Imprégnation d'un Polymère et Pyrolyse) permettant d'apporter plus de matières réactives [PI, 2012 ; ZHANG, 2014].

Zhang *et al.* [ZHANG, 2014] ont élaboré des composites de type $\text{C}_f/\text{C-ZrC-SiC}$ à partir de préformes de fibres carbonées densifiées par une couche de PyC et une couche de SiC déposées par CVI. Une poudre de ZrC est apportée lors de cycles PIP d'une résine phénolique précurseur de carbone. Bien que les pyrolyses soient réalisées sous argon, la résine libère de l'oxygène. Les particules de ZrC sont alors oxydées en ZrO_2 . Des composites denses de type $\text{C}_f/\text{ZrO}_2\text{-C}$ sont obtenus avant RMI (masse volumique de 1,53g/cm³ et porosité ouverte de 14,4%vol.). Un traitement de carboréduction à 1600°C permet de former à nouveau ZrC avec l'élimination de CO, entraînant une réouverture de la porosité ouverte (28,2%vol.). ZrSi_2 est ensuite infiltré à 1850°C ($T_f=1620^\circ\text{C}$). Le composite final est dense avec une porosité ouverte d'environ 7,3%vol. La matrice est composée de ZrC et SiC qui sont répartis de

manière hétérogène dans les porosités inter-fils. Des pores apparaissent dans les zones intra-fils à cause de coefficients d'expansion thermique trop différents (notamment entre ZrC et C). La bordure des fils est sévèrement attaquée par l'alliage $ZrSi_2$ fondu. Les fibres ne sont initialement pas recouvertes d'une épaisseur suffisante de PyC pour être protégées vis-à-vis du métal liquide. Le silicium diffuse plus rapidement que le zirconium, d'où la formation d'une couche de SiC plus dense avec une quantité très faible de Zr. Il semble que l'infiltration du métal soit favorisée par la présence des nanoparticules de ZrC. La présence de ces nanoparticules induit l'action de forces capillaires plus importantes qui permettent un meilleur remplissage des porosités. De plus, les particules étant mobiles et mal empilées, un réarrangement a lieu lors de la formation des nouvelles phases carbures au passage du métal qui provoque une augmentation de volume.

Pi *et al.* [PI, 2012] ont élaboré des composites $C_f/C-SiC-ZrB_2-ZrC$ par RMI de $ZrSi_2$ à 1800°C sous vide sur des préformes $C_f/C-SiC$ (porosité initiale d'environ 30%vol., similaire à celles des préformes utilisées dans ces travaux de thèse). Des poudres de B_4C sont apportées lors de cycles PIP d'une résine phénol formaldéhyde. Les particules de B_4C sont recouvertes par du carbone pyrolytique. Après l'étape de RMI, une faible quantité d'alliage résiduel est présente (Figure 21). $ZrSi_2$ réagit dans un premier temps avec la couche de carbone entourant les particules de B_4C pour former ZrC et SiC ($n_{SiC} \gg n_{ZrC}$). Ensuite, il entre en contact avec B_4C et forme ZrB_2 et SiC. Cette succession de réactions expliquerait la présence de 2 zones distinctes : (i) ZrC-SiC (déficiente en ZrB_2 , produits de la réaction entre $ZrSi_2$ et C) et (ii) ZrB_2-SiC (déficiente en ZrC, produits de la réaction entre $ZrSi_2$ et B_4C). $ZrSi_2$ étant en excès par rapport au B_4C , il reste présent sous forme de phase métallique résiduelle. La couche de SiC, d'au moins 5µm déposée initialement par CVI sur les fibres, agit comme une barrière de diffusion efficace contre l'alliage. Elle limite ainsi les réactions avec le carbone des fibres et les protège de l'attaque par l'alliage.

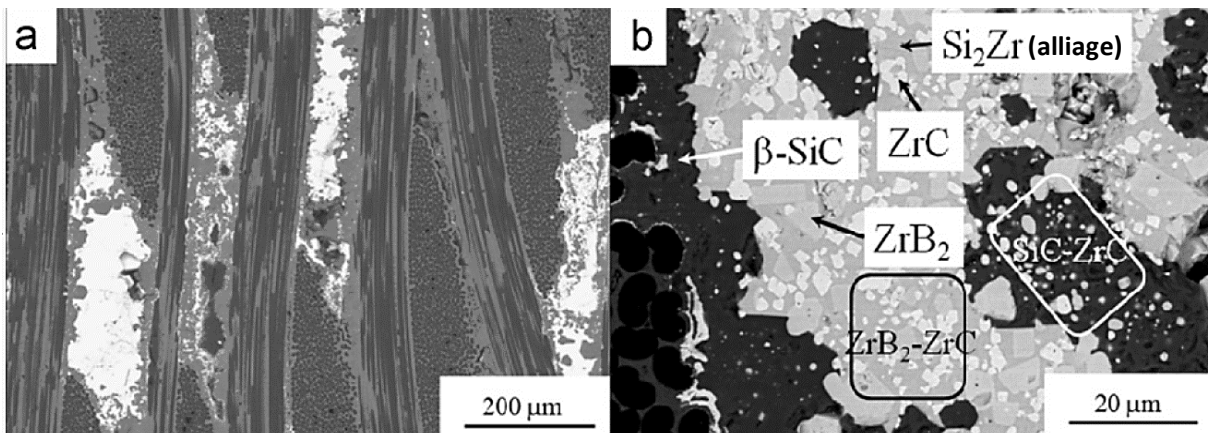


Figure 21 : Clichés MEB d'un composite $C_f/C-SiC-ZrB_2-ZrC$ obtenu par PIP d'un mélange B_4C /résine phénol-formaldéhyde et RMI de $ZrSi_2$ sur une préforme de type $C_f/C-SiC$: (a) vue globale ; et (b) distribution des phases SiC, ZrB_2 et ZrC dans la matrice [PI, 2012].

Le silicium est présent en proportion élevée grâce à la formation des phases SiC et $ZrSi_2$. Cependant, il est à noter que les phases présentes ont toutes une réfractarité plus élevée que le silicium seul : $ZrSi_2$ devient le composé avec la température de fusion la plus faible, par rapport aux autres phases, d'environ 1620°C.

D'autres publications font également état de l'utilisation d'alliages Si-Zr riches en zirconium ou de zirconium par RMI, et sont présentées dans les paragraphes suivants.

III.2.b.iv. Alliage eutectique Si-Zr riche en Zr : 91,2%at.Zr et 8,8%at.Si

Des composites C_f/C -ZrC-SiC ont été élaborés à partir de préformes C_f/C en associant les procédés PIP et RMI [JIANG, 2014]. Le procédé PIP permet d'apporter ensemble du carbure de silicium (résine PCS, polycarbosilane) et du carbone (résine phénolique). Les préformes obtenues contiennent une porosité ouverte d'environ 20%vol. et ont une masse volumique de $1,35\text{g/cm}^3$. L'étape de RMI est réalisée à 1600°C pendant 1 heure sous vide avec l'alliage eutectique riche en Zr (91,2%at. Zr – 8,8%at. Si) dont la température de fusion est d'environ 1570°C . Après RMI, les analyses élémentaires par EDS sur une section de matrice montrent la présence de SiC, de ZrC et de $Zr_2\text{Si}$ résiduel. Dans les porosités intra-fils, une phase Zr-Si-C est présente (Figure 22c). ZrC se trouve sous la forme d'une couche dense et continue autour des torons de fibres recouverts par SiC issu du procédé PIP. $Zr_2\text{Si}$ est présent partout ailleurs (Figure 22a). De nombreuses porosités subsistent dans l'ensemble du composite (Figure 22b).

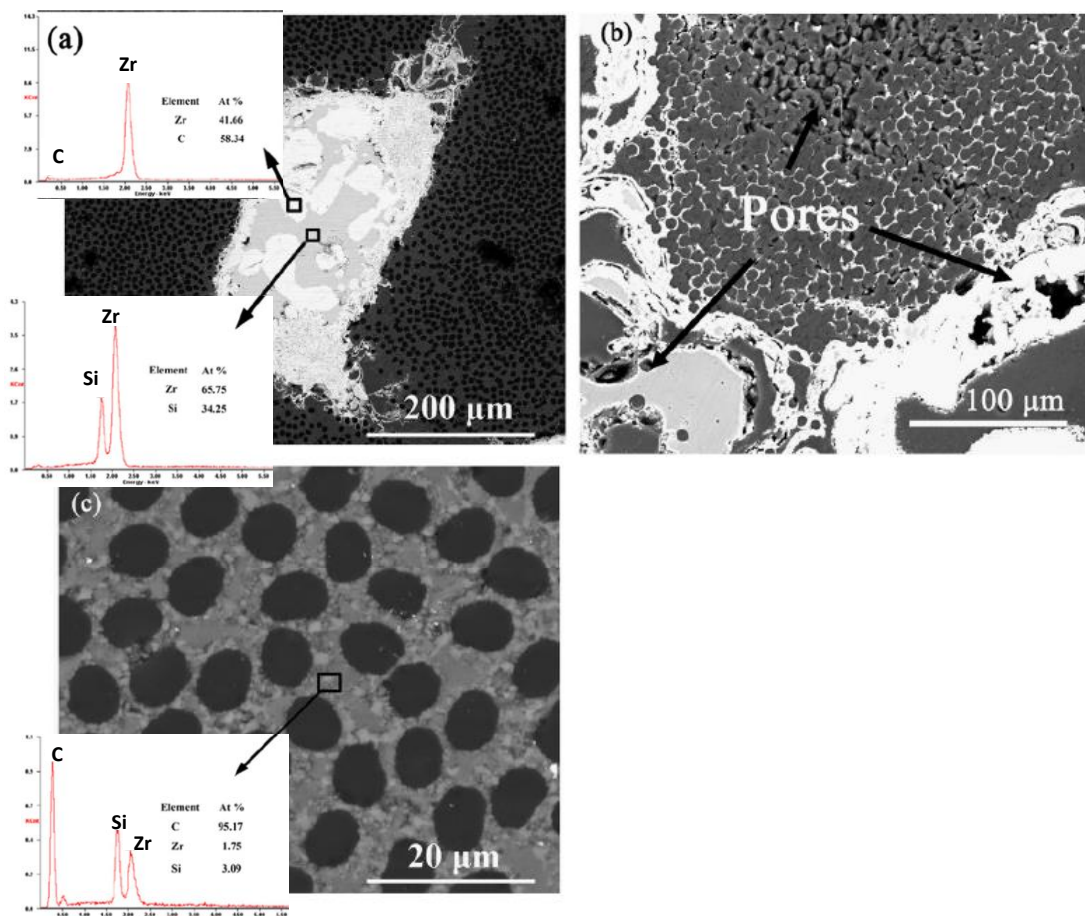
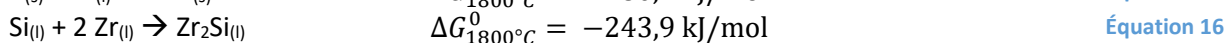
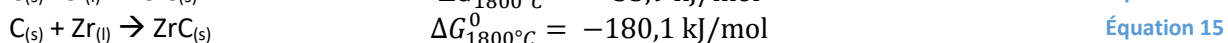
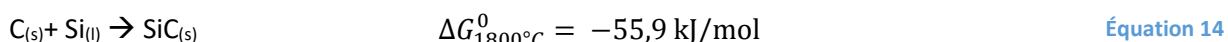


Figure 22 : Clichés MEB et analyses EDS associées pour un composite C_f/C -ZrC-SiC obtenu par PIP d'un mélange de résines phénolique et polycarbosilane puis RMI de la composition eutectique Si-Zr riche en Zr d'une préforme C_f/C [JIANG, 2014].

Des composites de type C_f/C -ZrC peuvent également être obtenus à partir de préformes C_f/C -PyC densifiées par CVI [TONG, 2012-2]. L'infiltration de l'alliage eutectique Si-Zr riche en Zr est réalisée à 1800°C sous argon pendant 20 minutes. La porosité initiale des préformes est de 25,3%vol. pour une masse volumique de $1,33\text{g/cm}^3$. Après RMI, les composites présentent une porosité ouverte d'environ 5%vol. et une masse volumique quasiment doublée, environ $2,5\text{g/cm}^3$. Le remplissage des porosités inter- et intra-fils est efficace (Figure 23a). L'infiltration sous vide semble préférable pour éviter la

présence de pores dans la matrice. Un réseau étroit de fines tailles de pores semble accroître les forces de capillarité qui guident le flux de métal liquide plus profondément [JIANG, 2015].

À trop haute température, le renfort C_f/C utilisé voit ses propriétés mécaniques se dégrader (température supérieure à 1850°C). Les phases formées sont : (i) ZrC sous la forme d'une couche dense continue autour du PyC, avec la présence de carbone en excès (spot B, Figure 23b, ratio en pourcentage atomique Zr:C de 34:66) et (ii) Zr_2Si au milieu des pores, avec la présence en léger excès de silicium (spot A, Figure 23b, ratio en pourcentage atomique Si:Zr de 32:68). Il n'y a pas de Zr pur, ni de SiC. Par ailleurs, les calculs d'équilibres thermodynamiques indiquent que les formations de ZrC (Équation 15) et Zr_2Si (Équation 16) sont les plus favorables comparées à la formation du SiC (Équation 14). L'évolution de composition tend vers la formation de phases solides à la température de RMI considérée, comme Zr_2Si dont la température de fusion est d'environ 1925°C.



La couche de ZrC agit comme une barrière de diffusion vis-à-vis du métal fondu. La croissance de ZrC est très rapide à 1800°C. Avec un volume molaire pour C de 5,3cm³/mol et pour ZrC de 16cm³/mol, une expansion volumique d'environ 300% est atteinte. Pour des températures inférieures à 1800°C, les compositions sont différentes et la vitesse de croissance du ZrC est ralentie.

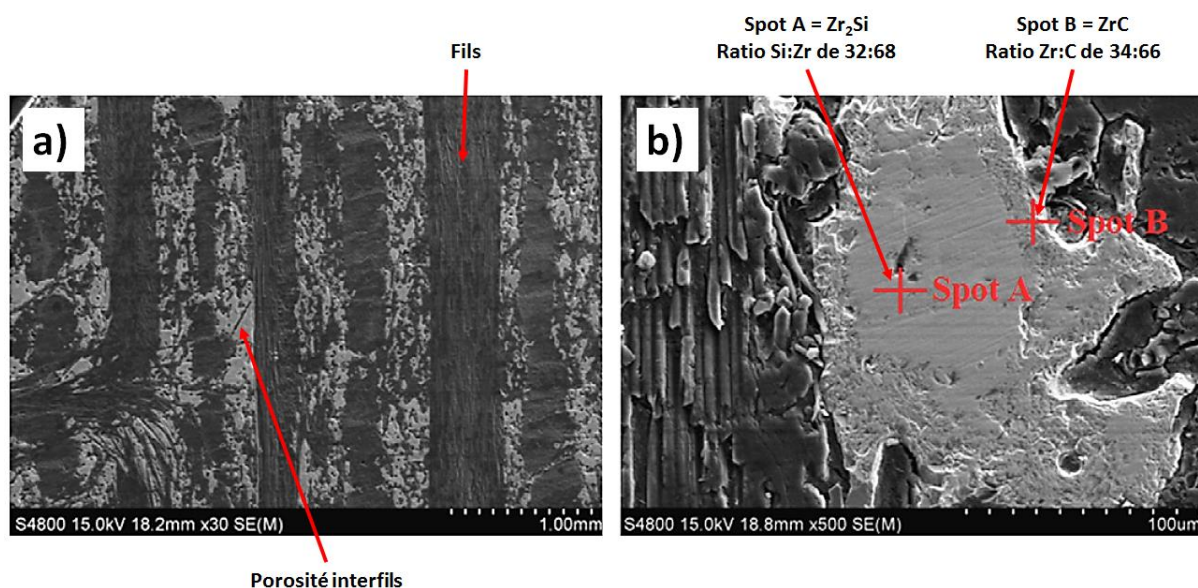


Figure 23 : Clichés MEB du composite C_f/C -ZrC obtenu par RMI de la composition eutectique Si-Zr riche en Zr dans une préforme C_f/C -PyC (a) vue globale ; et (b) distribution des phases dans la matrice [TONG, 2012-2].

Des composites C_f/C -ZrC-SiC peuvent être élaborés sans ajout préalable de SiC [JIANG, 2015]. Le carbone réactif peut être introduit par un cycle PIP d'une résine phénolique dans des préformes C_f/C -PyC pré-densifiées par CVI (couche de 2µm de PyC, pour limiter les attaques du métal réactif). Une RMI de l'alliage eutectique riche en Zr est ensuite réalisée à 1800°C sous vide pendant 1 heure.

Les observations montrent que la formation du SiC semble cinétiquement favorisée par rapport à la formation du ZrC, contrairement aux équilibres annoncés par la thermodynamique. Sur la Figure 24, SiC est effectivement présent au plus proche des fibres de carbone. La formation et la distribution des phases sont donc contrôlées par les cinétiques d'infiltration et de réaction de Si et Zr (en tenant compte

des évolutions de composition de la phase métallique). Les lois de Poiseuille, Darcy et Washburn ont démontré que la vitesse d'infiltration est inversement proportionnelle à la viscosité et à l'angle de contact, sans tenir compte de l'effet de gravité. Il est donc possible de comparer les angles de mouillage et la viscosité de Zr et Si, dont voici quelques données disponibles dans la littérature :

- à l'interface entre le zirconium et ZrN par exemple, entre 1795 et 2000°C, l'angle est compris entre 37 et 60° (les essais de mesure d'angle de contact entre Zr et ZrC n'ont pas permis d'extraire de valeur, car le zirconium fondu s'étale très rapidement dès sa fusion, environ 1915°C, tout autour du substrat ZrC [McDEAVITT, 2001]) ;
- à l'interface entre le silicium et le carbone, à 1430°C, l'angle de contact diminue avec le temps d'expérience jusqu'à atteindre une valeur minimale de 10° grâce à la formation d'une couche de SiC à l'interface [LI, 1996].

D'autres raisons semblent expliquer la formation préférentielle de la couche de SiC au contact du carbone. À 1800°C, la présence d'une quantité même faible de silicium dans l'alliage Si-Zr permet d'améliorer le mouillage du métal, et donc du zirconium contenu dans ce mélange, qui a une température de fusion d'environ 1850°C. Enfin, la perméabilité du Si est considérée plus grande que celle du Zr dans le mélange fondu, d'où une réaction plus rapide avec le carbone [JIANG, 2015]. La couche de 2µm de pyrocarbone, déposée au préalable par CVI, est consommée sur une épaisseur d'environ 1,3µm. Les propriétés mécaniques du renfort fibreux sont ainsi conservées. La porosité ouverte a diminué d'un ordre proche de 3, sachant que la porosité de départ était supérieure à 45%vol.

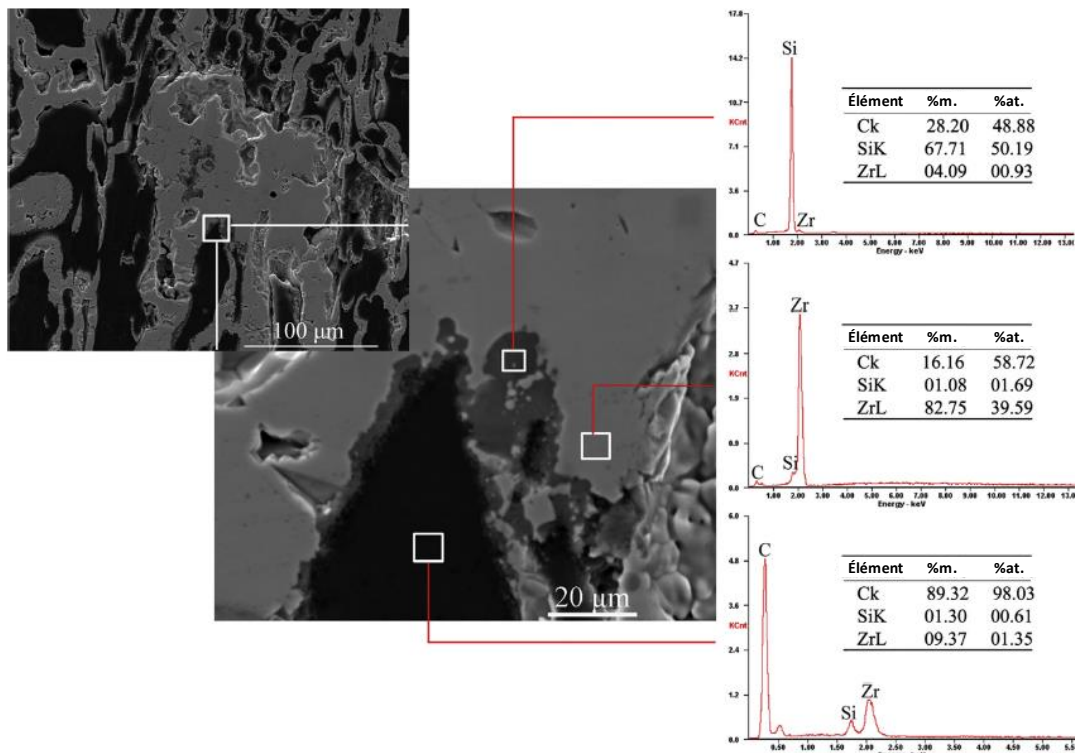


Figure 24 : Cliché MEB et quantification par EDS des phases d'un composite C;/C-ZrC-SiC obtenu par PIP de résine phénolique puis d'une RMI de la composition eutectique Si-Zr riche en Zr dans une préforme C;/C-PyC [JIANG, 2015].

La présence de Si dans l'alliage améliore le mouillage du composé Si-Zr sur C, mais permet également de réduire fortement la température de fusion comparée au zirconium pur. SiC se forme plus rapidement que ZrC lors de l'infiltration de composés Si-Zr, même lorsque le silicium est présent

en faible proportion. Les propriétés du métal liquide peuvent fortement évoluer en accord avec les variations de composition du fait des réactions préférentielles du Si avec le carbone, amenant un possible enrichissement en Zr. L'utilisation de zirconium pour la RMI est donc finalement exposée au travers de différents travaux dans le paragraphe suivant.

III.2.b.v. Zirconium : Zr

Avec une température de fusion d'environ 1850°C, le zirconium implique une température de RMI au moins égale à 1850°C. Des composites C_f/C-ZrC ont ainsi été élaborés à partir de préformes C_f/C par RMI de zirconium. L'infiltration eut être réalisée sous vide à 1900°C avec un palier de 15 minutes [QUET, 2007]. À cette température, le zirconium est faiblement visqueux et présente un comportement mouillant vis-à-vis du carbone. Zr fondu progresse par capillarité et réagit avec le carbone pour former du carbure de zirconium. Néanmoins, les écarts de coefficients d'expansion thermique entre ZrC et C impliquent la création d'une décohésion à l'interface fibre/matrice après refroidissement.

Ces décohésions ont également été observées après RMI de zirconium à 1950°C, sur des composites C_f/C-ZrC contenant du zirconium résiduel, avec différentes proportions initiales de PyC [CHEN, 2014]. Une pré-densification trop importante par le PyC conduit à une diminution de la porosité dans la préforme avant RMI. Un taux de porosité trop faible semble gêner l'infiltration du Zr et donc la formation de ZrC de manière homogène dans les préformes. Ces expériences ont montré que la proportion de ZrC diminue logiquement lorsque la quantité de PyC augmente, et donc que la porosité initiale diminue (Tableau 3).

Tableau 3 : Quantité de ZrC en fonction de la quantité de PyC dans les préformes C_f/C après RMI de Zr [CHEN, 2014].

Porosité initiale en %vol.	Quantité initiale de PyC en %vol.	Quantité finale de ZrC en %vol.
38,9	34,1	35,3
11,3	61,7	6,3

Les composites C_f/C-ZrC peuvent présenter la microstructure suivante [ZOU, 2010] :

- les torons de fibres sont entourés d'une couche continue de ZrC ;
- la matrice est composée d'îlots de ZrC dispersés dans une phase eutectique α-Zr+ZrC ;
- la phase métallique résiduelle est le zirconium.

La matrice possède une structure lamellaire caractéristique d'une phase eutectique (Figure 25, et schémas g et h Figure 26). ZrC est formée par réaction entre Zr et C à partir d'une concentration de 38,5%at. de C dans le métal. La cinétique de formation du ZrC a été évaluée entre 2000 et 2800°C [ADELSBERG, 1966]. La croissance parabolique de la couche de ZrC dans une solution liquide saturée en C témoigne d'une réaction contrôlée par la diffusion. Les fluctuations de température contribuent à la création de sites de nucléations hétérogènes. Les mécanismes de formation de la matrice sont schématisés sur la Figure 26.

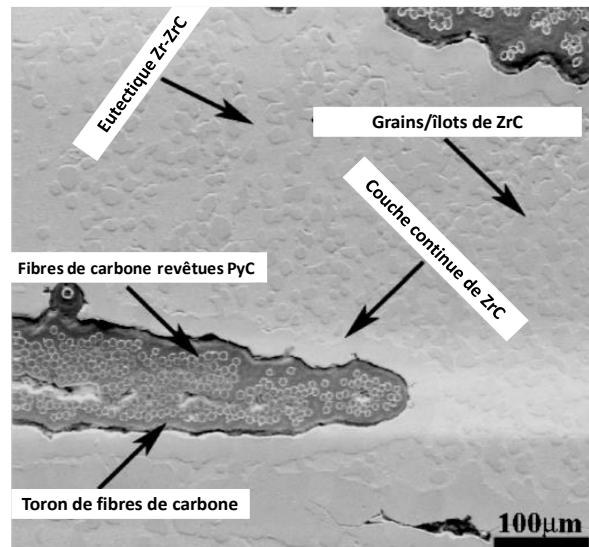


Figure 25 : Cliché MEB en section d'un composite $C_f/C-ZrC$ obtenu par RMI de Zr sur une préforme $C_f/C-PyC$ [ZOU, 2010].

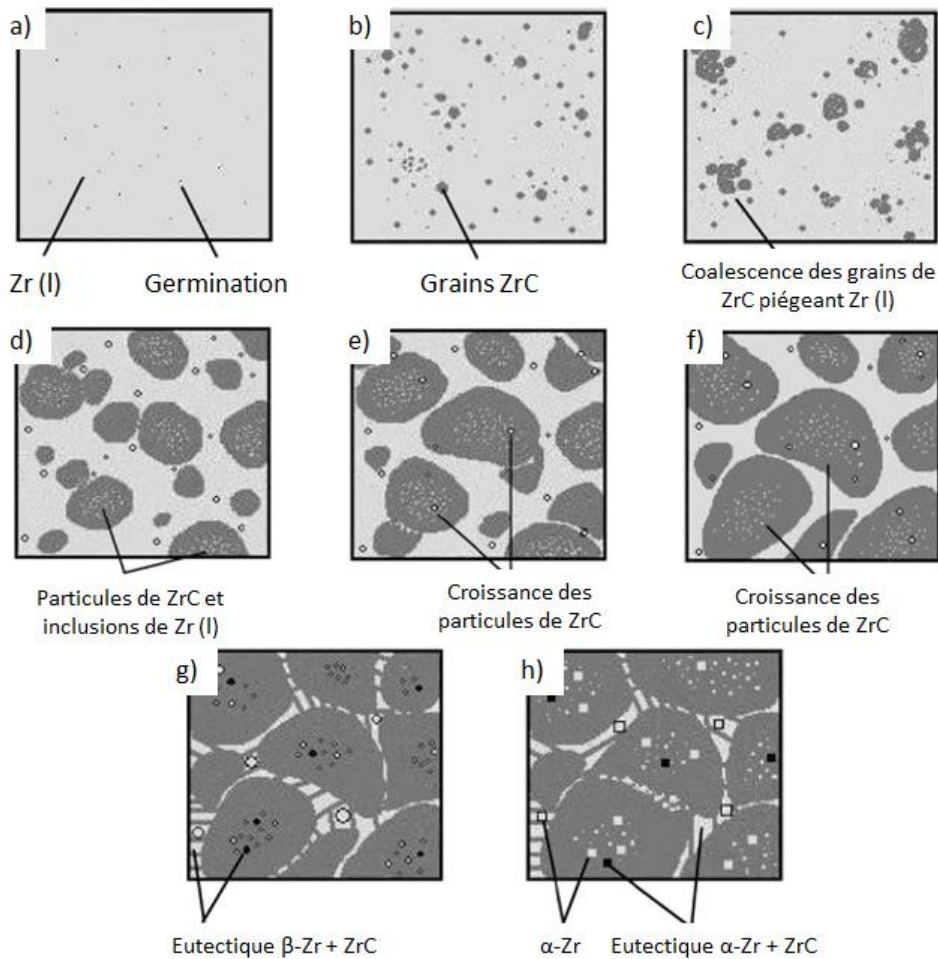


Figure 26 : Schémas des mécanismes de formation de la matrice pour des composites $C_f/C-ZrC$ fabriqués par une RMI de Zr sur préformes C_f/C à $T \geq 1950^\circ C$ [ZOU, 2010] : (a) sites de nucléation hétérogènes du ZrC à $1950^\circ C$; (b) croissance et regroupement des grains de ZrC à $1950^\circ C$; (c) coalescence des grains de ZrC et prise au piège du Zr liquide à $1950^\circ C$; (d) croissance des particules de ZrC avec inclusions de Zr et précipitation de $\alpha-Zr$ à $1950^\circ C$; (e) coalescence, croissance de ZrC et prise au piège de $\beta-Zr$ lors du refroidissement mais à $T > 1835^\circ C$; (f) transformation du Zr liquide en phase eutectique à $1835^\circ C$; (g) transformation de phase de $\beta-Zr$ en $\alpha-Zr$ à $1159^\circ C$; (h) microstructure finale à température ambiante avec des grains de ZrC contenant des inclusions de $\alpha-Zr+ZrC$ et $\alpha-Zr$.

Des composites C/C-ZrC-ZrB₂ ont été obtenus par RMI de Zr à 2000°C sur des préformes C_f/C-B₄C préparées par PIP d'un mélange d'une résine phénolique et d'une poudre de B₄C [CHEN, 2014-2]. La porosité ouverte est diminuée de 27%vol. après l'étape de PIP, à environ 9%vol. après RMI. Une masse volumique modérée d'environ 3g/cm³ est obtenue. D'après les analyses DRX, la totalité du B₄C et du Zr ont réagi. Les réactions pouvant avoir lieu sont les suivantes (Équation 17 et Équation 18) :



Les observations au MEB (Figure 27) montrent la formation d'une couche de ZrC et de la phase ZrB₂ sous forme de grains rectangulaires juxtaposés à ZrC ou au sein de la couche de ZrC. Une phase eutectique Zr-ZrC est dispersée autour de ces phases. Un mécanisme de dissolution-précipitation pendant la formation de ZrC et ZrB₂ est envisagé. La proportion de phases UHTC obtenues dans le composite final a été estimée à environ 30%vol.

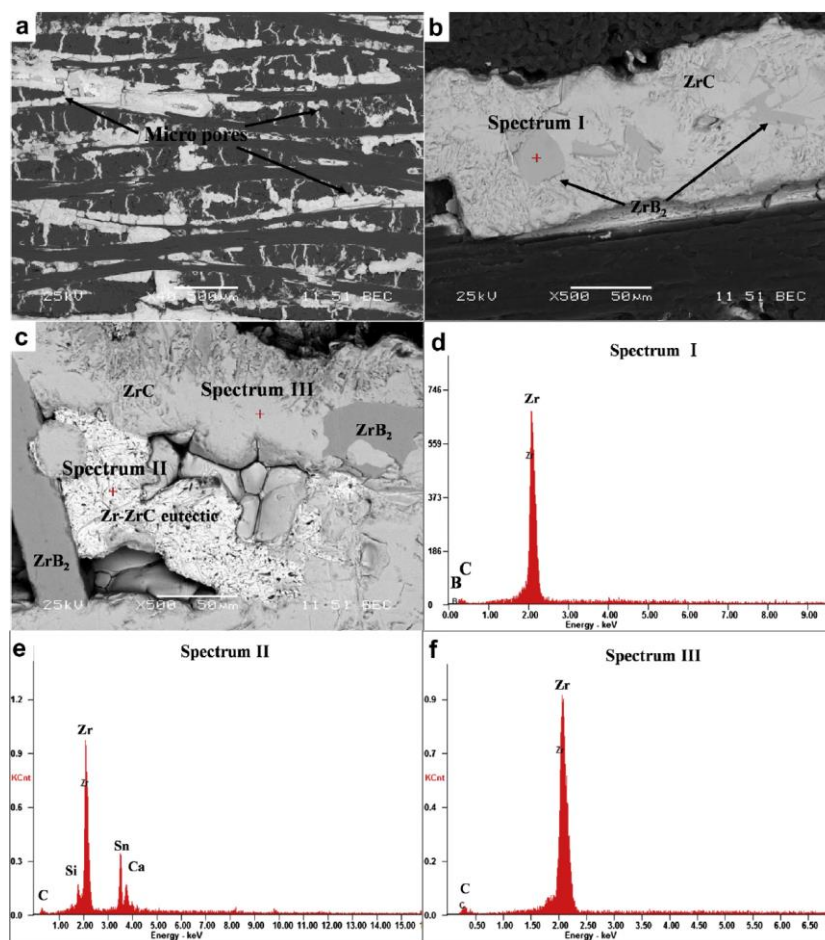


Figure 27 : Microstructure de composites C_f/C-ZrB₂-ZrC obtenus par PIP d'un mélange de résine phénolique et d'une poudre de B₄C, et par RMI de Zr [CHEN, 2014-2].

III.2.c. Bilan intermédiaire sur la mise en œuvre des UHTC sous forme de matrice

Les composites élaborés par l'intermédiaire du procédé de RMI présentent des taux de densification satisfaisants et permettent d'obtenir des matrices dans une large gamme de composition chimique du système (B;C;Si;Zr). Toutefois, une quantité de phase réactive ou inerte suffisante doit être apportée avant l'étape de RMI pour une densification optimale. La grande majorité des exemples exposés précédemment utilise le procédé PIP (combiné ou non à l'apport de poudre) ou la CVI pour apporter du carbone et/ou du carbure de silicium. Le carbone est consommé lors de la RMI, tandis que le SiC ne semble pas réagir et reste inerte vis-à-vis du métal. Il s'agit de limiter les réactions entre les fibres C et le métal en apportant soit une barrière de diffusion (SiC), soit une couche « sacrificielle » (PyC).

La composition du métal peut être modulée dans le diagramme de phase binaire Si-Zr. Une compétition entre formation de ZrC et de SiC existe. L'équilibre des proportions peut se faire par l'apport complémentaire de SiC ou ZrC par exemple sous forme de poudre. La présence de ces charges inertes et mobiles, ont montré leur intérêt pour la progression du métal fondu. En effet, le réseau poreux aux dimensions étroites semble favoriser l'infiltration, toute en accommodant les variations de volume induites par la formation des nouvelles phases solides.

Au bilan, la combinaison de procédés en voie liquide permet l'obtention de composites denses aux compositions chimiques variées, pouvant être appliqués aux matériaux du domaine de la propulsion spatiale. Le choix s'est porté sur une élaboration en deux étapes :

- une imprégnation de poudres : apport de charges réactives (par exemple B_4C) ou inertes (ZrC ou SiC) par mise en suspension de poudres et imprégnation dans une préforme fibreuse à T_{ambiante} , permettant de moduler la composition chimique finale, mais également de favoriser l'infiltration lors de la deuxième étape ;
- une infiltration réactive d'un métal fondu (RMI) : densification finale du composite avec un taux de porosité ouverte nettement diminué pouvant atteindre moins de 5%vol., et la formation *in situ* de nouvelles phases dont la proportion varie en fonction du métal introduit et des réactions associées (coefficients de variation volumique différents).

D'après le diagramme de phase Si-Zr, plusieurs composés intermétalliques Si-Zr conduisent à l'obtention de phases métalliques résiduelles suffisamment réfractaires : $ZrSi_2$, $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ et Zr (Figure 16). Il a d'ailleurs été montré dans la littérature que la présence d'une phase métallique résiduelle de type Si-Zr peut présenter un intérêt sous atmosphère oxydante et corrosive à haute température, puisque son oxydation limite la production d'espèces gazeuses.

IV. Comparaison des moyens d'essais à $T > 2000^{\circ}\text{C}$

L'utilisation de nouveaux composites à matrice UHTC pour la propulsion spatiale nécessite d'être en mesure d'évaluer leur comportement vis-à-vis des conditions environnementales imposées lors de l'application. Des essais doivent permettre de reproduire les conditions environnementales :

- atmosphère oxydante et corrosive : pressions de l'ordre de la dizaine de MPa, espèces gazeuses telles que H_2O , CO , CO_2 ou encore HCl ;
- température très élevée : au moins 2000°C ;
- flux gazeux dynamique : vitesse de gaz élevée ;
- durée fixée par l'utilisateur : de quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes.

Plusieurs techniques ont déjà été utilisées et ont permis de s'approcher des conditions réelles de propulsion. Les moyens présentés dans cette partie sont : le four solaire, la torche plasma et la torche oxyacétylénique. Les échantillons testés se présentent généralement sous forme de pièces monolithiques denses, ou de composites à fibres longues ou particulières (les procédés d'élaboration ne seront pas abordés).

IV.1. Tests au four solaire

Le fonctionnement d'un four solaire repose sur la concentration du rayonnement lumineux émis par le soleil (Figure 28). Le flux solaire incident est contrôlé et varie de 800 à 1050 W/m^2 [ANDREANI, 2010 ; ANDREANI, 2010-2]. Des températures stables et homogènes, comprises entre 1700 et 2600°C , peuvent être atteintes en quelques secondes [CORRAL, 2008], la vitesse de refroidissement peut atteindre $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [ANDREANI, 2010-2].

Différents types d'échantillons ont été testés : pièces monolithiques ou composites revêtus ; mais les dimensions restent faibles avec un diamètre inférieur à 20 mm . Le flux solaire capté et l'atmosphère de test (humidité relative ambiante par exemple, pression en H_2O variable entre $0,45$ et $0,65 \text{ kPa}$ [ANDREANI, 2010-2]) sont très dépendants des conditions climatiques et ne peuvent donc pas être maîtrisées. La température en surface des échantillons est généralement mesurée par pyromètre optique (dont les longueurs d'onde peuvent varier pour obtenir une incertitude inférieure à 100°C , par exemple : $5,2$ et $1,7 \mu\text{m}$ [CORRAL, 2008]) et par caméra infrarouge. Ce test est adapté à des échantillons risquant de libérer des espèces gazeuses qui dans un dispositif de test conventionnel (enceinte close de type four statique ou analyse thermogravimétrique) risquerait d'endommager l'instrumentation.

Ce test peut donc facilement s'apparenter à un test de choc thermique, néanmoins il ne permet pas de reproduire des conditions de propulsion puisque le flux gazeux au-dessus de l'échantillon n'est guidé que par la convection naturelle. Aucun cisaillement mécanique n'est induit par un flux de gaz. Lorsqu'un apport d'oxygène est réalisé par l'intermédiaire d'un jet d'air, une vitesse de gaz subsonique de l'ordre de 25 m/s peut être induite.

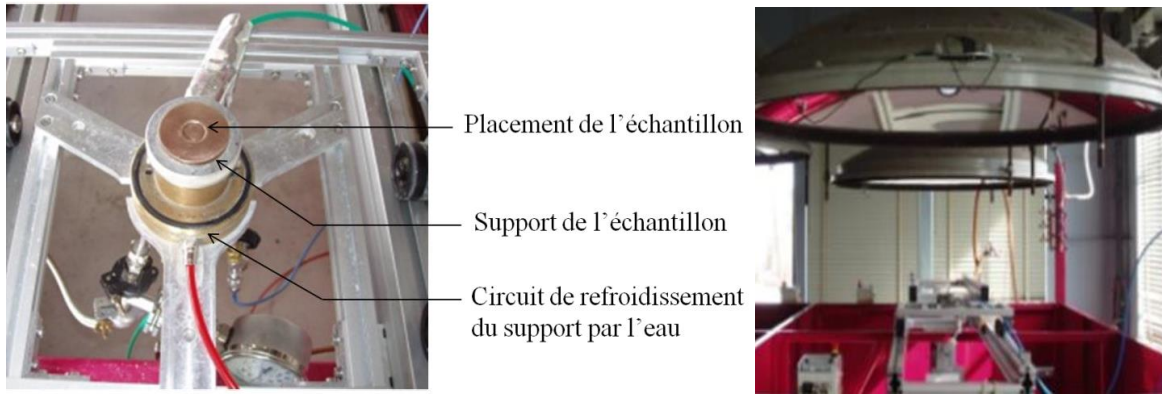


Figure 28 : Dispositif de test du four solaire d'Odeillo (Font Romeu, France) : à gauche, le dispositif de support de l'échantillon, et à droite, un miroir parabolique au-dessus du dispositif de test [ANDREANI, 2010].

IV.2. Tests sous torche plasma

La torche plasma, aussi appelée torche à plasma d'arc soufflé, fonctionne grâce à l'injection d'un mélange de gaz plasmagène soumis à un arc à courant continu entre une cathode et une anode sous forme de tuyère permettant de concentrer le flux thermique [FAUCHAIS, 2007]. Les gaz plasmagènes sont constitués d'argon, d'hélium et/ou d'azote. Afin d'apporter des espèces oxydantes, de l'oxygène ou de l'eau peuvent être injectés [BARRE, 2015]. Le jet peut contenir les espèces suivantes : OH, O²⁻, O, OH⁻ ou H₂O. Les températures atteintes sont supérieures à 2000°C voire 2400°C.

Selon le dispositif de test utilisé la taille des échantillons est variable entre un diamètre de 2cm jusqu'à une pièce modèle pour la rentrée atmosphérique de dimension 80x80cm² [GASCH, 2004 ; SAVINO, 2010] (Figure 29). Les vitesses des gaz sont généralement supersoniques. Le dispositif de test est complexe et nécessite parfois de placer les échantillons dans une enceinte sous atmosphère inerte à pression atmosphérique [BARRE, 2015]. La mesure de température peut être réalisée par pyromètre optique/bichromatique [BARRE, 2015], et parfois par l'insertion de thermocouple à cœur pour mesurer la température interne loin de la surface testée [SAVINO, 2010]. Des caméras thermiques peuvent également permettre d'enregistrer l'évolution de la température en cours d'essai.

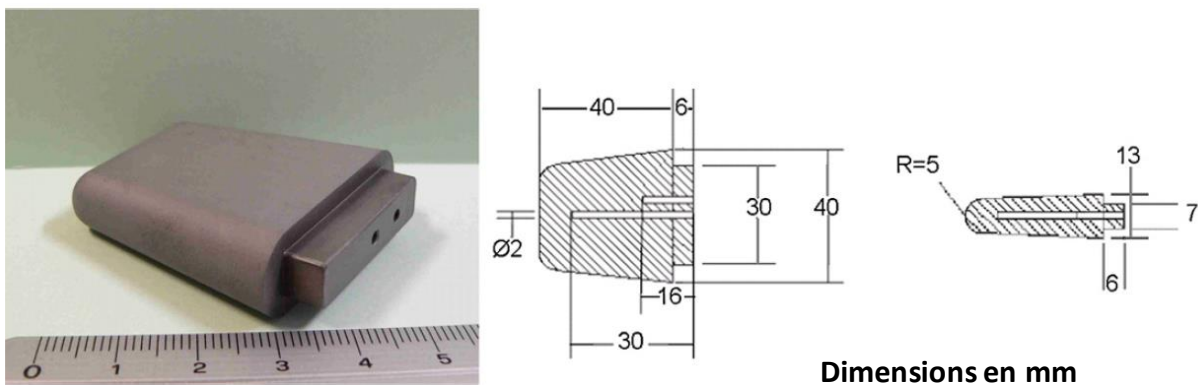


Figure 29 : Photographie et schéma de pièces modèles pour test de rentrée atmosphérique [SAVINO, 2010].

Ce test est plus adapté à l'évaluation du comportement de matériaux destinés à la rentrée atmosphérique du fait de la présence d'oxygène atomique, et est souvent beaucoup plus coûteux que les tests en four solaire par exemple.

IV.3. Tests sous torche oxyacétylénique

La torche oxyacétylénique permet la production d'une flamme grâce à la combustion d'un mélange d'oxygène O_2 et d'acétylène C_2H_2 , dont les proportions peuvent être modulées selon la composition de flamme voulue. Les principales espèces oxydantes formées lors de la combustion sont O_2 , CO_2 , CO , O , OH et H_2O [SHEN, 2011 ; LIU, 2014]. L'atmosphère gazeuse se renouvelle rapidement du fait de la forte vitesse des gaz [LIU, 2013]. La mesure de température en surface est souvent réalisée par pyromètre optique et enregistrée par caméra infrarouge [SONG, 2003] (Figure 30). Des thermocouples peuvent également être insérés pour mesurer la température à cœur des échantillons [PAUL, 2013]. La température en surface peut atteindre jusqu'à $3000^\circ C$ [ZHANG, 2016]. La dimension des échantillons est variable mais reste souvent limitée à un diamètre de 30mm. Les torches utilisées sont semblables à des chalumeaux. La flamme créée sous forme de dard implique une zone testée possédant un diamètre d'ordre inférieur à environ 5mm. Le flux de chaleur peut être déduit par la chaleur absorbée par l'eau circulant dans un calorimètre lors d'expériences spécifiques d'ablation [TANG, 2007].

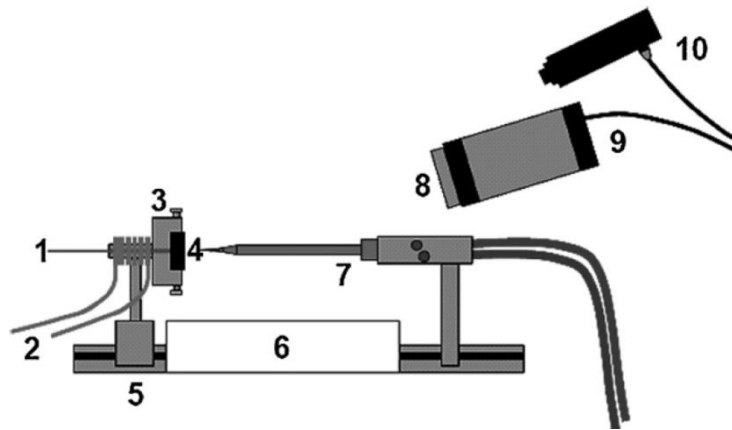


Figure 30 : Montage pour essais d'oxydation sous torche oxyacétylénique : 1 – thermocouple face arrière ; 2 – système de refroidissement à l'eau ; 3 – support de l'échantillon ; 4 – échantillon ; 5 – système de déplacement du support ; 6 – isolant protecteur ; 7 – torche oxyacétylénique ; 8 – filtre à densité neutre (filtre ND) ; 9 – caméra thermique et 10 – pyromètre bichromatique [PAUL, 2013].

Ce test est simple à mettre en œuvre et moins coûteux que des tests sous torche plasma. Il permet de se placer dans des conditions de combustion, avec une vitesse de gaz modérée mais qui peut être supersonique selon les paramètres d'essai choisis.

Au bilan, la torche oxyacétylénique est la technique qui semble la plus adaptée et la plus rapide pour l'évaluation du comportement des composites à matrice UHTC dans le cadre de ce travail de thèse. En effet, la taille des échantillons semble suffisamment représentative de l'architecture des composites élaborés et permet de se placer dans des conditions proches de l'application visée.

V. Conclusion

Cette revue bibliographique a permis d'orienter le choix des compositions de protection des composites réalisés dans cette thèse vers les céramiques ultra hautes températures, les UHTC. Le système (B;C;O;Si;Zr) semble offrir une protection efficace pour les composites de type C_f/C , notamment une composition de référence de type ZrB_2+SiC . Le comportement en oxydation de ZrB_2 est atypique. En effet, en plus de former un oxyde réfractaire ZrO_2 , il peut sous certaines conditions de

pression et température, former un oxyde liquide pouvant jouer un rôle cicatrisant, B_2O_3 . Cependant à $T > 1800^\circ C$, sa volatilisation est totale. Il semble que l'ajout de SiC permette la stabilisation de B_2O_3 par réaction avec SiO_2 . Cependant SiC doit être ajoutée dans une proportion inférieure ou égale à 20%vol., puisqu'en plus grande quantité, la formation trop importante de phase liquide peut entraîner une dégradation plus rapide des composites (éjection des oxydes liquides notamment).

Les différents types de protection (interne ou externe) et leurs compositions ont été discutées et ont conduit à envisager l'introduction de ces matériaux sous la forme d'une matrice. Les critères nécessaires à une protection efficace, notamment sous la forme de revêtements, sont respectés. Les matériaux choisis assurent une bonne compatibilité chimique et thermomécanique avec le renfort fibreux. Les problèmes d'adhérence souvent rencontrés dans le cas des revêtements, sont surmontés puisque l'introduction d'une matrice assure un ancrage mécanique fort au sein de la structure fibreuse (adhérence assurée par l'interpénétration des matériaux).

La mise en œuvre des UHTC est rendue difficile notamment par leur température de fusion extrêmement élevée. Les procédés céramiques conventionnels sont mal adaptés et nécessitent généralement des temps d'élaboration très longs et des coûts élevés. Pour ces travaux, le choix s'est orienté sur les procédés en voie liquide, et notamment l'association d'une imprégnation de poudres et d'une infiltration réactive d'un métal fondu. En seulement deux étapes, les taux de densification obtenus sont importants (porosité résiduelle $< 10\%vol.$). Les compositions chimiques de matrice sont variées, et dépendent fortement de la combinaison des différentes poudres (ZrB_2 , C, ou B_4C) et des différents métaux ou alliages (Si, $ZrSi_2$, $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ ou Zr).

Il n'est pas exclu de s'éloigner de la composition de référence $ZrB_2 + 20\%vol.SiC$, puisque la maîtrise des proportions des composés finaux semble complexe. La présence de phases métalliques résiduelles et de phases carbures en quantités non négligeables est à prendre en compte. Néanmoins, l'évaluation du comportement en oxydation de plusieurs compositions du système (B;C;O;Si;Zr) à des températures supérieures à $2000^\circ C$ et sous atmosphères oxydantes et corrosives a montré leur aptitude à protéger un C_f/C pendant au moins 3 minutes.

Dans ce travail de thèse l'élaboration de composites de type C_f/C -UHTC sera réalisée en voie liquide. L'optimisation de chaque étape doit être évaluée en fonction des systèmes réactifs mis en jeu : poudres-métal. Finalement, le choix final de la composition optimale se fera au regard des comportements des composites lors d'essais d'oxydation/corrosion à des températures supérieures à $2000^\circ C$ en atmosphère oxydante et corrosive pendant au moins 3 minutes. Il s'agit d'identifier la meilleure composition combinant ZrB_2 , ZrC, SiC et certaines phases métalliques résiduelles (inhérentes au procédé RMI). Pour cela, une méthodologie adaptée doit être mise en place pour la caractérisation des échantillons. Le choix de la technique de test à haute température sous flux gazeux oxydant et corrosif s'est porté sur la torche oxyacétylénique. En utilisant une torche initialement prévue pour la projection de poudre les dimensions de la zone de test seront augmentées, tout en conservant une flexibilité sur les paramètres d'essai (composition de flamme, inclinaison de la torche...). Les résultats obtenus seront comparés à ceux de la littérature.

CHAPITRE II – TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

Ce chapitre a pour objectif de présenter la démarche expérimentale suivie au cours de cette thèse. Les axes de recherches sont développés avant de décrire les matériaux mis en œuvre. Ensuite, les procédés d'élaboration des composites C_i/C -UHTC sont présentés ainsi que les techniques de caractérisation sélectionnées pour optimiser les paramètres d'élaboration. Enfin, le moyen d'essai mis en place pour évaluer le comportement des matériaux dans des conditions proches de la propulsion spatiale est décrit.

I.	Introduction.....	73
II.	Démarche globale.....	73
III.	Présentation des matériaux initiaux	74
III.1.	Préformes fibreuses C_f/C	74
III.1.a.	Choix du renfort et présentation générale.....	74
III.1.b.	Définition des conditions d'élaboration.....	76
III.2.	Matériaux précurseurs de la matrice UHTC	77
III.2.a.	Sélection des précurseurs	77
III.2.b.	Matériaux pulvérulents	78
III.2.b.i.	Présentation générale	78
III.2.b.ii.	Préparation avant utilisation.....	79
III.2.b.iii.	Distribution granulométrique.....	80
III.2.c.	Métaux et alliages	81
IV.	Élaboration de composites C_f/C -UHTC à partir de procédés en phase liquide	83
IV.1.	Étape de comblement par les poudres	83
IV.1.a.	Préparation et stabilisation de suspensions de poudres	83
IV.1.a.i.	Protocole de mise en suspension.....	84
IV.1.a.ii.	Mesure du potentiel zêta	87
IV.1.a.iii.	Test de sédimentation.....	88
IV.1.a.iv.	Rhéologie et viscosité.....	89
IV.1.b.	Imprégnation de poudres par aspiration de poudres submicroniques	90
IV.2.	Étape de densification par infiltration réactive d'un métal fondu.....	91
V.	Caractérisation des composites C_f/C -UHTC.....	92
V.1.	Porosité résiduelle après densification par RMI	92
V.2.	Observations morphologiques	92
V.3.	Identification des phases.....	93
VI.	Évaluation du comportement de composites C_f/C -UHTC en conditions proches de la propulsion spatiale : tests sous torche oxyacétylénique.....	93
VI.1.	Choix de la méthode d'essai et contraintes pour les essais.....	94
VI.2.	Paramètres issus de la littérature	95
VI.3.	Conditions sélectionnées pour les essais	99
VII.	Conclusion	104

I. Introduction

L'évaluation de la résistance à l'oxydation/corrosion des céramiques à très haute température est généralement effectuée sur des pièces monolithiques. Une famille de matériaux, les UHTC, a été évaluée et plusieurs compositions sélectionnées pour leur résistance à l'oxydation accrue. L'utilisation de ces mêmes compositions en tant que protection de composites C_f/C s'est logiquement imposée. Cependant sous la forme d'un revêtement, la protection est généralement limitée à la surface du composite et son efficacité est souvent altérée par : la présence de fissures, une épaisseur trop faible, ou encore un décollement prématuré. L'enjeu majeur de ce travail de thèse est de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation de revêtements constitués de céramiques ultra-réfractaires. Leur introduction sous la forme d'une matrice permettra de limiter les problèmes d'écaillage et d'éclatement des revêtements. L'ancrage de la protection à cœur du composite C_f/C devrait augmenter l'efficacité de la protection des fibres de carbone dans le temps.

Ce chapitre présente la démarche expérimentale qui a permis de suivre l'état de densification du composite au cours de l'élaboration : de la préforme fibreuse poreuse au composite final dense de type C_f/C -UHTC. La présentation des matériaux utilisés dans ces travaux permet d'appréhender les contraintes liées à la mise en œuvre de chaque constituant. Chaque étape du procédé d'élaboration est détaillée afin de préciser les paramètres à optimiser.

Les techniques de caractérisations morphologique et structurale qui ont été utilisées sont présentées. Ces moyens permettent d'évaluer les caractéristiques initiales du renfort fibreux et des précurseurs, et également d'évaluer l'état de densification après chaque étape d'élaboration. Les résultats obtenus permettent d'améliorer les paramètres des procédés afin d'obtenir un composite à matrice UHTC dense. Le composite devra posséder une porosité ouverte résiduelle inférieure à 10%vol., sans présenter de fissures après élaboration. Les fibres de carbone ne doivent pas être dégradées après élaboration afin de conserver leurs bonnes propriétés mécaniques en conditions de service.

L'évaluation du comportement en oxydation/corrosion sous flux gazeux est réalisée sur les matériaux jugés compatibles avec l'application finale visée. La technique d'évaluation de ce comportement ainsi que le choix des paramètres expérimentaux sont présentés. Les données extraites de ces essais seront également exposées.

II. Démarche globale

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'élaborer une matrice protectrice plus résistante à l'oxydation/corrosion, composée de céramiques ultra-haute-température, au sein de préformes C_f/C -PyC partiellement densifiées. Un procédé mixte d'élaboration a été sélectionné : voie liquide et voie métal liquide. Dans un second temps, l'efficacité de la protection à haute température des matrices est évaluée. L'objectif de cette thèse est de proposer une ou plusieurs compositions de matrice permettant de mieux résister aux conditions environnementales imposées en propulsion spatiale. Le schéma de la Figure 31 permet de rassembler les différentes étapes de ce travail.

L'optimisation des paramètres d'élaboration s'appuie sur le choix de précurseurs adaptés pour l'obtention d'une matrice UHTC dans le système (B;C;Si;Zr). En faisant varier les proportions des différents précurseurs, l'état de densification pourra être amélioré et la composition de la matrice pourra être modulée (avec pour référence une composition de type $ZrB_2 + 20\%vol. SiC$). Il s'agira de comprendre les mécanismes qui régissent la formation de la matrice durant les procédés d'élaboration. Les caractérisations réalisées sur les matériaux à différents stades de densification permettront de déterminer les paramètres optimaux pour l'élaboration. Elles permettront également de déterminer l'influence du mélange de précurseurs sur la microstructure des matrices obtenues.

Les matériaux jugés conformes pourront alors être testés à ultra haute température sous atmosphère oxydante et corrosive (en conditions proches de la propulsion spatiale). Il s'agira de comprendre comment le CMC réagit dans un tel environnement et quels mécanismes régissent sa dégradation. Cette dernière étape devrait permettre d'identifier la ou les compositions de matrice permettant la protection la plus efficace des C_f/C .

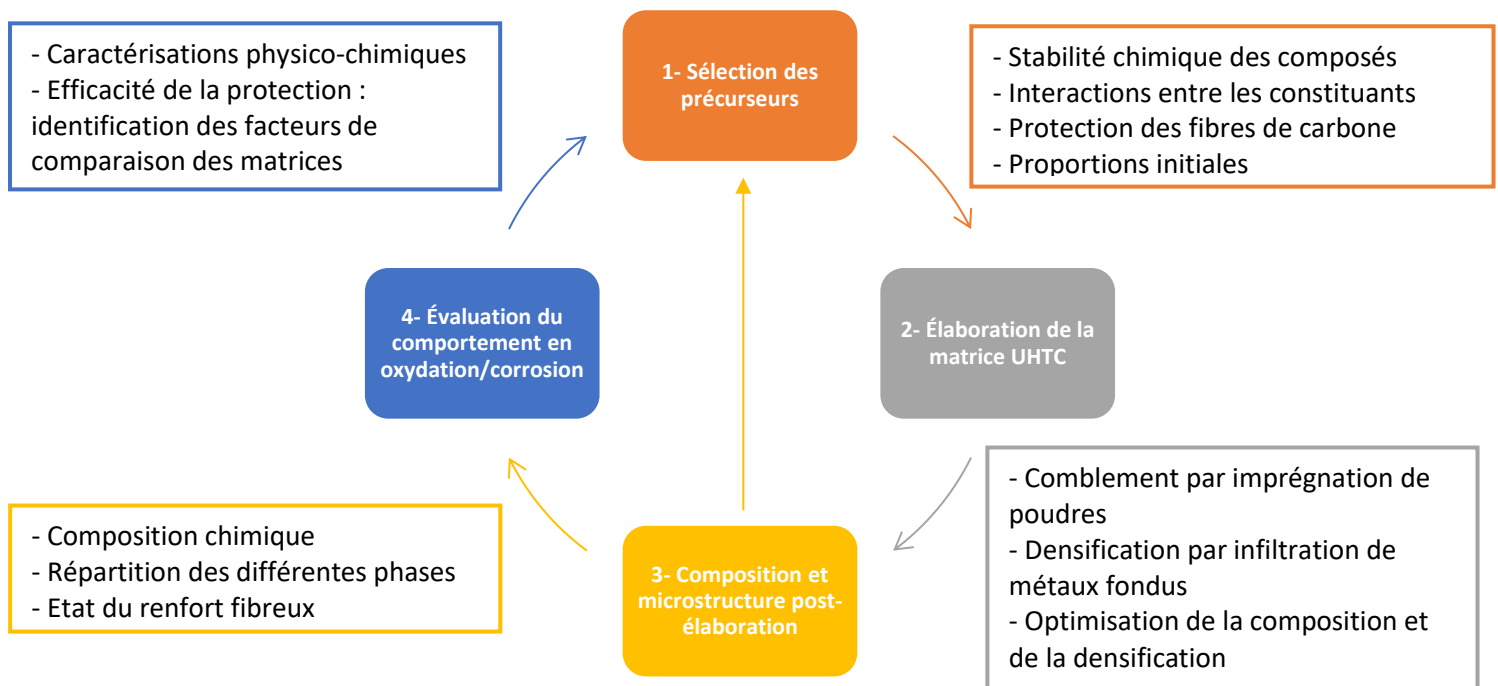


Figure 31 : Démarche de travail pour la réalisation d'une protection anti-oxydation sous la forme d'une matrice à base de céramiques ultra haute température pour composites C_f/C .

III. Présentation des matériaux initiaux

III.1. Préformes fibreuses C_f/C

III.1.a. Choix du renfort et présentation générale

Le domaine de la propulsion spatiale requiert des matériaux capables de conserver de bonnes propriétés structurales jusqu'à plus de 2000°C. Certains composites à matrice et à renfort en céramique de type oxyde (par exemple Al_2O_3) ou non-oxyde (par exemple SiC) ont une température d'utilisation limitée à moins de 1400°C. Sous atmosphère inerte ou sous vide, les composites à fibres carbone et matrice carbone (C_f/C) permettent de viser des températures d'élaboration et

d'applications pouvant atteindre 3000°C. En plus d'une bonne résistance mécanique à très haute température, les C_i/C possèdent une faible masse volumique (environ 2,2g/cm³), un faible coefficient de dilatation thermique (de l'ordre de 2,5x10⁻⁶/°C) et une bonne résistance aux chocs thermiques [CAMUS, 2016 ; CAVALIER, 1992 ; TANG, 2017]. Néanmoins, comme précisé au chapitre précédent, le carbone est sensible à l'oxydation dès les basses températures en formant les espèces gazeuses CO et CO₂ (environ 400°C [McKEE, 1991]). L'application d'une protection anti-oxydation et anti-corrosion s'impose pour permettre l'utilisation des composites thermostructuraux dans les propulseurs spatiaux, tout en assurant une tenue structurale de plus longue durée (supérieure à quelques minutes).

Les renforts fibreux ont été fournis par les entreprises Safran Ceramics et Airbus Safran Launchers (aujourd'hui ArianeGroup). Il s'agit d'une texture fibreuse constituée de nappes de fibres ex-PAN (PolyAcryloNitrile) orientées selon différentes directions dans le plan. Ces nappes de fibres sont empilées, et aiguilletées pour former une structure à 3 dimensions. L'aiguilletage permet de transférer des fibres dans la direction orthogonale afin de renforcer la tenue mécanique du matériau composite final en limitant le risque de délaminage entre les strates de fibres. Le dépôt d'une interphase et d'une matrice de pyrocarbone (PyC) est obtenu par infiltration en phase vapeur (CVI – Chemical Vapour Infiltration) notamment par décomposition d'hydrocarbures. Cette texture pré-densifiée est appelée préforme. L'interphase sert de fusible mécanique en limitant le transfert des charges de la matrice vers les fibres grâce à la déviation des fissures assurée par la structure lamellaire du pyrocarbone [THEBAULT, 1993].

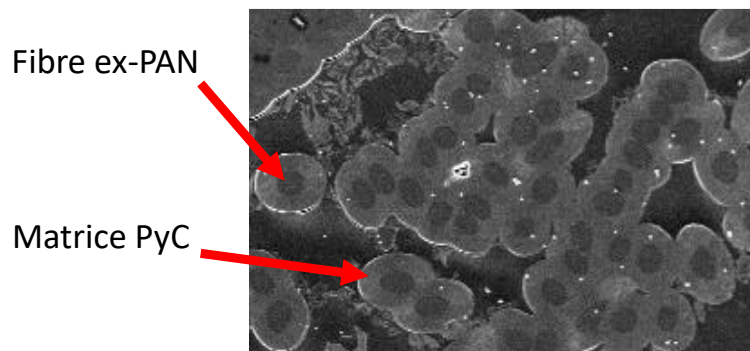


Figure 32 : Cliché MEB en électrons secondaires de fibres ex-PAN revêtues de PyC des préformes C_i/C (Safran Ceramics/ArianeGroup).

Les fibres sont revêtues d'une couche de PyC (Figure 32). Les préformes présentent un taux de fibres de l'ordre de 31 ± 1%vol. et un taux de PyC matriciel de l'ordre de 37 ± 2%vol., leurs masses volumiques sont respectivement de 1,76 et 2,13g/cm³. Ces données sont regroupées dans le Tableau 4. Des échantillons de dimensions de l'ordre de 20x20x5mm³ destinés à l'élaboration et aux essais haute température sont découpés dans les préformes fournies de plus grandes dimensions. L'utilisation de préformes partiellement densifiées comme renfort fibreux implique une caractérisation minutieuse du réseau poreux à combler par la matrice afin de sélectionner les conditions d'élaboration.

Tableau 4 : Données initiales sur les constituants des préformes C_i/C fournies par Safran Ceramics/ArianeGroup.

Constituant	Matériau	Taux en %vol.	Masse volumique en g/cm ³
Fibres	Carbone ex-PAN	31 ± 1	1,76
Matrice de pré-densification	Pyrocarbone	37 ± 2	2,13
Porosité initiale	-	32 ± 2	-

III.1.b. Définition des conditions d'élaboration

Il faut adapter les conditions d'élaboration à l'architecture des préformes. Comme la préforme présente une architecture rigide et fixe, ses paramètres descriptifs sont le taux de porosité initiale et la distribution des tailles de pores. Il faut donc notamment déterminer et visualiser l'organisation de ce réseau poreux.

La porosité des préformes a été mesurée par différentes techniques : pycnométrie hélium, porosimétrie à l'eau (méthode d'Archimède) et porosimétrie par intrusion de mercure (détails de chaque méthode en Annexe 3). La porosité ouverte initiale est de l'ordre de $32 \pm 2\%$ vol., valeur confirmée par estimation de la porosité grâce à la reconstruction 3D des réseaux fibreux et poreux à partir d'images obtenues par micro-tomographie X (résolution d'environ $6-7\mu\text{m}$ permet d'atteindre l'échelle des fils de fibres, Figure 33).

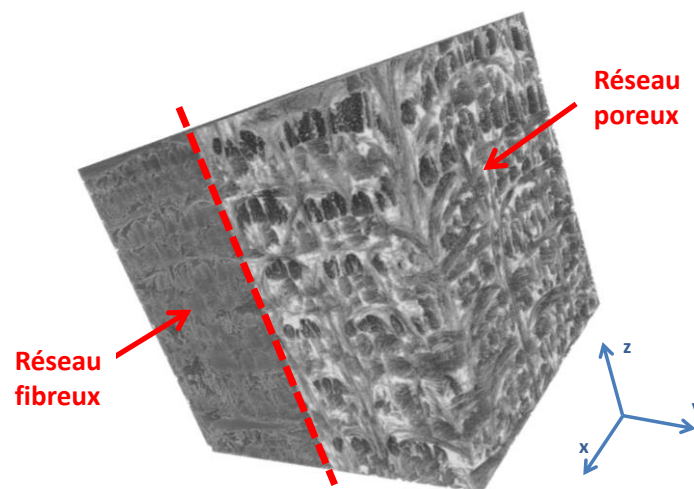


Figure 33 : Représentation 3D du réseau fibreux et du réseau poreux à partir d'images obtenues par micro-tomographie X sur les préformes C_i/C fournies par Safran Ceramics (résolution $7\mu\text{m}$, appareil X-ray microCT – GE V/TOME/X S).

La porosimétrie par intrusion de mercure permet d'avoir accès à la distribution des tailles d'entrée des pores (porosité ouverte et accessible par le mercure selon un modèle théorique de pores cylindriques). Dans le cas des préformes utilisées, le diamètre moyen d'entrée des pores est d'environ $42 \pm 1\mu\text{m}$. La population de porosité majoritaire est située entre les fils de fibres avec un diamètre entre 2 et $200\mu\text{m}$ (très peu ou pas de porosités intra-fils sont révélées). Le diamètre moyen est une donnée essentielle pour sélectionner la granulométrie maximale des poudres à introduire. En effet, les poudres devront théoriquement avoir un diamètre inférieur à $42\mu\text{m}$ pour pouvoir infiltrer un maximum de pores. Une granulométrie de l'ordre du micromètre sera généralement recherchée, pour faciliter le comblement dans un réseau poreux de géométrie 3D complexe.

Deux directions d'interconnexion des pores sont observées sur les tomographies : l'une parallèle aux strates de fibres (plan xy) et l'autre, parallèle à la direction d'aiguilletage (plans zx et zy) (Figure 33). La tortuosité est un facteur adimensionnel qui permet de rendre compte de l'état plus ou moins tortueux des directions d'interconnexion entre les pores. Son calcul (Équation 19) tient compte de la longueur du chemin moyen qui traverse le milieu poreux par les porosités L' , par rapport à la longueur d'un chemin rectiligne L (épaisseur du matériau considéré) :

$$\mathbf{T} = \frac{L'}{L}$$

Équation 19

La tortuosité est estimée grâce au module « Centroid path tortuosity » du logiciel Avizo utilisé pour l'exploitation des tomographies X. Ce module détermine la longueur du chemin tortueux à travers les pores, en tenant compte du déplacement du centre de gravité moyen évalué sur chaque image. Les résultats sont les suivants :

- selon les plans zx et zy, parallèles à l'axe d'aiguilletage : $2,41 \pm 0,02$
- selon le plan xy, parallèle aux strates de fibres : $1,96 \pm 0,02$

Lorsque la valeur de tortuosité est égale à 1, elle correspond à la porosité d'un tube droit. Plus cette valeur augmente, plus l'interconnexion entre les pores est complexe. Dans le cas de la texture fibreuse utilisée, les valeurs selon les différents plans sont proches et n'indiquent pas de chemin préférentiel pour l'imprégnation (par les poudres ou le métal fondu) dans l'espace inter-strates ou perpendiculaire aux strates de fibres.

Après l'étape de comblement partiel de la porosité par les poudres, l'espace résiduel sera rempli lors de l'infiltration d'un métal liquide par RMI (Reactive Melt Infiltration). Le métal fondu pourra réagir avec le carbone de la préforme pré-densifiée, ainsi qu'avec les poudres de pré-comblement. La couche de PyC matriciel sert de couche protectrice vis-à-vis de l'attaque du métal sur les fibres. Il faudra donc évaluer l'épaisseur de pyrocarbone consommée lors des différentes étapes du procédé, afin de vérifier que les fibres de carbone ne soient pas atteintes, ni dégradées par le métal.

III.2. Matériaux précurseurs de la matrice UHTC

III.2.a. Sélection des précurseurs

Le bilan bibliographique a conduit à sélectionner la famille des céramiques ultra-haute-température (UHTC) comme composés à fort potentiel pour la protection de substrats carbonés à des températures de service supérieures à 2000°C. Parmi toutes les compositions déjà évaluées dans la littérature, la composition 80%vol. ZrB_2 + 20%vol. SiC a été choisie comme référence pour ces travaux. En température et sous environnement oxydant et corrosif, cette composition possède une bonne compatibilité chimique et thermomécanique avec les préformes C_f/C et assure ainsi la protection contre l'oxydation/corrosion. Les constituants de la matrice finale appartiennent au système (B;C;Si;Zr) après élaboration, et évoluent dans le système (B;C;O;Si;Zr) lors des sollicitations sous atmosphère oxydante et corrosive à haute température.

Pour introduire ces phases au sein des pores d'une préforme fibreuse, une élaboration faisant appel à deux procédés successifs en phase liquide a été choisie sur des critères de facilité et de rapidité de mise en œuvre pour la fabrication de pièces de formes complexes :

- **(i)** pré-comblement de la porosité par imprégnation de poudres ;
- **(ii)** densification finale par infiltration réactive d'un métal fondu.

Pour atteindre les compositions visées et surtout des taux de densification élevés, il faut tenir compte de la réactivité des précurseurs à introduire. Ces précurseurs doivent former des composés stables chimiquement et thermomécaniquement les uns par rapport aux autres dans le système (B;C;Si;Zr). Les composés introduits et formés doivent également être stables vis-à-vis des fibres de carbone. En effet, il faudra s'assurer tout au long de l'élaboration que le renfort fibreux ne soit pas endommagé

par des réactions chimiques. La modulation des proportions initiales des différents précurseurs permettra d'ajuster la composition chimique de la matrice.

Une approche thermodynamique, via des calculs d'équilibres thermodynamiques, a permis d'identifier plusieurs précurseurs. Pour ce faire, les logiciels COACH (COmputer Aids CHEmistry) et GEMINI2 (Gibbs Energy Minimizer) ont été utilisés [THERMODATA]. Le logiciel COACH est une base de données qui regroupe les propriétés thermochimiques des éléments et des composés, comme : l'état de référence, la chaleur spécifique, l'enthalpie, l'entropie ou l'enthalpie libre. Les propriétés des constituants initiaux sélectionnés dans le système chimique visé, (B;C;Si;Zr), sont compilées par le logiciel COACH et exportées dans le logiciel GEMINI2. GEMINI2 utilise le principe de minimisation de l'énergie totale de Gibbs pour des conditions de pression ou de volume constant. Ce logiciel permet de réaliser des calculs à l'équilibre à partir de systèmes chimiques complexes. Il tient compte des phases gazeuses, des composés condensés et des solutions. Le minimum d'énergie est calculé en respectant le bilan de matière sans qu'aucun des composés ne se retrouvent en quantité négative. Les paramètres d'entrée pour les calculs sont : le nombre de moles de phases initiales, la température et la pression. Les résultats peuvent être itérés pour plusieurs températures. Le logiciel tient compte uniquement de l'état d'équilibre à la température donnée. La composition finale du système est donnée, ainsi que l'état dans lequel se trouvent les composés, les activités des différents éléments et l'énergie de Gibbs de la réaction.

Seuls les composés intermétalliques définis du diagramme Si-Zr sont répertoriés dans la base de données. Les calculs préliminaires ont été effectués pour des compositions spécifiques sous la forme d'un mélange de Si et de Zr, avec des proportions appropriées. Une liste non exhaustive de précurseurs disponibles est présentée dans le Tableau 5. Quel que soit le mélange initial des constituants, et lorsque tous les éléments du système (B;C;Si;Zr) sont introduits, les composés ZrB_2 et SiC sont formés. Ils sont identifiés comme les composés les plus stables thermodynamiquement.

Tableau 5 : Liste non exhaustive de précurseurs permettant entre autre l'obtention des composés ZrB_2 et SiC.

1 ^{ère} étape – comblement par les poudres	2 ^{ème} étape – infiltration d'un métal fondu
ZrB ₂	Si
ZrC	Zr
SiC	
SiB ₆	
SiB ₄	
C	
B ₄ C	

III.2.b. Matériaux pulvérulents

III.2.b.i. Présentation générale

Une partie des précurseurs de la matrice céramique sont introduits sous forme pulvérulente et servent de charges lors de l'étape de comblement par imprégnation de poudre au sein des préformes C_f/C. Le choix de ces poudres doit permettre après l'étape de RMI d'obtenir une matrice principalement constituée des phases ZrB_2 et SiC. Les poudres sélectionnées sont répertoriées dans le Tableau 6 et permettent d'envisager la variation des proportions de chacun des éléments constitutifs

de la matrice. Ces charges peuvent être classées selon deux catégories en fonction de la réactivité recherchée pour la suite du procédé d'élaboration :

- charge inerte : ZrB_2 ;
- charge réactive : C, B_4C , Si, SiB_6 .

Ces poudres ont été choisies principalement en fonction de leur disponibilité d'approvisionnement dans le commerce (en prévision d'une utilisation industrielle).

Tableau 6 : Caractéristiques des matériaux pulvérulents utilisés pour l'imprégnation de poudre (données fournisseur).

Matériau	Type de charge	Fournisseur	Référence	d_{50} en μm	Pureté	Masse volumique en g/cm^3
ZrB_2	Inerte	HC Starck	Grade B	< 45	99,9	6,1
C	Réactive	Lehmann&Voss	Luvomaxx N-991	1,3	99,9	1,88
B_4C	Réactive	HC Starck	Grade HD15	0,8	99,9	2,51
SiB_6	Réactive	Neyco	-325 mesh	< 45	99,5	2,43
Si	Réactive	Sigma Aldrich	-325 mesh	< 45	99,5	2,33

III.2.b.ii. Préparation avant utilisation

Avant l'introduction des poudres dans les pores des préformes fibreuses, une distribution granulométrique homogène des poudres est requise. Une population de particules de taille unique est préférable pour obtenir des surfaces spécifiques homogènes, ce qui semble faciliter la stabilisation stérique de suspensions. Une valeur de diamètre médian (d_{50}) d'environ $1\mu m$ a été choisie en fonction de la taille moyenne d'entrée des pores de la préforme. Une taille de particules faible permet une meilleure accessibilité aux pores de taille réduite.

Les particules de SiB_6 sont broyées par lots de 10g dans un broyeur planétaire par l'intermédiaire d'un bol et de billes ($\varnothing=3mm$) en zircone yttrée (Fritsch Pulverisette 7 Premium line). L'utilisation de bols et billes en zircone permet de s'affranchir de pollutions externes au système (B;C;O;Si;Zr). Le broyage est réalisé en voie humide avec de l'éthanol. Le contrôle de la température est réalisé par l'intermédiaire de temps de pause entre les cycles de broyage permettant de limiter l'élévation de température. 3 cycles de 1 minute de broyage à 1050rpm (rotations par minute) ont été réalisés avec un temps de pause de 30 minutes entre chaque cycle. La valeur de d_{50} obtenue est de l'ordre de $1\mu m$ pour une distribution granulométrique homogène et centrée autour d'une seule population de particules.

Les particules de ZrB_2 et de Si sont broyées individuellement par lots de 80g à l'aide d'un attriteur (MiniPur – NETZSCH). Le protocole de broyage du Si est issu des travaux de thèse de B. Taillet [TAILLET, 2014]. Le protocole de broyage de ZrB_2 est issu d'une optimisation réalisée au cours de la thèse. Cette technique permet de contrôler la température lors du broyage. Le liquide vecteur utilisé est un mélange d'isopropanol et d'éthanol (2:1) dont la viscosité permet de maintenir une bonne dispersion des particules en circulation. Le liquide et les particules sont injectés dans l'attriteur grâce à une pompe péristaltique. Les billes de broyage sont en zircone yttrée et ont un diamètre de $300\mu m$. Le bol et les pales internes sont recouvertes d'un revêtement polymérique qui limite la pollution des particules broyées. La vitesse de rotation des pales est fixée à environ 2000rpm. L'attriteur dispose d'un

mélangeur permettant d'extraire des échantillons de particules pour effectuer les contrôles de la granulométrie en cours de broyage. Lorsque la distribution est homogène (une seule population) et la valeur de d_{50} de l'ordre de $1\mu\text{m}$, le broyage est stoppé.

Dans tous les cas, une étape de séchage des poudres est nécessaire jusqu'à évaporation complète du solvant (étuve à 80°C ou évaporation naturelle sous sorbonne).

Les observations morphologiques réalisées au MEB permettent de comparer la forme et la taille des particules avant et après broyage. La poudre de ZrB_2 avant attrition présentée sur la Figure 34-a est constituée de grains grossiers de plusieurs micromètres et de grains submicroniques. La distribution est hétérogène et la forme des particules est variable avec particules granulaires et également des particules sous la forme de plaquettes et d'aiguilles. Après attrition, les particules ont une forme granulaire homogène de taille submicronique (Figure 34-b). Des grains de taille micronique subsistent minoritairement.

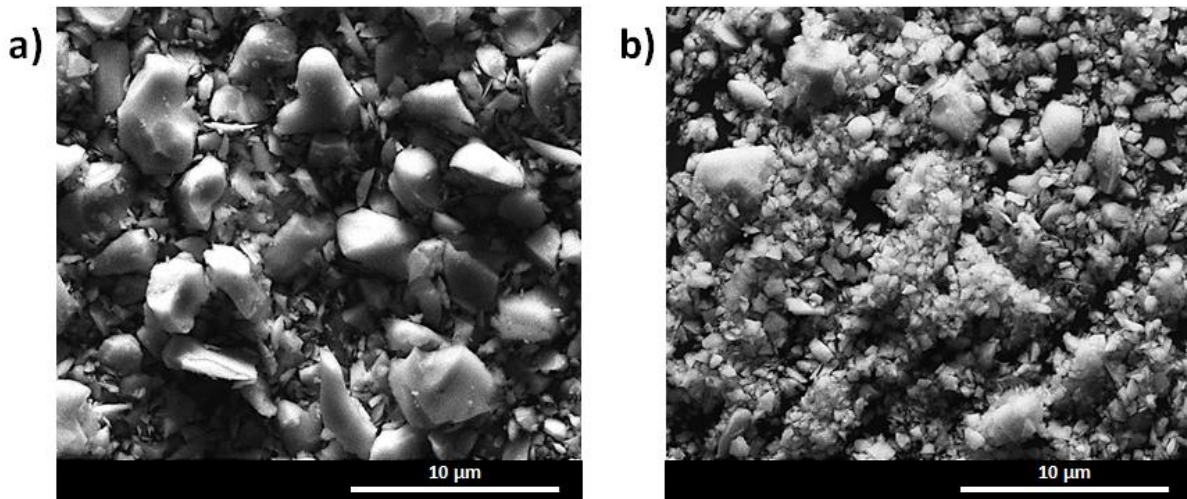


Figure 34 : Clichés MEB en électrons secondaires de particules de ZrB_2 : a) commerciales ($d_{50} \approx 7,1\mu\text{m}$) et b) après attrition, ($d_{50} \approx 0,8\mu\text{m}$).

III.2.b.iii. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique des particules est obtenue grâce aux mesures réalisées à l'aide d'un granulomètre utilisant le principe de diffraction laser (Granulomètre Analysette 22 NanoTec plus, FRITSCH). Cette technique permet d'obtenir la répartition de la taille des particules de manière quantitative et permet de vérifier l'homogénéité de la poudre. L'appareil couvre une large gamme de tailles grâce aux lasers vert ($\lambda = 532\text{nm}$) et rouge ($\lambda = 850\text{nm}$) [FRITSCH] : plage de mesure allant de $0,01$ à $2000\mu\text{m}$. Cette technique permet l'obtention rapide des diamètres caractéristiques d_{10} , d_{50} et d_{90} . Selon la taille des poudres mesurées, deux théories de calcul permettent d'assurer un résultat fiable :

- théorie de Fraunhofer : adaptée aux particules de dimension micrométrique à submicronique. Les propriétés optiques des poudres ou du solvant ne sont pas nécessaires pour le calcul. Cette approximation de la théorie de Mie est suffisante et reproductible pour des particules ayant un $d_{50} > 432\text{nm}$.
- théorie de Mie : cette théorie prend en compte les propriétés optiques des matériaux analysés mais également du solvant utilisé pour guider les particules (indice de réfraction et coefficient

d'absorption). En effet, la diffraction des ondes électromagnétiques est prise en compte pour la résolution des équations de Maxwell en considérant des particules sphériques. Cette théorie est adaptée à des particules de taille très réduite, de l'ordre de la longueur d'onde du laser vert ($\lambda = 432\text{nm}$).

La mesure est réalisée sur une suspension très diluée (milieu fortement dispersé). La mise en circulation et l'agitation des particules à travers la cellule d'analyse optique permet de limiter la dispersion des mesures. De plus, plusieurs séries de mesures sont réalisées afin d'obtenir une valeur moyenne reproductible. Il faut pour cela s'assurer qu'aucun agglomérat ou pollution (notamment bulles d'air) ne circule dans l'appareil. La dispersion par ultrasons permet de s'affranchir des agglomérats au moins le temps de la mesure. Néanmoins, la mesure par granulométrie laser ne tient pas compte de la géométrie complexe que peuvent avoir les particules broyées. Le diamètre calculé est relié au diamètre d'une sphère de volume équivalent à celui de la particule qui a diffracté le rayon laser. Il est donc nécessaire d'observer les particules au microscope afin de déterminer la morphologie des poudres. Après broyage les particules utilisées ont des formes granulaires et non pas aciculaires. L'efficacité du broyage est vérifiée lorsque la valeur du diamètre médian (d_{50}) des particules diminue et permet d'obtenir une distribution homogène des particules sous la forme d'une seule population. Par exemple, l'attrition des particules de ZrB_2 permet bien d'homogénéiser la distribution des particules avec un diamètre médian de l'ordre de $1\mu\text{m}$ (Figure 35). Une étape de tamisage permet d'éliminer les particules de diamètre supérieur à $10\mu\text{m}$.

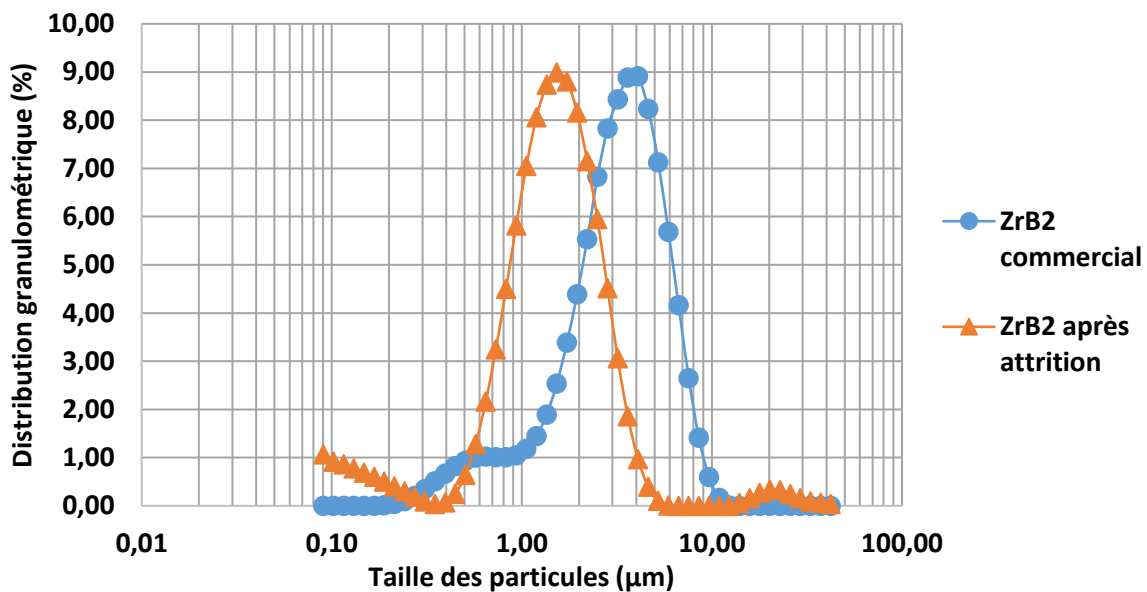


Figure 35 : Distribution granulométrique d'une poudre de ZrB_2 commerciale ($d_{50} \approx 3,3\mu\text{m}$) et après attrition ($d_{50} \approx 1,3\mu\text{m}$).

III.2.c. Métaux et alliages

La seule étape de comblement par les poudres ne permet pas un apport de matière suffisant pour assurer la densification puisque le taux de comblement des pores reste généralement inférieur à 50 %vol., et dans certains cas, ne conduit pas à la composition chimique visée pour la matrice. L'apport d'éléments chimiques par infiltration réactive d'un métal fondu a été choisi comme étape de densification finale. Les compositions métalliques choisies se trouvent dans le système binaire Si-Zr (Figure 16). Théoriquement, les phases formées après RMI appartiennent au système (B;C;Si;Zr) et le

choix des combinaisons poudre(s)-métal permet de moduler la composition chimique finale de la matrice.

Dans un premier temps, les contraintes d'ordre matériel ont limité la température d'élaboration à 1500°C, puis la mise en place d'un second four a permis d'augmenter la température d'élaboration maximale à 2000°C. Les composés choisis sont regroupés dans le Tableau 7. Les métaux choisis ont des températures de fusion/décomposition s'échelonnant de 1415 à 1850°C. Différentes proportions de silicium et de zirconium peuvent être apportées.

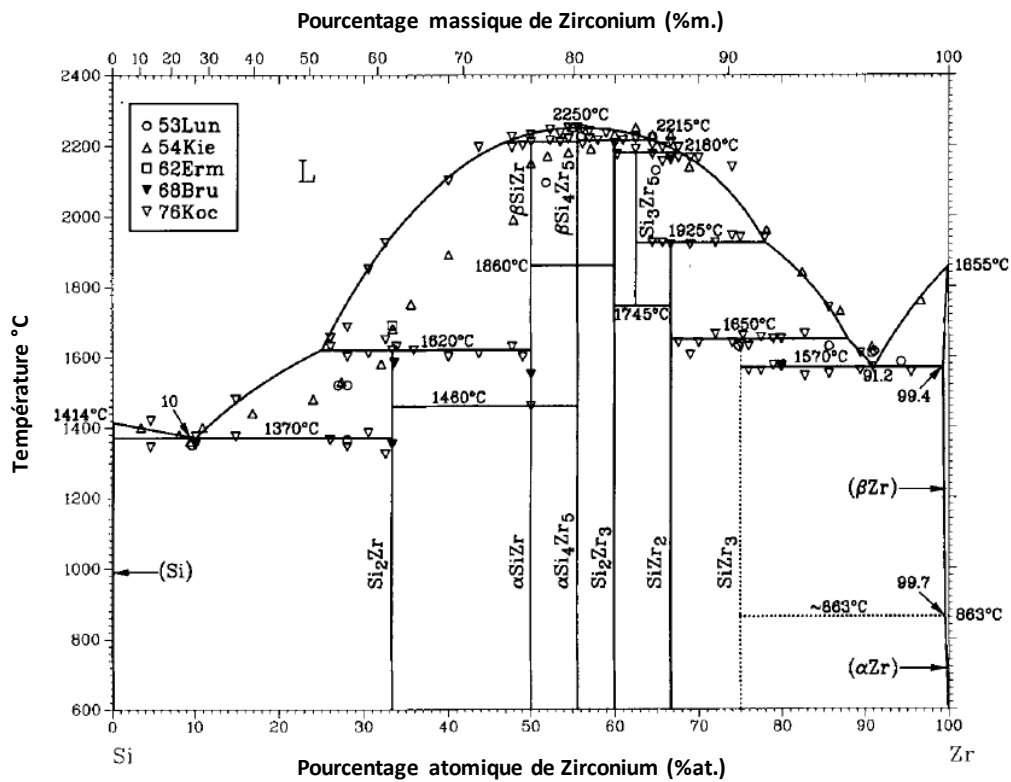


Figure 36 : Diagramme de phase binaire Si-Zr [OKAMOTO, 1990].

Tableau 7 : Caractéristiques des composés métalliques utilisés pour la RMI (données fournisseur).

Matériau	Fournisseur	Forme	Pureté	Température de fusion ou décomposition en °C	Masse volumique en g/cm ³
Si	Sigma Aldrich	Poudre	99,5%	T _f 1415	2,33
ZrSi ₂	HC Starck	Poudre	99,5%	T _d 1620	4,88
Zr _{0,912} Si _{0,088}	Neyco	Granulés	99,95%	T _d 1570	6,20
Zr	Neyco	Granulés	99,95%	T _f 1850	6,52

IV. Élaboration de composites C_f/C -UHTC à partir de procédés en phase liquide

Dans le Chapitre I, la description des méthodes de mise œuvre des céramiques ultra-haute-température fait état de techniques souvent complexes. Les procédés en voie liquide présentent de nombreux avantages qui permettent à la fois de faciliter la mise en œuvre, tout en réduisant le temps d'élaboration. Le procédé d'élaboration global se divise en deux étapes et vise à augmenter successivement le taux de densification des composites : **(i)** comblement par imprégnation de poudres et **(ii)** densification finale par infiltration réactive d'un métal fondu. Dans cette partie, chaque étape est détaillée, ainsi que l'optimisation des paramètres des procédés. Cette optimisation se fait au regard des caractérisations physico-chimiques des matériaux de matrice en cours d'élaboration.

IV.1. Étape de comblement par les poudres

Cette première étape permet de combler une partie de la porosité initiale des préformes par l'apport de matière sous forme pulvérulente. La réussite de l'imprégnation par les poudres, et donc du bon comblement des pores, repose principalement sur la stabilité des suspensions de poudres mises en œuvre. Le paragraphe suivant permet d'appréhender l'influence de différents paramètres sur la stabilité des suspensions et les techniques permettant d'évaluer la stabilité. Ensuite, le procédé d'imprégnation par aspiration de poudres submicroniques sera décrit.

IV.1.a. Préparation et stabilisation de suspensions de poudres

L'introduction de poudres dans les pores de préformes fibreuses dépend principalement de la stabilité des suspensions (comme expliqué dans le Chapitre I mais également dans l'Annexe 1 qui détaille les différents principes de stabilisation). La stabilité dépend de la nature du solvant, de la taille et de la nature des particules, du pH, de la présence de dispersant, ou encore du chargement volumique en particules. Ces paramètres ont entre autre un rôle primordial sur la viscosité de la suspension. Dans le cas de l'imprégnation de préformes fibreuses, cette viscosité doit être la plus faible possible (valeur recherchée inférieure à 40mPa.s) pour combler de manière homogène l'ensemble du réseau poreux.

Dans le cas d'une imprégnation par plusieurs matériaux sous forme pulvérulente, il a été décidé de stabiliser individuellement chaque suspension car il a pu être constaté que la mise en suspension de poudres de natures différentes simultanément ne conduit pas à un état suffisamment stable [GRIESSER, 2012]. Il faudra néanmoins garantir la possibilité de mélanger ces suspensions en choisissant des conditions de stabilisation proches (notamment pH, quantité de dispersant et solvant). Les suspensions devront présenter un état stable pendant au moins deux heures, qui est la durée choisie pour l'imprégnation.

IV.1.a.i. Protocole de mise en suspension

Dans cette partie, les différents constituants des suspensions sont présentés en précisant les raisons de leur choix : solvant, dispersant et acide/base.

Les solvants :

Il a été choisi de comparer l'eau et l'éthanol comme solvant afin d'améliorer la stabilisation des suspensions [BARRIE, 2004 ; LEE, 2007 ; GRIESSER, 2012 ; ZHANG, 2012 ; HE, 2014]. Le procédé aqueux reste peu cher et plus écologique que l'utilisation d'alcool. Après séchage, l'empilement des poudres peut être influencé par la tension de surface liquide-solide du solvant. L'augmentation de celle-ci favorise le rapprochement des particules. L'éthanol a l'avantage d'avoir une tension de surface plus faible limitant la création de pores fermés dans les agrégats (tension de surface de l'eau 72,75mN/m à 20°C et tension de surface de l'éthanol 22mN/m à 20°C [BARICK, 2014]). De plus, selon les matériaux utilisés, le risque d'oxydation de la surface des poudres peut être réduit en utilisant l'éthanol plutôt que l'eau [ZHANG, 2012].

L'introduction d'eau dans les milieux non-aqueux peut être responsable d'une meilleure stabilisation [MEADUS, 1969]. Un mélange d'eau et d'éthanol semble être un bon compromis entre les constantes diélectriques des milieux et les tensions de surfaces dans le but d'améliorer la stabilité des suspensions [CHEN, 2008]. La Figure 37 présente l'effet de la proportion d'éthanol dans un mélange eau/éthanol sur la viscosité apparente ; il existe une proportion optimale (entre 30 et 60%vol. d'éthanol) pour laquelle la viscosité atteint un minimum. La présence de ces deux solvants peut permettre d'assurer une bonne dissolution des dispersants polymériques. Il s'agira néanmoins de vérifier la compatibilité des solvants avec la nature des poudres et les modes de dispersion choisis.

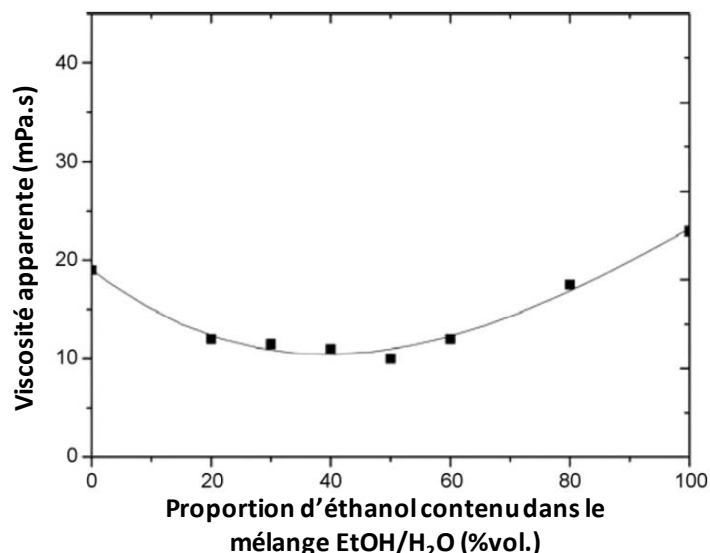


Figure 37 : Effet de la proportion d'éthanol dans un mélange EtOH/H₂O sur la viscosité apparente de suspensions de SiC. Condition de cisaillement constant à 350s⁻¹, suspensions chargées à 20%vol. avec 5% m. de PEG [CHEN, 2008].

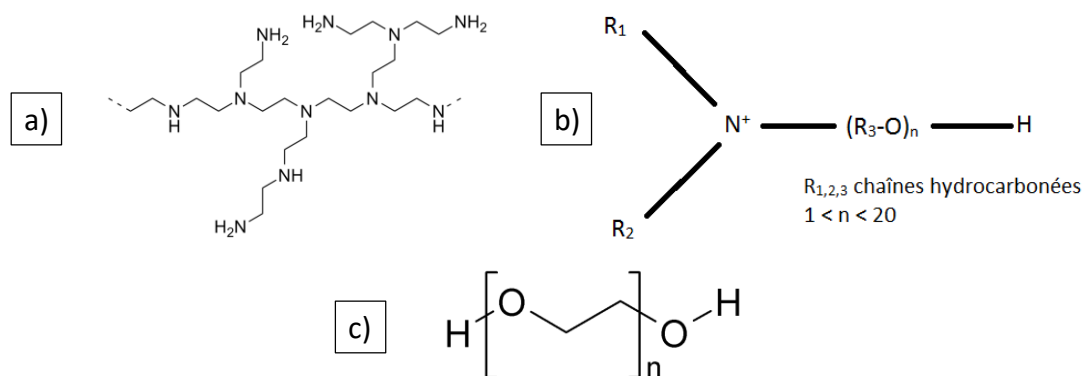
Les dispersants :

Dans la littérature, il est possible de trouver de nombreux exemples de dispersants ayant été utilisés pour des suspensions aqueuses ou à base d'éthanol de B₄C, ZrO₂, ZrB₂, C, SiC ou ZrSiO₄. Une liste de dispersants est présentée au Tableau 8 en fonction du solvant ainsi que les références des articles dans lesquels ils sont cités.

Tableau 8 : Liste de dispersants ayant été utilisés pour préparer des suspensions de matériaux pulvérulents (B₄C, C, ZrO₂, ZrSiO₄, SiC, ou ZrB₂) en fonction du solvant utilisé : eau ou éthanol.

Dispersant	Eau	Éthanol	Matériaux
Polymère d'acide acrylique (Acrylic Acid Polymer, PAA)	[HE, 2013], [HE, 2014], [LU, 2011], [PETTERSSON, 2000]	-	ZrB ₂ ; SiC ; Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂ ; 3Y-ZrO ₂
Acide polyméthacrylique (Polymethacrylic acid, PMAA)	[PETTERSSON, 2000]	-	Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂ ; 3Y-ZrO ₂
Polyacrylate d'ammonium (NH ₄ PAA)	[BARICK, 2014], [SUAREZ, 2015], [MEDRI, 2010], [LU, 2011]	[BARICK, 2014]	ZrB ₂ ; SiC ; ZrSiO ₄
Polycarboxylate d'ammonium (APC)	[BARICK, 2014]	[BARICK, 2014]	SiC
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)	[EISERMANN, 2014]	-	C
DisperBYK 181	[GRIESSER, 2012]		C
Polyéthylène imine (PEI)	[GRIESSER, 2012]	[ZHANG, 2012]	SiC ; ZrB ₂
Polyéthylène glycol (PEG)	[CHEN, 2008]	[CHEN, 2008]	B ₄ C ; C ; SiC

Trois dispersants, solubles dans l'eau et l'éthanol, ont été particulièrement utilisés dans le cadre de cette thèse. Il s'agit du polyéthylène imine (PEI), du DisperBYK 181 [BYKChemie] et du polyéthylène glycol (PEG) (Figure 38).


Figure 38 : Formules développées a) du polyéthylène imine ramifié, b) du polymère constituant le DisperBYK181 et c) du polyéthylène glycol.

Le PEI est utilisé pour augmenter la répulsion stérique grâce à sa structure ramifiée et ses longues chaînes polymériques [ZHANG, 2012]. La présence de groupe NH₂⁺ permet également d'augmenter la répulsion électrostatique. Du fait de sa haute densité en charge positive, il peut s'adsorber solidement sur des substrats chargés négativement [HE, 2013]. Il peut être utilisé lors de la dispersion de poudres dans l'eau [LEE, 2007 ; HE, 2013 ; BARICK, 2014] mais également dans l'éthanol [ZHANG, 2012 ; BARICK, 2014].

Le PEG est aussi utilisé afin d'accentuer la répulsion stérique [CHEN, 2008]. Les chaînes sont chargées négativement. À pH acide, les réactions de protonation sur les différentes particules permettent au

PEG de s'adsorber plus facilement. À pH basique, les charges en surface des particules deviennent de plus en plus négatives et permettent d'augmenter la force de répulsion électrostatique avec le PEG.

Le DisperBYK 181 est constitué d'un sel d'alkyloammonium d'un polymère fonctionnel dispersé dans un solvant à base d'éthers de glycol hydrophiles [BYKChemie]. Cette molécule permet de jouer le rôle de dispersant par adsorption d'un polymère fonctionnel en surface des particules afin d'augmenter la répulsion stérique [GRIESSER, 2012]. Il a également un rôle de mouillant puisqu'il rend la surface des particules hydrophiles.

Ces trois dispersants sont solubles dans l'eau et l'éthanol. Par exemple, le polyéthylène glycol est plus soluble dans l'eau que l'éthanol. Un mélange eau/éthanol peut améliorer la dissolution et l'homogénéisation du dispersant selon le matériau à mettre en suspension [CHEN, 2008]. Il est parfois nécessaire d'ajuster le pH des suspensions afin d'augmenter les effets de répulsion notamment en augmentant l'intensité des forces ioniques. Des acides ou bases sont donc nécessaires et sont présentés dans le paragraphe suivant.

Acide/base pour l'ajustement du pH :

Le pH influe directement sur la nature des charges en surface des particules et donc sur le potentiel zêta. Des réactions entre particules et acide/base peuvent modifier les charges de surface. Afin de stabiliser les suspensions en milieu aqueux, avec l'utilisation ou non d'un dispersant, il est nécessaire d'ajuster la valeur du pH à une valeur éloignée du pH où se trouve le point isoélectrique (potentiel zêta nul = agglomération-floculation des particules). Le but est d'ajouter une quantité nécessaire et suffisante d'ions pour stabiliser la suspension grâce à la double couche électronique sans pour autant augmenter l'attraction de Van der Waals. Différents acides et bases ont déjà été utilisés dans la littérature, dont plusieurs exemples sont présentés dans le Tableau 9 en fonction des matériaux à disperser. Au vu des données de la littérature, l'acide nitrique et l'ammoniaque ont été respectivement choisis comme acide et base afin d'ajuster le pH de suspensions de ZrB₂ et C.

Tableau 9 : Acides et bases déjà utilisés pour ajuster le pH de suspensions de : Al₂O₃ ; B₄C ; C ; SiC ; SiO₂ ; TiO₂ et ZrB₂.

	Caractère acido-basique	Matériau	Référence
Acide chlorhydrique, HCl	Acide	Al ₂ O ₃ ; B ₄ C ; C ; SiC ; SiO ₂ ; TiO ₂ ; ZrB ₂	[HE, 2013], [HE, 2014], [BARICK, 2014], [WIDEGREN, 2000], [CHEN, 2008], [LEE, 2007], [SUN, 2001]
Acide acétique, CH ₃ COOH	Acide	Al ₂ O ₃ ; SiC ; TiO ₂ ; ZrB ₂	[WIDEGREN, 2000], [ZHANG, 2012]
Acide nitrique, HNO ₃	Acide	SiC ; SiO ₂	[SUN, 2001]
Hydroxyde de sodium, NaOH	Base	B ₄ C ; C ; SiC ; SiO ₂ ; ZrB ₂	[BARICK, 2014], [SUN, 2001], [CHEN, 2008], [LEE, 2007]
L'ammoniaque, NH ₄ OH	Base	SiC ; ZrB ₂	[HE, 2013], [HE, 2014]
Hydroxyde de tétraméthylammonium, TMAH ou N(CH ₃) ₄ OH	Base	Si ; SiC ; SiO ₂ ; ZrB ₂	[GRIESSER, 2012], [ZHANG, 2012], [TAILLET, 2014]

Protocole expérimental :

La quantité de dispersant est calculée en fonction de la masse de poudre sèche à introduire (pour des particules de même nature chimique, la surface spécifique est considérée constante au vu de la distribution granulométrique obtenue après broyage, $d_{50} \approx 1 \mu\text{m}$). Le taux de chargement en poudre des suspensions est fixé et peut être modulé en fonction des résultats de la caractérisation. La quantité de solvant est ajustée en tenant compte du volume de dispersant à introduire. Le dispersant est alors dissout dans le solvant pendant au moins 30 minutes sous agitation magnétique. Les poudres sont ensuite lentement ajoutées au mélange solvant/dispersant. Après agitation magnétique pendant 10 minutes, la suspension est placée aux ultrasons en mode pulsé (3s On, 2s Off). Cette étape de sonification se réalise dans un bain marie froid afin de limiter l'évaporation du solvant. Les ultrasons permettent : d'homogénéiser le mélange, d'optimiser l'adsorption des molécules de dispersant sur les particules, et de casser les éventuels agglomérats de poudres qui auraient pu se former.

Dans les paragraphes suivants, les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les suspensions sont détaillées. Elles ont permis de déterminer les meilleures conditions de stabilisation, correspondant à un minimum de viscosité, une dispersion des particules homogène sans agglomération, une valeur absolue de potentiel zêta la plus élevée possible, et un temps de sédimentation supérieur à 2 heures.

IV.1.a.ii. Mesure du potentiel zêta

La notion de potentiel zêta est détaillée en Annexe 1 Annexe 3. Il s'agit de la seule valeur mesurable permettant d'évaluer la force de répulsion créée par les charges présentes en surface des particules. Il correspond à la différence de potentiel électrique entre le milieu dispersif et la double couche électrique rigide à la surface des particules. Ce plan délimite la couche électrique dite rigide (fixe à la particule) et la couche électrique dite diffuse dans le milieu dispersif. Globalement, la valeur du potentiel zêta est dépendante de la force ionique (déduite de la mesure de conductivité et de la mobilité dynamique, tous deux dépendant des charges de surface des particules) et du pH (directement contrôlé par une sonde pH-métrique). Une suspension est considérée comme stable lorsque la valeur absolue du potentiel zêta est supérieure à 25mV [GREENWOOD, 2000].

L'appareil disponible au laboratoire est un zétamètre ZetaProbe Analyzer de marque Colloidal Dynamics. Le principe de la mesure se base sur la technologie d'électro-acoustique, aussi appelée acoustophométrie. Les particules sont soumises à un champ électrique alternatif à haute fréquence ($\approx 1\text{MHz}$). Les particules sont mises en mouvement sous l'influence de ce champ s'il existe une différence de densité suffisante entre les phases solide et liquide : principe de l'électrophorèse. Ce mouvement oscillatoire crée une onde acoustique de même fréquence que le champ électrique. L'amplitude du signal sonore est appelée amplitude sonore électrocinétique (ESA – Electrokinetic Sonic Amplitude ; en $\text{mPa} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) qui est directement reliée aux charges de surface des particules et donc au potentiel zêta. La mesure de ce signal est réalisée par un transducteur piézoélectrique. Le calcul du potentiel zêta s'appuie sur la théorie développée par O'Brien sur des particules sphériques [O'BRIEN, 1988 ; O'BRIEN, 1995 ; ROWLANDS, 1995] dont l'Équation 20 correspond à une formule simplifiée.

$$\zeta = \frac{ESA \eta}{\varepsilon \Phi \Delta\rho C} G(\alpha)^{-1} \quad \text{Équation 20}$$

Où ζ est le potentiel zêta en V, ESA – Electrokinetic Sonic Amplitude en $\text{mPa.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$, η et ε respectivement la viscosité et la constante diélectrique du solvant, Φ la fraction volumique de solide, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les particules et le liquide en kg.m^{-3} , C la vitesse du son dans la suspension environ 1490m.s^{-1} , et enfin $G(\alpha)^{-1}$ un terme correctif relatif à l'atténuation visqueuse des ultrasons.

Lors de la mise au point des suspensions, la variation du potentiel zêta peut être mesurée en fonction :

- de la température ;
- du pH ;
- de la nature et la quantité du dispersant utilisé ;
- de la concentration en poudre ;
- de la taille et la nature des particules.

Une mesure rapide et fiable peut être faite de manière ponctuelle sur des suspensions diluées ou chargées jusqu'à environ 60%vol. (viscosité maximale de 10 000 mPa.s). Cette technique est plus adaptée que les techniques basées sur la diffraction de la lumière puisque les propriétés optiques des suspensions trop chargées ne permettent pas de mesurer la vitesse des particules (uniquement possible pour des suspensions diluées). Des mesures sont réalisées ponctuellement après stabilisation pour ne pas modifier les conditions de stabilisation. Des mesures répétées peuvent également être faites en fonction du temps, afin de suivre le vieillissement de la suspension. Ces mesures permettent *in fine* de déterminer les conditions optimales de stabilisation.

IV.1.a.iii. Test de sédimentation

Le test de sédimentation permet de valider le temps de stabilité des suspensions avant utilisation pour l'imprégnation. La suspension stabilisée est introduite dans un tube à essai et est laissée au repos, sans agitation, ni modification des conditions de dispersion (le tube peut être fermé hermétiquement afin de limiter l'évaporation du liquide). Le vieillissement, c'est-à-dire l'évolution de la stabilité, est observé en fonction du temps selon différentes modifications, par exemple : démixtion, front de sédimentation, ou variation de concentration en particules (gradient d'opacité). Ce test sert initialement à évaluer la vitesse de sédimentation V (en m.s^{-1}). La loi de Stokes (Équation 21) permet de la calculer en tenant compte de la gravité g en m/s^2 , du diamètre D en m et de la masse volumique ρ en kg.m^{-3} de particules sphériques, ainsi que la masse volumique ρ_0 en kg.m^{-3} et la viscosité dynamique η_0 en Pa.s du liquide.

$$V = \frac{D^2(\rho - \rho_0) g}{18 \eta_0} \quad \text{Équation 21}$$

Dans le cas de ces travaux de thèse, l'observation des suspensions est réalisée toutes les 30 minutes jusqu'à 2 heures de repos (temps minimum pour une utilisation dans un procédé d'imprégnation de poudre). Puis les suspensions sont observées à 24h, 48h et 72h selon le besoin. Il s'agit de déterminer qualitativement et simplement l'évolution du degré de stabilité à partir de la variation de hauteur du front de sédimentation pour différentes conditions de stabilisation (proportion et nature du dispersant, et pH). Quantitativement, la mesure initiale de la longueur L_0 peut être réalisée, et

correspond à la hauteur initiale de liquide dans le tube à t_0 . Après un certain temps t , lorsque le front de sédimentation n'évolue plus, la hauteur de sédiment peut être mesurée. La fraction volumique sédimentaire de la barbotine est exprimée en % par le rapport L/L_0 . Une suspension stable présentera une vitesse de sédimentation et un volume sédimentaire faibles [FANTOZZI, 2011].

IV.1.a.iv. Rhéologie et viscosité

La rhéologie constitue la science de l'écoulement et de la déformation de la matière. Elle décrit le comportement de la matière lorsqu'elle est soumise à des contraintes de déformation. La contrainte de cisaillement τ est reliée aux forces de cisaillement exercées sur une surface définie. Ces forces entraînent le fluide qui parcourt une certaine distance, et qui définit la déformation de cisaillement D . La valeur de viscosité peut être déterminée par le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement. La viscosité dynamique η représente la résistance à l'écoulement laminaire d'un fluide.

Dans le cas de suspensions de poudres, la viscosité peut varier en fonction de la concentration en particules et des conditions de stabilisation. En général, les barbotines ayant une dispersion stable auront des valeurs de viscosités plus faibles que les suspensions instables. Le comportement rhéologique est décrit par $\tau = f(D)$, ou $\eta = f(D)$. Selon la nature du fluide testé, cette viscosité peut être dépendante de la vitesse de cisaillement, et dépend de la température. Par exemple, l'eau et l'éthanol sont des fluides newtoniens dont les viscosités sont respectivement de 1 et 1,2mPa.s. Ces fluides newtoniens ont une valeur de viscosité constante qui ne dépend pas du taux de cisaillement.

L'appareil utilisé est un viscosimètre rotationnel de marque Brookfield, modèle LVD-V2+ pro. Un mobile de type DIN a été utilisé (modèle SC4-18). Il s'agit de deux cylindres coaxiaux, où le cylindre intérieur présente un fond conique qui limite les effets d'extrémités pouvant apparaître sur un cylindre à fond plat. La vitesse de cisaillement est fixée à 180 ou 200rpm (rotation par minutes). Les taux de cisaillement imposés sont respectivement de $237,6s^{-1}$ et $264,0s^{-1}$. Les mesures sont réalisées à température ambiante.

Des mesures ponctuelles de viscosité ont été réalisées sur les suspensions initiales de ZrB_2 et C, chargées de 5 à 20%vol. Les mesures ne sont possibles que sur les suspensions chargées à 20%vol., les autres suspensions sont trop fluides pour permettre une mesure fiable. Les conditions de mesure fournissent une valeur précise pour un couple de torsion compris entre 50 et 80% (limites de mesure de l'appareil, données fournisseur). Les mesures de viscosité semblent montrer un comportement légèrement rhéoépaississant, puisque les valeurs ont tendance à augmenter avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Ce comportement est typique de suspensions chargées en poudres.

La granulométrie laser a également été utilisée après stabilisation des suspensions afin de détecter la présence d'agglomérats, qui seraient la preuve d'une floculation des particules et donc d'un état instable. L'analyse est réalisée dans le même solvant ou mélange de solvant au même pH afin de ne pas modifier le milieu dispersif des particules stabilisées. Au bilan, les analyses présentées ci-dessus sont suffisantes pour aider à définir les conditions de stabilisation optimales des suspensions avant leur utilisation pour l'imprégnation de poudres. Les suspensions les plus stables permettent l'introduction de poudres au sein des préformes par aspiration de poudres submicroniques, technique présentée dans la partie suivante.

IV.1.b. Imprégnation de poudres par aspiration de poudres submicroniques

Au laboratoire, deux techniques de comblement peuvent être utilisées : **(i)** l'imprégnation sous vide par immersion (ou transfert sous vide) ou **(ii)** l'aspiration de poudres submicroniques (APS). L'imprégnation sous vide implique généralement des suspensions très chargées pour limiter la formation de porosités lors du retrait des empilements de particules en cours de séchage (évaporation du solvant). L'utilisation de préforme C_f/C ayant un réseau poreux complexe peut rendre difficile l'introduction d'une barbotine très chargée avec une viscosité élevée. Une suspension trop peu chargée conduirait à la présence de nombreux pores dans les blocs de poudres mais également à plusieurs cycles d'imprégnation pour atteindre des taux de comblement suffisants.

L'aspiration de poudres submicroniques permet en un seul cycle d'atteindre des taux de comblement élevés [BERNARD, 1997]. Ce procédé met en jeu un gradient de pression permettant d'entraîner la suspension à travers la préforme poreuse. Des suspensions peu chargées sont généralement utilisées. Un état stable durablement est nécessaire afin de limiter l'accumulation de poudres en surface des préformes fibreuses par sédimentation. Une sédimentation trop importante sur les préformes à combler bloquerait l'imprégnation. Les poudres sont retenues dans les porosités grâce à un filtre situé sous la préforme (Figure 39). Le filtre est en fibres de verre et possède une porosité de 0,7µm. Pendant 2 heures, une pression d'azote ou d'argon d'environ 2 à 4bar est appliquée au-dessus de la suspension placée sur la préforme, et le vide est appliqué sur la surface inférieure de la préforme grâce à un éjecteur à effet venturi relié à une arrivée d'air comprimé.

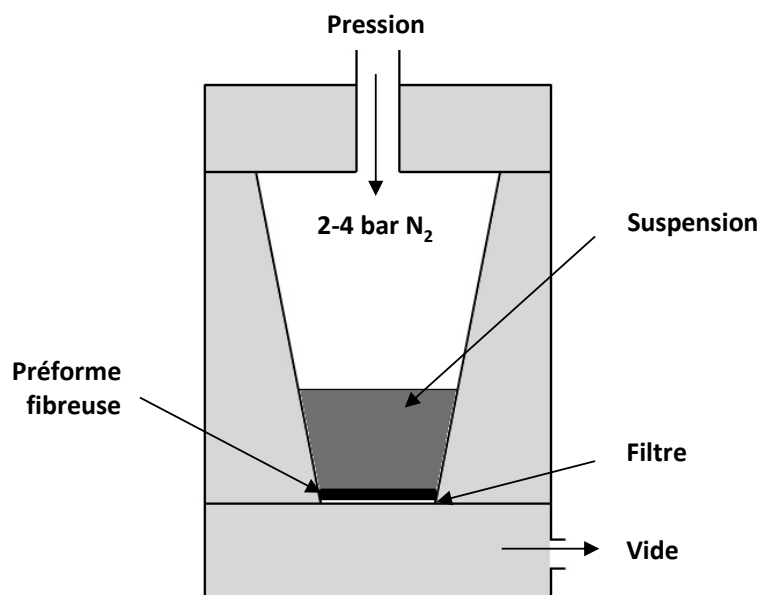


Figure 39 : Schéma du dispositif d'aspiration de poudres submicroniques.

Après l'imprégnation, une étape de séchage est réalisée pendant 12 heures dans une étuve à 100°C. Le contrôle de l'efficacité du comblement s'effectue principalement à partir de la prise de masse après APS. Le taux de comblement, exprimé en %vol., correspond à la proportion volumique remplie par les poudres par rapport à la porosité initiale. Le volume occupé par la poudre est calculé à partir de la masse volumique de la poudre ou du mélange de poudre introduit. La porosité résiduelle peut donc être déduite. Des analyses par pycnométrie hélium et porosimétrie par intrusion de mercure

permettent de déterminer plus précisément le taux de porosité résiduelle et la distribution des tailles d'entrée de pores (Annexe 3). Elles permettent un suivi précis du taux de porosité après chaque étape du procédé.

L'étape de densification par introduction d'un métal liquide est cependant nécessaire afin de consolider le milieu pulvérulent et de poursuivre le comblement de la porosité résiduelle.

IV.2. Étape de densification par infiltration réactive d'un métal fondu

Les préformes comblées par les poudres sont placées dans un creuset en graphite. Le métal est placé directement au contact des préformes sur la face supérieure (Figure 40). La quantité de métal à disposer est calculée en fonction du volume poreux restant. Un excès de métal doit être introduit afin de compenser les pertes liées à l'évaporation du métal (donnant lieu à des réactions avec le carbone du creuset et des feuilles Papyex® protégeant le creuset et positionné au contact des échantillons). L'enceinte du four est placée sous vide secondaire dynamique. Le chauffage de l'échantillon est assuré par couplage inductif entre une bobine en cuivre et un suscepteur en graphite. Le creuset contenant l'échantillon et le métal est placé au centre. Le contrôle de la température est assuré par un pyromètre bichromatique pointant un morceau de graphite au centre du creuset. Des vitesses de montée et descente en température ont été testées de 5 à 20°C/min et sont gérées par un régulateur Eurotherm (modèle 2408 – Eurotherm Automation) pilotant directement le générateur haute fréquence CELES. La température de RMI dépend de la température de fusion ou décomposition du métal introduit. Elle peut être maintenue en palier pendant une durée allant de 30 minutes à 1 heure. La température maximale de traitement thermique est limitée à 2000°C.

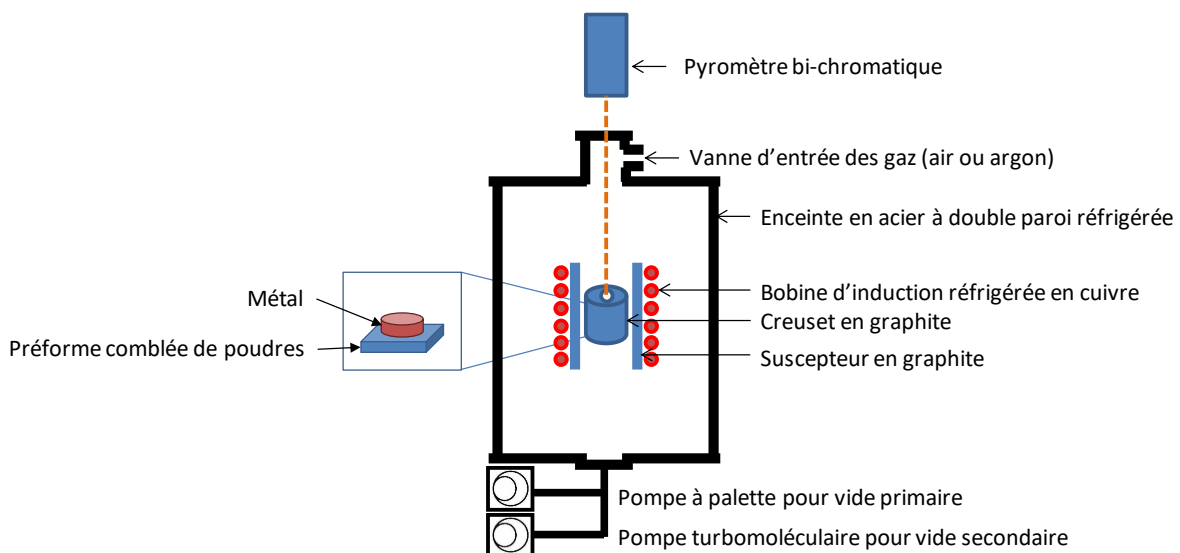


Figure 40 : Four de traitement thermique à $T_{\max} = 2000^{\circ}\text{C}$ pour l'infiltration réactive d'un métal fondu fonctionnant sous vide dynamique ou balayage d'argon à pression atmosphérique.

Cette dernière étape permet de finaliser l'élaboration des composites de type C_f/C -UHTC. Leur caractérisation aidera à juger de l'état de densification afin d'optimiser les paramètres des procédés. Les techniques de caractérisation utilisées sont détaillées dans la partie suivante.

V. Caractérisation des composites C_f/C -UHTC

Les matériaux composites élaborés doivent présenter une matrice dense composée principalement de ZrB_2 et SiC. Les analyses structurales et morphologiques permettront d'évaluer principalement :

- le taux et la répartition de la porosité résiduelle ;
- la composition chimique globale (phases formées et métal résiduel) ;
- la répartition de chacune des phases ;
- l'état de fissuration ;
- l'état du renfort fibreux.

Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées à différents stades d'élaboration ou après essai d'oxydation/corrosion. Dans les paragraphes suivants, les équipements et les principes d'analyse sont brièvement décrits. Les dimensions des échantillons caractérisés pendant l'élaboration sont identiques à celles des échantillons testés en oxydation/corrosion : $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$.

V.1. Porosité résiduelle après densification par RMI

Après élaboration, la porosité résiduelle ouverte est évaluée par la méthode d'Archimède et par pycnométrie hélium (Annexe 3). La porosimétrie par intrusion de mercure n'est pas réalisée puisque la technique est destructive et ne permet pas la réalisation des mesures sur des échantillons de dimensions $20 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$. De plus, la découpe des échantillons pour cette mesure augmenterait significativement le pourcentage d'erreur et donnerait accès à la porosité fermée après RMI. La prise de masse après infiltration du métal fondu permet également d'évaluer la part de porosité résiduelle remplie.

V.2. Observations morphologiques

Les observations sont réalisées sur des coupes polies miroir à l'aide d'un microscope optique (MO inversé MeF3, de Reichert-Jung), ou d'un microscope électronique à balayage (MEB Quanta 400 FEG, de marque FEI). Le principe de fonctionnement du MEB est détaillé en Annexe 4. Plusieurs zones d'observations sont analysées : **(i)** au niveau de la surface supérieure (face d'entrée du métal fondu), **(ii)** au centre de l'échantillon, et enfin **(iii)** au niveau de la surface inférieure (Figure 41-b).

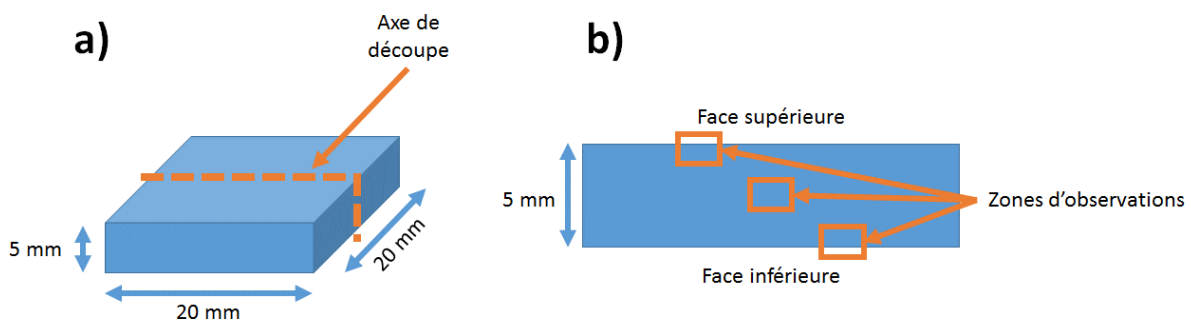


Figure 41 : Préparation des échantillons après élaboration : a) axe de découpe et b) zones d'observations en coupe.

Plusieurs échelles sont à considérer afin d'extraire les informations nécessaires pour la compréhension des mécanismes de densification. Sur l'épaisseur totale des échantillons, il s'agit : **(i)** d'observer si l'infiltration du métal est complète et homogène dans toute l'épaisseur et **(ii)** de localiser la présence ou non de porosités ou de fissures (observations possibles au microscope optique). Puis, à l'échelle des porosités initiales (c'est-à-dire les pores avant élaboration), des fibres et des consolidations de pyrocarbone, il s'agit : **(i)** d'évaluer la répartition de la matrice au sein des pores et **(ii)** de détecter une éventuelle dégradation des fibres par réaction avec le métal fondu (observations facilitées par microscopie électronique à balayage grâce au meilleur contraste des phases). D'autre part, le contraste chimique des phases peut être observé grâce à un détecteur d'électrons rétrodiffusés installé sur le MEB. Le détecteur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permet de réaliser des cartographies élémentaires afin de localiser chacun des éléments du système considéré : B, C, O, Si, et Zr.

V.3. Identification des phases

Après élaboration, la diffraction des rayons X sur des sections planes après découpe (Figure 41-a) est utilisée afin d'identifier les phases en présence (Annexe 4). Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre D8 Advance de Bruker, équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,5406\text{\AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2} = 1,54439\text{\AA}$) et de géométrie type Bragg-Brentano en θ - 2θ . L'indexation des pics est réalisée en utilisant la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). L'utilisation de l'EDS lors des observations MEB permet de réaliser une analyse semi-quantitative des éléments pour déterminer la composition chimique d'une phase et sa répartition. La DRX permet uniquement l'identification de phases cristallisées. Les analyses EDS et les observations MEB en électrons rétrodiffusés sont nécessaires et permettent de détecter les phases amorphes. Ces deux techniques se complètent et permettent d'appréhender les mécanismes de formation des phases pendant l'élaboration (présence de métal résiduel, état des interfaces après RMI).

VI. Évaluation du comportement de composites C_f/C -UHTC en conditions proches de la propulsion spatiale : tests sous torche oxyacétylénique

Les matériaux jugés conformes au cahier des charges, par rapport à leur état de densification après élaboration, sont testés dans des conditions se voulant représentatives de celles de la propulsion spatiale, et plus particulièrement des lanceurs à propulsion solide. D'après J. Thebault [THEBAULT, 1993], « L'utilisation des CMC dans les moteurs de fusées à propergols est caractérisée par des températures très élevées, un choc thermique violent, une atmosphère corrosive de gaz de combustion (O_2 , CO, CO_2 , H_2O ...) et des durées relativement courtes ».

Une première partie permet d'exposer les contraintes à prendre en compte dans le choix de la technique d'essai. Ensuite, une liste non exhaustive des paramètres et de l'instrumentation déjà utilisés dans la littérature sera présentée. La dernière partie sera consacrée à la présentation des conditions utilisées pour les essais sous torche dans le cadre de ces travaux de thèse.

VI.1. Choix de la méthode d'essai et contraintes pour les essais

Les méthodes classiques disponibles au laboratoire : four d'oxydation tubulaire limité à 1400°C, à balayage de gaz ou four d'oxydation statique ; ne permettent pas de simuler les conditions de flux super- ou hyper-sonique. Les méthodes les plus représentatives comme les tests sous jet d'arc ou torche plasma sont généralement très coûteuses [CORMACK, 2017]. La torche oxyacétylénique permet de réaliser des essais discriminants avec une certaine rapidité et un coût modéré. Le choix de la torche oxyacétylénique a également été motivé par les spécificités propres aux matériaux composites élaborés par infiltration réactive d'un métal fondu. En effet, un des paramètres de contrôle essentiel au bon déroulement des essais est la mesure de température en continu. En milieu clos, plusieurs facteurs peuvent par exemple obstruer les hublots de visée pyrométrique et ainsi stopper ou fausser les mesures, ce qui pourrait conduire à un risque de surchauffe du dispositif et donc des dégâts considérables :

- évaporation et condensation du métal résiduel en zone plus froide ;
- évaporation, condensation et/ou réaction d'oxydes aux températures considérées avec des éléments du dispositif ;
- volatilisation d'espèces hydroxydes en atmosphère humide et condensation.

De plus, un système clos ne permet pas forcément un balayage par une vitesse de gaz importante. L'utilisation d'un moyen en environnement ouvert, comme la torche oxyacétylénique, a été encouragée afin de conserver un contrôle de la température en continu lors des essais. Une mesure de la température en face arrière peut également être un avantage dans la compréhension du comportement des matériaux. Cette méthode permet également un renouvellement rapide et constant de l'atmosphère d'essai (au plus proche de conditions de propulsion avec une vitesse de gaz élevée) [LIU, 2013]. Après les essais, les matériaux sont caractérisés de manière à identifier les mécanismes d'oxydation ayant eu lieu. Les données telles que les variations de masses, les épaisseurs consommées de matériaux, ou les épaisseurs formées d'oxydes peuvent être extraites. Les échantillons facilement élaborés ont des dimensions de l'ordre de 20x20x5mm³ et sont de forme parallélépipédique. Il faudra s'assurer que le support ne réagisse pas avec les composites pour ne pas polluer les analyses physico-chimiques.

Ces essais ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surface (LERMPS), de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, au sein du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), en collaboration avec M. Pierre BERTRAND. Cette technique permet d'atteindre la plupart des prérequis [TANG, 2007 ; PAUL, 2013 ; CARNEY, 2014] :

- une température supérieure à 2000°C ;
- un choc thermique important lors de la chauffe (vitesse de montée en température très rapide) ;
- une flamme oxydante et corrosive ;
- des durées de tests variables.

VI.2. Paramètres issus de la littérature

Dans la littérature, la torche oxyacétylénique est utilisée comme moyen de tests de matériaux monolithiques ou revêtements UHTC, et également de composites à matrice UHTC. Cette méthode permet de comparer facilement plusieurs compositions de matrice dans le cadre de ces travaux de thèse. Différents paramètres peuvent être modifiés comme présenté dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Résumé des paramètres de fonctionnement de plusieurs dispositifs de tests sous torche oxyacétylénique pour matériaux UHTC, SiC et d'autres compositions chimiques comme SiBCN à une température proche ou supérieure à 2000°C [SONG, 2003 ; LI, 2006 ; TANG, 2007 ; LI, 2009 ; SHEN, 2011 ; WANG, 2011 ; PI, 2012 ; WANG, 2012 ; LIU, 2013 ; LIU, 2013-2 ; PAUL, 2013 ; ZUO, 2013 ; CARNEY, 2014 ; CHEN, 2014 ; LIU, 2014 ; SHI, 2014 ; XIE, 2014 ; LI, 2015].

Paramètre	Information complémentaire	Valeurs
Dimensions échantillons en mm	Cylindre	Ø 10 – 30 e 5 - 17
Diamètre buse de la torche en mm	Forme circulaire	Ø 2 – 2,5
Distance buse-surface échantillon en mm	-	10 – 25
Angle entre l'axe de la torche et la surface de l'échantillon en °	-	90
Type de support	Graphite, cuivre ou acier de type concave refroidi par un système de circulation d'eau / échantillon maintenu par des vis en graphite	-
Flux O ₂ en L/s	-	0,24 – 0,42
Pression O ₂ en MPa	-	0,4
Flux C ₂ H ₂ en L/s	-	0,18 – 0,31
Pression C ₂ H ₂ en MPa	-	0,085 – 0,095
Composition de la flamme Exemple pour un ratio : C ₂ H ₂ :O ₂ = 1:1,35	Flamme riche en oxygène contenant : O ₂ , CO, CO ₂ , O, OH et H ₂ O,	-
Température de la flamme en °C	Mesurée par un pyromètre optique ou calculée par un logiciel de type FLUENT	1800 - 3500
Flux de chaleur en kW/m ²	Calculé	2380 - 8800
Durée d'exposition en s	Du positionnement à l'arrêt de la torche / ou cyclage	10 – 480
Température de la face avant de l'échantillon en °C	Mesurée par pyromètre optique ou caméra infrarouge	1800 - 3000
Température de la face arrière de l'échantillon en °C	Mesurée à l'aide d'un thermocouple type J ou K inséré à l'arrière du dispositif	800 – 1900

Configuration d'essai et mesure de la température : Un angle de 90° entre la surface testée et l'axe de la torche est généralement utilisé. La distance entre la surface et la buse est déterminée expérimentalement pour atteindre un flux de chaleur donné, ou dans le cas de cette thèse une température au moins égale à 2000°C. Paul *et al.* ont testé différentes compositions de protections matricielles dans les mêmes conditions et ont ainsi pu comparer leurs comportements [PAUL, 2013]. La température maximale atteinte en face avant semble constante pour des durées d'essais croissantes. En revanche, la température en face arrière augmente avec l'allongement des essais (Tableau 11).

Tableau 11 : Températures maximales atteintes en face avant et arrière pour 30 et 60 secondes de test sous torche oxyacétylénique ratio $C_2H_2:O_2 = 1:1,35$ [PAUL, 2013]. *température mesurée par insertion d'un thermocouple type K en contact avec la face arrière des échantillons de diamètre 30mm et d'épaisseur 17mm.

Composite	Durée de l'essai en s	Température maximale en face avant en °C	Température maximale en face arrière en °C
C _f -C	30	2210	447
C _f -C	60	2315	763
C _f -ZrB ₂	30	2560	491*
C _f -ZrB ₂	60	2590	857*
C _f -ZrB ₂ +20%vol.SiC	30	2520	477*
C _f -ZrB ₂ +20%vol.SiC	60	2550	723*
C _f -ZrB ₂ +20%vol.SiC+1%vol.La	30	2575	582*
C _f -ZrB ₂ +20%vol.SiC+1%vol.La	60	2525	877*

Il semble que les espèces oxydantes n'interfèrent pas avec les signaux de mesure de température pour les pyromètres multi-longueurs d'ondes dans la gamme de longueurs d'ondes 0,55 à 1,05µm [SONG, 2003]. La distribution de la température en surface peut être enregistrée par l'intermédiaire d'une caméra thermique (infrarouge) [PAUL, 2013]. Il peut être nécessaire d'ajouter un filtre infra-rouge à densité neutre afin de pouvoir enregistrer les thermogrammes jusqu'à 2800°C [PAUL, 2012]. La mesure de la température est réalisée avec un pyromètre (pyromètre bichromatique). Des diminutions de la température en cours de test peuvent être constatées. En effet, les produits d'oxydation sont généralement moins émissifs et peuvent induire une variation de la température si les conditions de mesure ne sont pas modifiées [LIU, 2013].

Dispositif global et maintien des échantillons : La Figure 42 présente un exemple de montage instrumenté pour des essais sous torche avec un angle d'incidence de la torche de 90°.

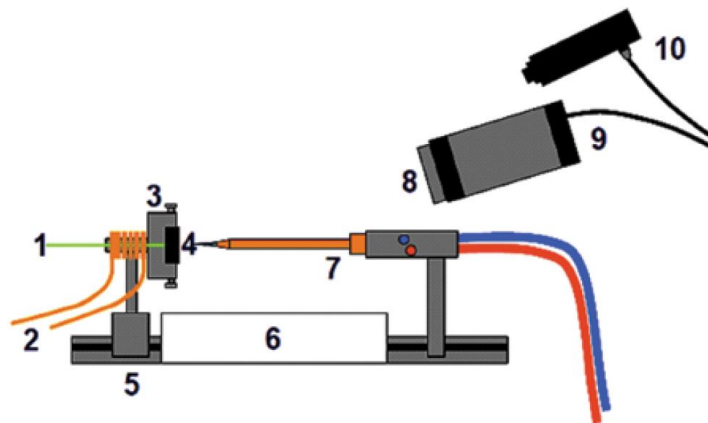


Figure 42 : Montage pour essais d'oxydation sous torche oxyacétylénique : 1 – thermocouple face arrière ; 2 – système de refroidissement à l'eau ; 3 – support de l'échantillon cylindrique en graphite avec boulons de serrage en graphite ; 4 – échantillon de diamètre 30mm et épaisseur 17mm ; 5 – système de déplacement du support ; 6 – isolant protecteur ; 7 – torche oxyacétylénique ; 8 – filtre à densité neutre (filtre ND) ; 9 – caméra thermique et 10 – pyromètre bichromatique [PAUL, 2012].

La forme et les matériaux des supports d'échantillon varient selon les publications. Les plus fréquents sont généralement de forme concave et permettent l'insertion d'échantillons cylindriques. Ils peuvent être en acier, en cuivre ou bien en graphite. Les supports sont généralement refroidis. La Figure 43 présente le schéma détaillé d'un support cylindrique en graphite usiné avec un emplacement pour permettre la mesure de la température par un thermocouple en face arrière [SONG, 2003]. La plupart

des essais sont réalisés avec un angle d'incidence de la torche de 90°. L'impact de la torche est positionné au centre de la surface testée. Ainsi, les échantillons sont maintenus dans le support grâce à la flamme. Un système de serrage mécanique peut également être appliqué sur l'échantillon via des boulons de serrage (en graphite ou en métal selon le matériau utilisé pour le reste du support) [PAUL, 2012].

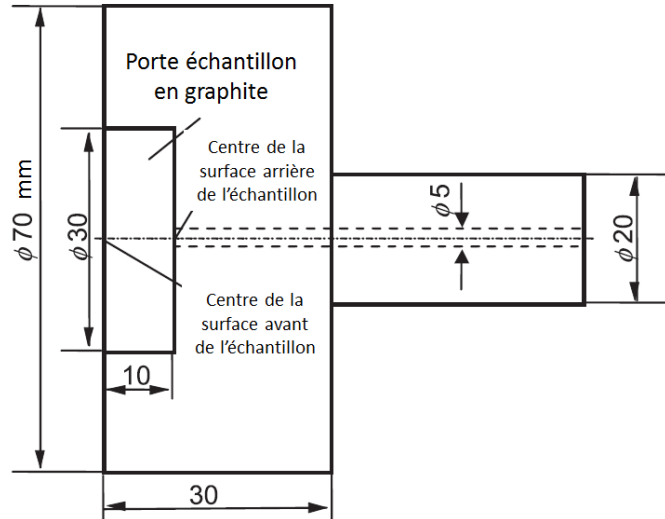


Figure 43 : Exemple de support dit « concave » en graphite (dimensions en mm) [SONG, 2003].

Caractéristiques de la flamme : La forme de la flamme est directement reliée à la forme et à la dimension de buse. Les torches globalement utilisées présentent une seule buse, c'est-à-dire une seule sortie de gaz. La flamme aura donc une forme de dard (voir Figure 44-a [BINNER, 2015]). La zone d'impact de la torche où la température est maximale, possède un diamètre inférieur à 5mm [PAUL, 2013].

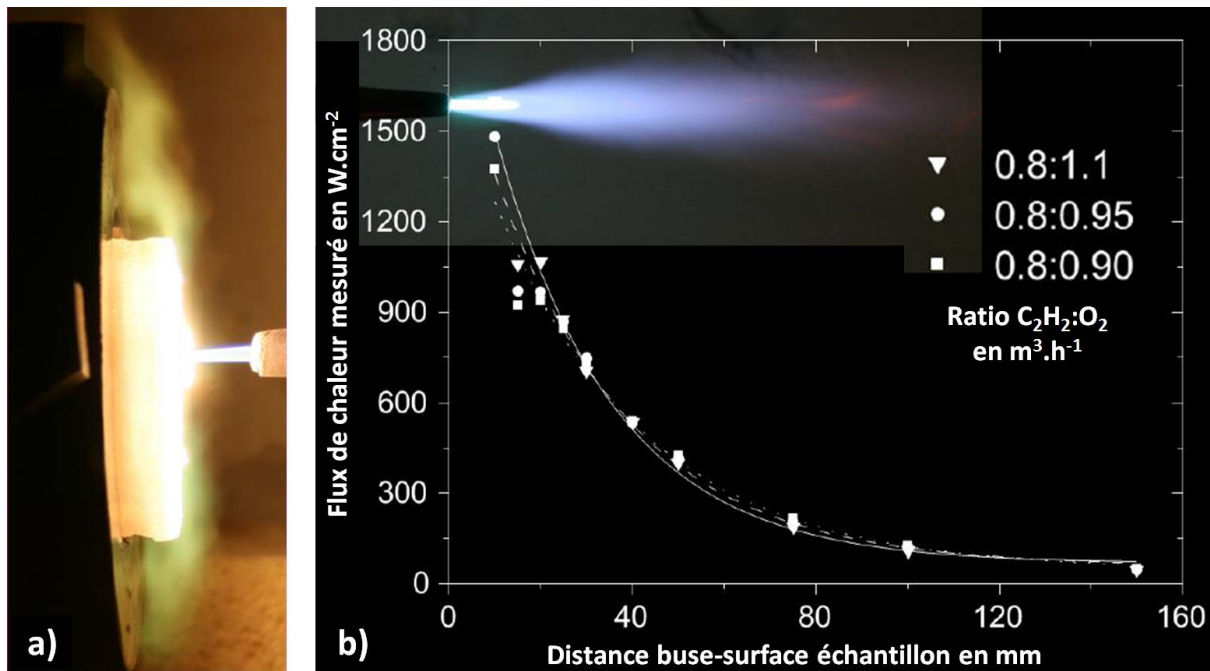


Figure 44 : a) Photographie d'un essai dans les conditions de la Figure 42. L'échantillon est placé à 10mm de la buse de la torche, le flux de chaleur est d'environ 17MW.m⁻² et conduit à une température d'environ 2900°C. La vitesse de montée en température est estimée à 1000°C.s⁻¹ et la vitesse des gaz à environ Mach0,5 (c'est-à-dire environ 170m.s⁻¹). b) Mesure du flux de chaleur selon la distance torche-échantillon et le mélange gazeux [BINNER, 2015].

Le flux de chaleur peut être estimé via des mesures de la chaleur absorbée par l'eau circulant dans un calorimètre dans des conditions similaires de tests [TANG, 2007]. Le mélange gazeux ainsi que la distance torche-échantillon influent directement sur la valeur du flux de chaleur mesuré, comme présenté sur le graphique de la Figure 44-b [BINNER, 2015].

Shen *et al.* [SHEN, 2011] ont calculé la composition chimique d'une flamme grâce à un code développé par la NASA qui calcule les équilibres thermodynamiques des compositions par le principe de la minimisation de l'énergie libre (Tableau 12). Les principales espèces oxydantes sont O₂, CO₂, CO, O, OH et H₂O [SHEN, 2011 ; LIU, 2014]. Pour ces travaux de thèse, le calcul du nombre de mole de chacun des gaz introduits sera réalisé. Une réaction de combustion complète a été considérée pour calculer la composition chimique de la flamme.

Tableau 12 : Composition chimique pour une flamme issue d'un mélange gazeux O₂ à 0,4MPa et 0,42L/s et C₂H₂ à 0,095MPa et 0,31L/s [SHEN, 2011].

Espèce chimique	Fraction molaire en %mol.
O ₂	43,02
CO ₂	15,38
CO	12,04
O	10,75
OH	8,45
H ₂ O	7,83
H	1,77
H ₂	0,76

Mécanismes mis en jeu lors des essais : Lors des tests sous torche oxyacétylénique plusieurs mécanismes sont mis en jeu [WANG, 2011 ; LIU, 2013 ; LIU, 2014 ; LI, 2015] :

- thermo-physique : un chauffage et un refroidissement, souvent brutaux, peuvent induire des changements de volumes importants au sein des composites ;
- thermochimique : une dégradation chimique par réactions chimiques entre les constituants des composites et l'atmosphère oxydante/corrosive peut être observée (oxydation, évaporation, décomposition ...) ;
- érosion mécanique : une exfoliation des fibres et de la matrice par les forces de cisaillement ou les frottements résultants de la flamme à haute température, à vitesse élevée et à haute pression, est envisageable.

Les essais sont très agressifs (température élevée, flux gazeux à haute vitesse et environnement extrêmement oxydant/corrosif). Le chauffage est très rapide, au moins 500°C/s [PAUL, 2012], et le refroidissement est encore plus brutal lorsque la flamme est éteinte, la vitesse de refroidissement est d'environ 1000°C/s. La différence de température entre le centre et les bords de l'échantillon peut être d'au moins 300 à 400°C (échantillons cylindriques de 15mm de diamètre, épaisseur non précisée [CARNEY, 2014]) et peut conduire à la création de fissures et à la formation de porosités [LI, 2015].

Lors d'essais cyclés l'impact répété de la flamme sur l'échantillon peut avoir un effet destructeur, tout dépend des liaisons entre les produits d'oxydation (qui peuvent s'accumuler en surface) et le composite sous-jacent [LIU, 2013]. Les essais cyclés ne sont pas forcément nécessaires selon le type d'application visée (réutilisation possible du composite).

Caractéristiques de la surface des échantillons après test : Après les essais sous torche oxyacétylénique, la présence de 3 zones distinctes sur la surface des échantillons est généralement observée [PI, 2012 ; WANG, 2012 ; LI, 2015] (Figure 45) :

- une zone centrale, où les matériaux apparents sont généralement très érodés avec la présence de puits et de couches écaillées par les flux de gaz [LI, 2015] ;
- une zone de transition généralement poreuse où peuvent se trouver des traces d'oxydes visqueux comblant les porosités [PI, 2012 ; LIU, 2014] ;
- enfin, une zone en bordure qui est affectée uniquement par la chaleur et qui peut être recouverte par une couche d'oxydes (oxydes visqueux dispersés par les flux de gaz, s'ils n'ont pas été éjectés) [LI, 2006 ; TANG, 2007].

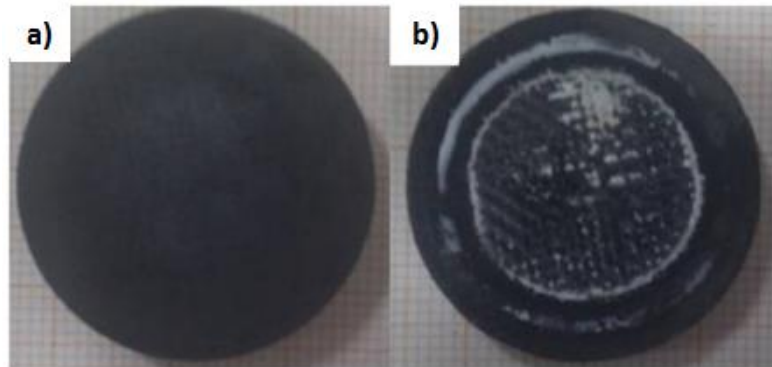


Figure 45 : Photographies d'un composite $C_7/SiC-ZrB_2-ZrC$ ($\varnothing 30mm \times 5mm$) : (a) avant et (b) après un test sous torche oxyacétylénique (diamètre interne de la buse de 2mm) orientée à 90° par rapport à la surface de l'échantillon, avec une température d'environ $3000^\circ C$ maintenue pendant 20 secondes [PI, 2012].

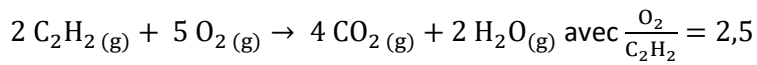
Adhérence et phénomène d'écaillage selon les compositions : Un phénomène d'écaillage de la couche d'oxydes peut apparaître, en cours d'essai ou après l'arrêt de la torche selon les matériaux et les structures testés (pastilles, composites, revêtements...). Cet écaillage peut être dû soit à l'enlèvement des produits d'oxydation accumulés en surface (cisaillement induit par la flamme par exemple), soit au refroidissement trop brutal et aux variations volumiques trop importantes (incompatibilité des coefficients d'expansion thermique) [CARNEY, 2014]. La différence entre les coefficients d'expansion thermique peut être modérée par un gradient de composition chimique dans la protection contre l'oxydation [LI, 2006]. L'ajout de certains composés stabilisant les phases oxydes peut également permettre de réduire cet effet. Les forts changements de volume causés par des transformations allotropiques peuvent également conduire à l'éclatement de composants à trop grande échelle [LOEHMAN, 2006].

Cette revue sur le moyen d'essai sous torche oxyacétylénique a d'une part permis d'orienter les choix des divers paramètres de test, et permettra d'autre part d'apporter un regard critique sur l'état des échantillons après les essais et sur les techniques d'analyse utilisées. Les conditions d'essais sélectionnées sont présentées dans le paragraphe suivant.

VI.3. Conditions sélectionnées pour les essais

Les matériaux sont testés à iso-flux incident afin de comparer les comportements en oxydation des différents matériaux élaborés. La flamme est générée par la combustion du mélange gazeux C_2H_2 et O_2 . L'atmosphère issue de la combustion peut être facilement modifiée en variant les proportions

des deux gaz introduits et contient : CO₂, H₂O, C₂H₂ ou O₂. La réaction de combustion est complète dans les conditions de l'Équation 22. Un excès d'oxygène est obtenu pour un ratio $\frac{O_2}{C_2H_2}$ supérieur à 2,5 et un excès de C₂H₂ et H₂O dans le cas contraire.



Équation 22

La torche utilisée est une torche initialement prévue pour la projection thermique de poudres, modèle CastoDyn DS 8000 de Castolin Eutectic, qui présente plusieurs injecteurs de gaz disposés sous forme annulaire (voir photographie de la Figure 46). Le diamètre interne de la buse est compris entre 6 et 11mm. La torche utilisée dans cette thèse permet d'obtenir une flamme annulaire de diamètre supérieur à 5mm au niveau de la zone d'impact. La surface de l'échantillon dont la température atteint au moins 2000°C, peut couvrir une zone d'un diamètre centimétrique (à l'opposé, une torche avec un seul injecteur présente une flamme sous forme de dard et les dimensions de la zone testées sont limitées à quelques millimètres).

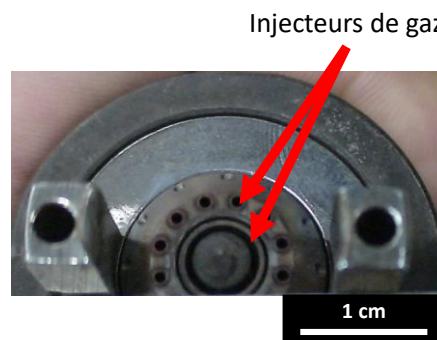


Figure 46 : Photographie optique de la buse de la torche CastoDyn DS 8000 de Castolin Eutectic.

Les échantillons testés sont de dimensions 20x20x5mm³. Ils sont encastrés dans des supports en graphite (Mersen – nuance 2020PT). Ils sont tenus mécaniquement par des feuilles en graphite (Papyex®) intercalées entre l'échantillon et le support, et sont collés avec 4 points de colle carbone aux 4 coins de la face arrière des échantillons (mélange de noir de carbone et d'alcool furfurylique). La préparation des supports est illustrée par les photographies de la Figure 47.

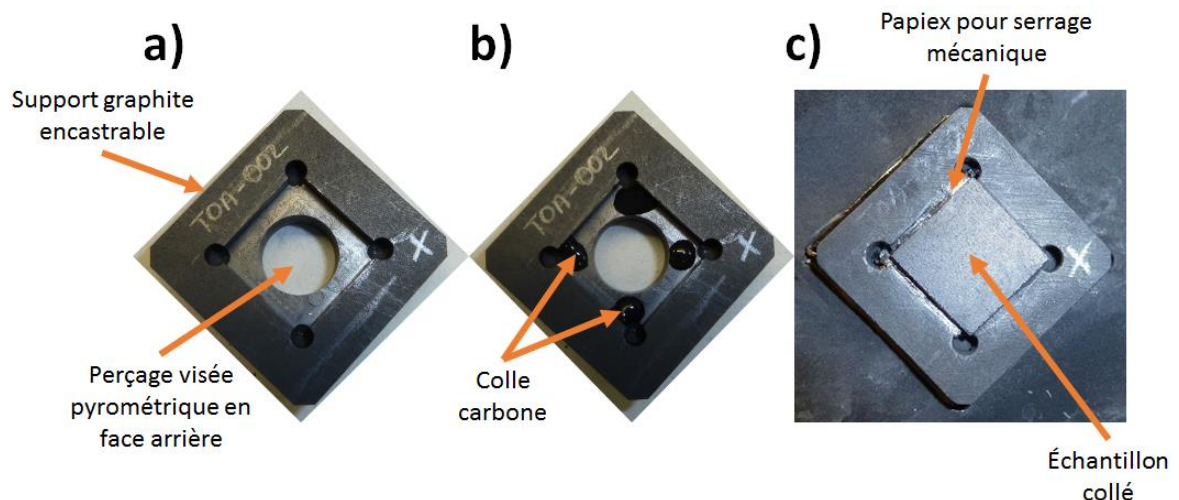


Figure 47 : Photographies a) du support à usage unique en graphite, b) de la position des 4 points de colle carbone, et c) du montage final de l'échantillon dans le support.

Les paramètres d'essai sont regroupés dans le Tableau 13. La durée des essais a été choisie en fonction de tests d'oxydation/corrosion préliminaires sur matériau modèle (SiC fritté) et référence (C_f/C-SiC), et du temps nécessaire pour atteindre 2000°C. Le choc thermique associé à l'application de la flamme sur les échantillons permet un passage de la température ambiante à plus de 2000°C en 30 secondes environ. Plusieurs durées d'exposition sous torche sont utilisées afin d'évaluer la vitesse de propagation de l'oxydation/corrosion en fonction du temps :

- **180s**, correspond à la durée de vie maximale des matériaux en application ;
- **260s**, permet d'avoir une durée d'au moins 180s à plus de 2000°C compte tenu du temps nécessaire pour atteindre 2000°C ;
- **360s**, correspond à la durée nécessaire pour percer le revêtement de surface d'un échantillon du matériau de référence C_f/C-SiC (température d'au moins 2000°C maintenue plus de 260s).

La composition de la flamme est évaluée en fonction des débits et pressions de gaz considérés. Deux mélanges gazeux ont été utilisés. Si la proportion en H₂O dans la flamme reste similaire, ces mélanges se distinguent par :

- **A)** un mélange plus oxydant, flamme riche en oxygène ;
- **B)** un mélange plus corrosif, flamme riche en acétylène.

La vitesse des gaz peut être estimée par calcul grâce à la mesure des débits de chaque gaz et en prenant en compte l'expansion volumique associée à l'élévation de température. La vitesse des gaz est supérieure à 100m/s. La vitesse des gaz pourrait également être évaluée grâce à l'utilisation d'une caméra haute résolution et haute fréquence d'acquisition permettant d'observer la projection de poudres au sein d'une flamme (et ainsi déterminer la vitesse des particules entraînées par la flamme) [CORMACK, 2017]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'effet de la vitesse des gaz sur le comportement en oxydation/corrosion des matériaux a été évalué en utilisant deux angles d'incidence de la flamme (angle entre l'axe de la torche et la surface testée) :

- **1)** un angle de 90° implique une vitesse considérée nulle au point d'impact ;
- **2)** un angle de 65° accentue l'effet de cisaillement/balayage de la flamme sur l'échantillon et permet le renouvellement de l'atmosphère gazeuse.

Tableau 13 : Paramètres de test utilisés pour les essais sous torche oxyacétylénique à T>2000°C.

Configuration (Angle-Flamme)	1-A	1-B	2-B
Composition de la flamme	CO ₂ , H ₂ O, O ₂	CO ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₂	CO ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₂
Angle d'incidence entre l'axe de la torche et la surface testée en °	90	90	65
Distance torche échantillon en mm	40	40	30
Vitesse des gaz (u.a.)	Référence = 1	2	2
Durée d'exposition de la flamme en s	180	180	-
	-	260	260
	-	-	360

La température et sa distribution à la surface de l'échantillon sont enregistrées par l'intermédiaire d'une caméra thermique (FLIR modèle SC5000). Le logiciel Altair permet d'enregistrer les thermogrammes de la surface testée pendant toute la durée des essais. Les cartographies thermiques permettent de juger de l'homogénéité de la température en zone chaude et de corréler les caractérisations physico-chimiques en fonction de la température. Différentes valeurs d'émissivité sont utilisées en fonction du matériau testé et des changements de compositions en cours d'essai (Tableau 14). Les valeurs d'émissivité hémisphérique sont considérées constantes lorsque l'axe de la caméra n'est pas disposé perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Tableau 14 : Émissivités sélectionnées en fonction des matériaux testés [SCATTEIA, 2008 ; BANSAL, 2005].

Matériau à tester	Emissivité
SiC	0,9
C _f /C-SiC	0,8
C _f /C-ZrB ₂ -SiC-Si	0,75

De manière ponctuelle, un pyromètre bichromatique (Ircan modèle MODLINE 5 model 5R-3015000, $\lambda_1=1,0-1,1\mu\text{m}$ et $\lambda_2=0,75-1,05\mu\text{m}$, plage de température de 1000 à 3000°C) est placé en face avant pour disposer d'une seconde mesure de la température centrale afin :

- de vérifier le choix de la valeur d'émissivité pour la caméra thermique, en fonction de l'écart de la température sur les deux moyens de mesure ;
- d'évaluer les variations d'émissivité en fonction du temps et de l'évolution de la composition chimique en surface (identifier d'éventuels sauts de température sur les mesures du pyromètre).

Le pyromètre est généralement placé en face arrière afin d'évaluer le gradient thermique entre les faces avant et arrière. Le montage global est présenté en configuration 2-B (angle d'incidence de 65°) sur la Figure 48.

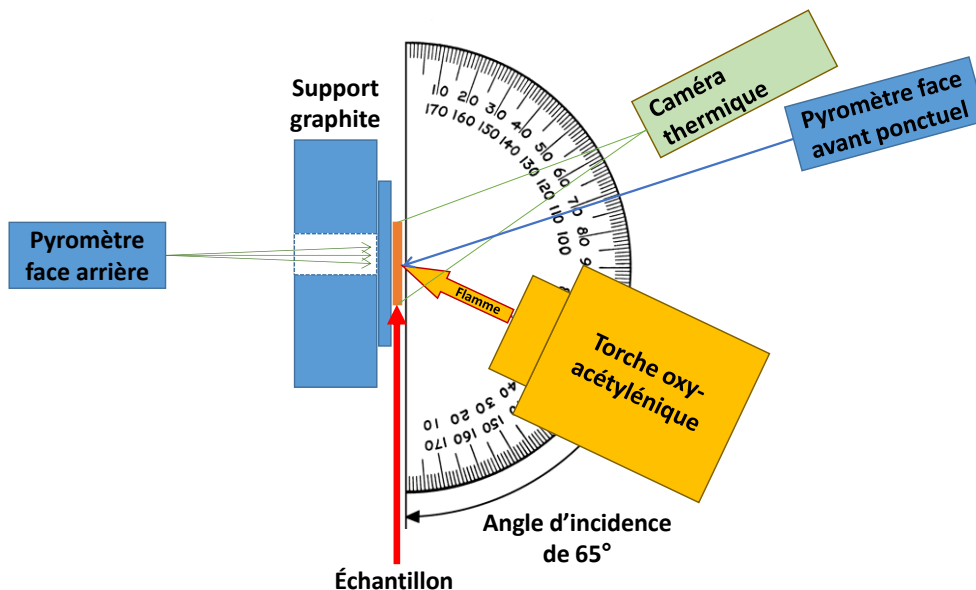


Figure 48 : Configuration du dispositif de test sous torche oxyacétylénique pour un angle d'incidence de 65°.

Pour une comparaison qualitative des conditions de tests avec les données de la littérature, il est intéressant de pouvoir mesurer le flux de chaleur incident. Ce flux de chaleur peut être déduit par des mesures de la chaleur absorbée par l'eau circulant dans un calorimètre lors d'expériences spécifiques [TANG, 2007]. Des mesures ont été réalisées uniquement avec un angle de 90° entre l'axe de la torche et la surface plane du calorimètre, et une distance les séparant de 40mm. Les densités de flux des compositions de flamme A et B ont été estimées respectivement à environ 2,6 et 3,0MW/m² au maximum. Une représentation graphique de la densité surfacique de flux est proposée à la Figure 49 pour la composition de flamme A.

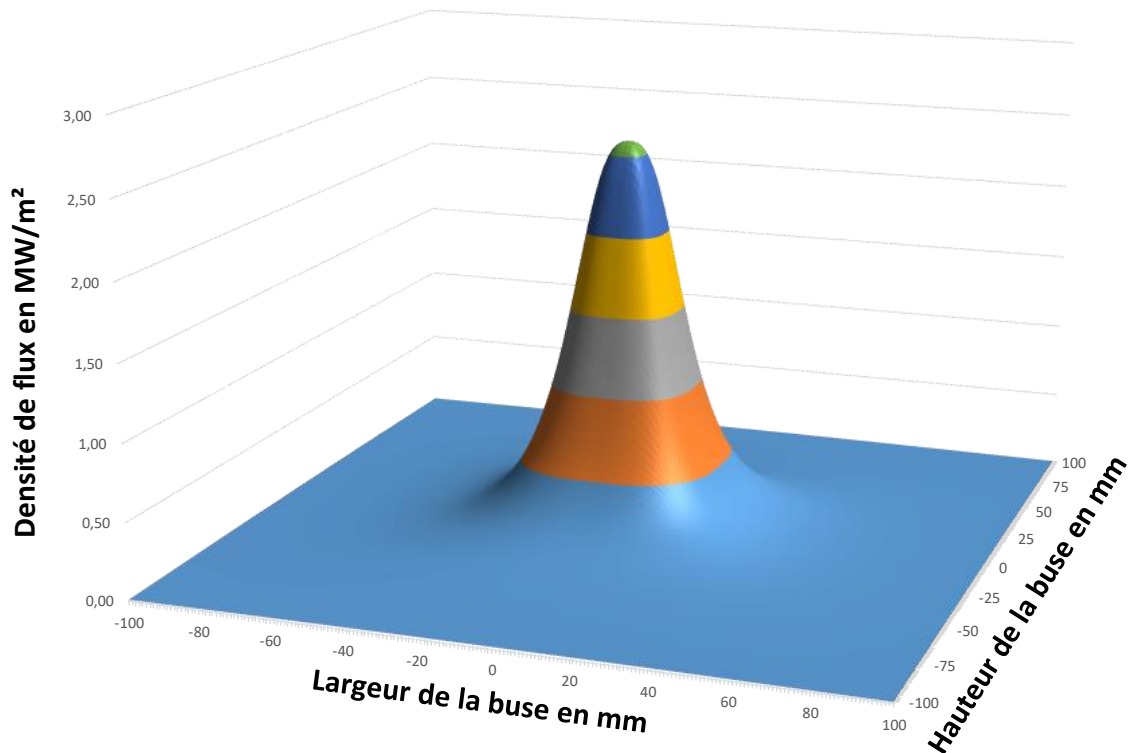


Figure 49 : Représentation graphique de la densité de flux surfacique pour une flamme de composition A impactant la surface plane du calorimètre avec un angle d'incidence de 90° à une distance de 40mm (mesure et représentation graphique de Pierre BERTRAND, LERMPS).

La mise en place d'une méthodologie de caractérisation propre à ces essais devra permettre de déterminer l'influence de chaque paramètre d'essai (la durée d'essai, la composition de la flamme, et l'effet de la vitesse des gaz).

Pendant chaque essai, les différents paramètres sont vérifiés afin d'assurer la reproductibilité des conditions d'essais. Le positionnement de la caméra thermique et du pyromètre est également vérifié. Les données recueillies pendant les essais sont les valeurs de température en face avant et arrière, ainsi que la distribution de la température en face avant.

L'observation de l'état de surface avant et après les essais sous torche permet d'identifier les variations de topographie comme par exemple le développement d'une rugosité spécifique. Un microscope numérique VHX-5000 (Keyence) est utilisé afin de reconstruire la topographie de surface grâce à un module d'observation en 3D. Un programme d'auto-focalisation par pas de déplacement de l'objectif permet de sélectionner les zones de l'image les plus nettes et recrée les variations d'épaisseur en 3D.

Un dispositif de profilométrie mécanique est utilisé avant les essais pour déterminer l'épaisseur initiale des matériaux, mais n'est pas utilisé après les essais sous torche du fait d'une pression trop importante par les palpeurs qui pourrait dégrader les couches d'oxydes. Afin de conserver ces couches intactes, le matériau est enrobé entièrement, puis découpé en traversant la zone la plus chaude. L'observation de la section des échantillons permet d'extraire l'épaisseur de la couche d'oxydes formée (si elle n'est pas détruite au cours du test ou décollée pendant le refroidissement) et l'épaisseur de matériau consommée au niveau du point d'impact de la torche.

L'identification des phases et leurs répartitions dans les matériaux après élaboration et après les essais d'oxydation/corrosion sont réalisées par DRX et MEB-EDS (en surface et en section). Ces 2 techniques sont complémentaires, notamment dans le cas de matériaux de type oxyde, puisqu'elles permettent d'identifier les phases cristallines et amorphes après les essais. L'évolution des compositions chimiques de la surface au cœur des composites permet de localiser les interfaces entre oxydes et matériau sain. La nature des phases formées, leur répartition et leur morphologie permettent de déterminer les mécanismes d'oxydation et les chemins de propagation préférentiels. Finalement, il s'agit de classer les différentes compositions de matrice par rapport à leur capacité à protéger le composite C_f/C initial.

VII. Conclusion

La démarche expérimentale suivie dans le cadre de cette thématique de recherche a été développée dans ce chapitre. La sélection des précurseurs de la matrice UHTC est réalisée au regard de la composition ZrB₂+SiC visée. Les procédés d'élaboration en phase liquide sont détaillés : **(i)** le pré-comblement par imprégnation de suspensions de poudres par APS et **(ii)** la densification finale par infiltration réactive d'un métal fondu.

Les matériaux élaborés sont caractérisés aux différents stades de densification. Les résultats obtenus grâce aux différentes analyses structurales et morphologiques, permettent d'optimiser les paramètres des procédés. Le but est d'obtenir des composites denses et non fissurés, possédant une matrice homogène en répartition et en composition. La compréhension des mécanismes de formation de la matrice permettra d'améliorer l'état de densification, la composition chimique et d'évaluer la microstructure des matrices élaborées en fonction des précurseurs utilisés.

Finalement, les composites jugés conformes après élaboration sont soumis à des essais d'oxydation/corrosion sous torche oxyacétylénique. L'efficacité de la protection apportée par la matrice UHTC est évaluée dans des conditions sévères et représentatives de l'application visée en terme de : vitesse de gaz, atmosphère et température de surface supérieure à 2000°C.

La méthodologie de caractérisation après les essais d'oxydation sera présentée plus en détails au Chapitre III. Les résultats obtenus permettront de déduire les phénomènes de dégradation des matériaux C_f/C-UHTC. Il s'agira de comparer les différentes compositions de matrice afin d'établir un classement des matériaux en fonction de l'efficacité de leur protection au regard des paramètres d'essai.

CHAPITRE III – COMPOSITES C_f/C-UHTC DENSIFIÉS PAR INFILTRATION RÉACTIVE DE SILICIUM LIQUIDE

Ce troisième chapitre a pour objectif d'exposer les résultats liés à l'optimisation des paramètres des procédés d'élaboration dans le cas de composites de type C_f/C-UHTC densifiés par infiltration réactive de silicium liquide. Les précurseurs sélectionnés pour élaborer la matrice sont : ZrB_{2(s)}, C_(s), et Si_(l). Ce système n'implique qu'une seule réaction (Équation 23). Cette réaction unique permet d'appréhender les mécanismes de densification impliqués dans le procédé de RMI (Reactive Melt Infiltration, ou infiltration réactive d'un métal fondu).



L'optimisation de différents paramètres d'élaboration est tout d'abord exposée en fonction des étapes du procédé global combinant **(i)** l'imprégnation de poudres de ZrB₂ et C et **(ii)** l'infiltration réactive de silicium liquide. La structure et la microstructure des matrices élaborées évoluent en fonction des proportions de précurseurs introduites à chaque étape. Des essais d'oxydation/corrosion à T≥2000°C sous torche oxyacétylénique ont été réalisés. Une méthodologie de caractérisation adaptée aux composites et à l'essai sous torche oxyacétylénique, a permis d'observer et de comprendre le comportement de ces matériaux dans des conditions proches de l'application visée.

I.	Introduction.....	109
II.	Présentation du système réactionnel	109
II.1.	Approche thermodynamique : calculs des équilibres thermodynamiques	109
II.2.	Approche théorique : calcul des coefficients de variation volumique.....	110
III.	Optimisation de la densification de composites C_f/C -UHTC à partir de ZrB_2 , C et Si	112
III.1.	Comblement de la porosité par les poudres	112
III.1.a.	Mise au point de suspensions stables	112
III.1.a.i.	Concentration en particules	113
III.1.a.ii.	Choix du dispersant	113
III.1.a.iii.	Influence la nature du solvant et du pH	115
III.1.a.iv.	Conditions de stabilisation finales.....	116
III.1.b.	Imprégnation des préformes par les poudres.....	117
III.2.	Infiltration réactive de silicium fondu	118
III.2.a.	Propriétés du silicium liquide	119
III.2.b.	Réactivité carbone/silicium	120
III.2.c.	Évolution de l'angle de contact entre Si et PyC.....	121
III.2.d.	Cinétique de formation <i>in situ</i> du SiC.....	122
III.2.e.	Taux de silicium résiduel et composition finale des composites en fonction de la quantité de carbone	123
III.3.	Identification et répartition des phases après RMI.....	126
IV.	Essais sous torche oxyacétylénique sur composites C_f/C - ZrB_2 -SiC-Si.....	128
IV.1.	Évolution de la température en cours d'essai.....	129
IV.2.	Influence des paramètres d'essais sur les couches d'oxydes formées en surface.....	131
IV.2.a.	Influence de l'angle d'incidence de la flamme	131
IV.2.b.	Influence de la composition du mélange gazeux	133
IV.2.c.	Influence de la durée d'essai totale	134
IV.3.	Efficacité de la protection apportée par la matrice ZrB_2 -SiC-Si au composite C_f/C	135
IV.3.a.	Influence des paramètres d'essai sur les épaisseurs consommées	135
IV.3.b.	Protection des fibres situées proche de la surface	136
IV.3.c.	Identification et répartition des phases en surface et en section après les essais sous torche oxyacétylénique	137
IV.4.	Comparaison avec un matériau de référence	140
IV.5.	Fiabilité et reproductibilité des essais.....	141
V.	Conclusion	142

I. Introduction

Le premier système utilisé au cours de ces travaux de thèse combine l'introduction de poudres de ZrB_2 et C, et l'infiltration de Si liquide. ZrB_2 pouvant être considéré comme une charge inerte, l'avantage principal de ce système est la réaction unique entre le carbone et le silicium pour former le carbure de silicium *in situ*. D'autre part, la température de densification par RMI reste modérée, puisqu'elle se situe au-dessus de la température de fusion du silicium ($T_{\text{fusion}}(\text{Si}) \approx 1415^\circ\text{C}$).

Dans une première partie, les caractéristiques du système réactionnel sont exposées afin de juger de la faisabilité de l'élaboration d'une matrice par infiltration réactive de silicium liquide sans dégrader les fibres de carbone. Les calculs théoriques et les étapes d'optimisation réalisées pour obtenir des matériaux denses sont exposés. La microstructure des composites est caractérisée, et les différentes phases sont identifiées avant et après les essais d'oxydation. La méthodologie de caractérisation mise en place est détaillée afin d'évaluer le comportement en oxydation/corrosion des composites et ainsi comprendre les mécanismes qui régissent la dégradation de ces CMC.

II. Présentation du système réactionnel

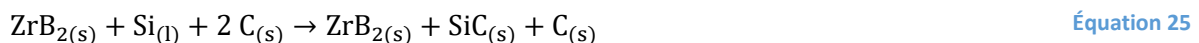
II.1. Approche thermodynamique : calculs des équilibres thermodynamiques

À l'aide des logiciels COACH et GEMINI2, le calcul des équilibres thermodynamiques est réalisé. La température considérée est de 1450°C (1723 K). Cette température correspond à la température fixée en palier pour le traitement thermique de RMI. La pression du système ouvert est fixée à 10^{-3}atm en accord avec celle d'un four sous vide. Une mole d'argon théorique est introduite. Plusieurs cas sont considérés en introduisant simultanément ZrB_2 , Si et C :

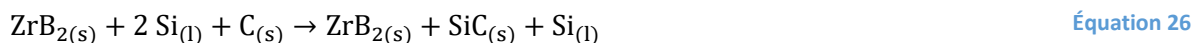
- Une réaction complète et stœchiométrique (Équation 24) :



- Une réaction avec un excès de carbone (Équation 25) :

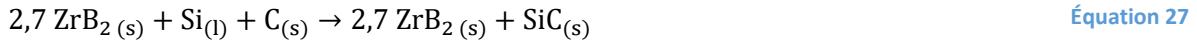


- Une réaction avec un excès de silicium (Équation 26) :



Quel que soit le mélange initial des constituants, les composés ZrB_2 et SiC sont formés (Équation 24, Équation 25 et Équation 26). La phase ZrB_2 agit comme une charge inerte. Dans le cas d'une réaction en excès en carbone ou en silicium, ces deux phases sont présentes respectivement sous forme condensée et gazeuse. D'autres phases condensées sont susceptibles de se former en quantité négligeable, respectivement ZrC et ZrSi (10^{-6} à 10^{-7} moles). Ces trois systèmes permettent bien l'obtention d'une composition de matrice de type ZrB_2+SiC . La composition de référence fixée pour ces

travaux, 80%vol. ZrB₂ + 20%vol. SiC, peut être obtenue dans le cas idéal de la réaction de l'Équation 27. Dans le cas réel, compte tenu du taux de comblement de la porosité par les poudres, un excès de silicium sera certainement introduit.



II.2. Approche théorique : calcul des coefficients de variation volumique

Lorsque l'infiltration d'un métal fondu conduit à une ou plusieurs réactions *in situ*, le phénomène de « choking off of the infiltration » peut se produire (il sera par la suite dénommé plus simplement par « choking off »). Ce phénomène est conséquent à la formation d'une ou plusieurs phases solides au sein des porosités en quantité suffisante pour aboutir à l'obstruction progressive des canaux du réseau poreux. Ainsi le flux de métal liquide qui s'infiltré est réduit voire stoppé. Dans le cas de la réaction entre C et Si pour former SiC, deux paramètres sont à considérer (infiltration de silicium liquide dans un carbone poreux [BEHRENDT, 1994]) :

- la vitesse d'infiltration ;
- la vitesse de réaction (ou conversion).

Lorsque la vitesse de réaction est plus élevée ou comparable à la vitesse d'infiltration, les canaux par lesquels le métal liquide traverse et imprègne la préforme poreuse, peuvent devenir plus étroits au fur et à mesure que la réaction avance. Le flux de métal liquide est réduit, jusqu'à être stoppé au niveau des tailles de pore les plus faibles [SINGH, 1994]. Il s'agit de l'effet « choking off ». Une vitesse d'infiltration plus rapide permet un remplissage complet des pores de la préforme par le métal liquide ; dans ce cas, la transformation sera complète si la réaction chimique est à l'équilibre.

Dans le cas du « choking off », il faut tenir compte de la variation volumique entre le réactif solide initial qui est consommé et la phase solide formée. En effet, une expansion volumique trop importante peut potentiellement accélérer l'apparition de l'effet « choking off ». Le coefficient de variation volumique peut être calculé en considérant uniquement la réaction de l'Équation 28.



Le calcul de ce coefficient est détaillé en suivant pour une réaction avec le pyrocarbone en supposant que le silicium soit apporté sous la forme d'un flux continu et n'est pas déjà présent au sein des préformes (Équation 29, Équation 30 et Équation 31).

$$V_i = \frac{M_{\text{PyC}}}{\rho_{\text{PyC}}} = 5,64 \text{ cm}^3 \quad \text{Équation 29}$$

$$V_f = \frac{M_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiC}}} = 12,42 \text{ cm}^3 \quad \text{Équation 30}$$

$$\alpha_{\text{VVR}} = \frac{V_f}{V_i} = 2,20 \quad \text{Équation 31}$$

Avec V_i le volume initial de réactif correspond au volume d'une mole de carbone (pyrocarbone issu de la CVI ou le noir de carbone), V_f le volume final des produits correspond au volume d'une mole de carbure de silicium et le rapport V_f/V_i correspond au coefficient d'expansion volumique α_{VVR} de la réaction. Les données utilisées pour les calculs sont regroupées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Données utilisées pour le calcul du coefficient de variation volumique de la réaction de l'Équation 28.

Matériau	Masse volumique ρ en g/cm^3	Masse molaire M en g/mol
C (PyC laminaire rugueux)	2,13	12,01
C (Noir de carbone)	1,88	12,01
Si	2,33	28,08
SiC	3,23	40,10

La variation de volume d'une mole de carbone (déjà présente au sein de la préforme) pour former une mole de SiC induit une augmentation de volume. Les réactions avec le pyrocarbone et le noir de carbone possèdent respectivement un coefficient de variation volumique de 2,20 et 1,94. Ces valeurs indiquent une dépendance du coefficient à la nature du carbone, et plus particulièrement à son volume molaire [BEHRENDT, 1994]. L'infiltration du silicium liquide pourrait donc être ralentie puisque la fermeture des porosités serait accélérée du fait d'une forte expansion volumique lors de la formation de SiC.

Pour une distribution de taille de pores équivalente, les modèles développés pour déterminer les taux de SiC et Si résiduel lors de l'infiltration de carbone poreux par $\text{Si}_{(l)}$ ont montré qu'un taux de porosité minimale est nécessaire pour accommoder cette expansion volumique [BEHRENDT, 1994]. La composition finale des matériaux infiltrés et le taux de porosité minimale peuvent être calculées. La Figure 50 présente un exemple de graphique pouvant être obtenu par ce modèle.

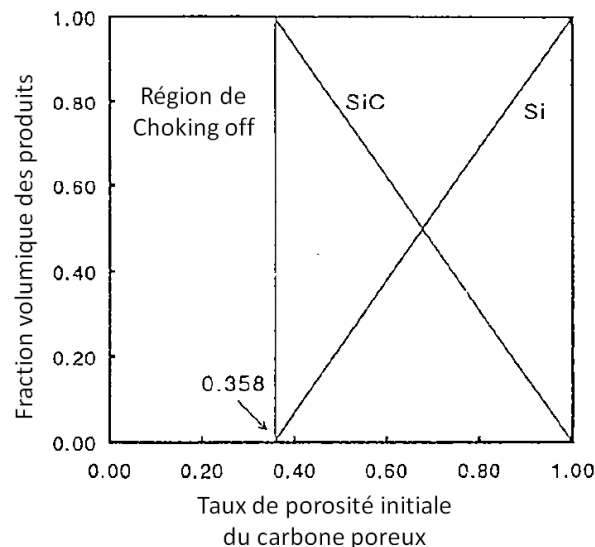


Figure 50 : Effet du taux de porosité initiale dans un carbone poreux, avec une masse volumique de $1,5\text{g/cm}^3$, sur la fraction volumique des produits de la réaction entre Si et C lors de l'infiltration de silicium liquide [BEHRENDT, 1994].

Par conséquent, le taux de porosité et le taux de carbone sont des données très importantes pour évaluer la réussite du procédé d'infiltration. Le taux de porosité peut être déterminé à tous les stades de densification. En revanche, le taux de carbone pouvant réagir avec le silicium n'est pas connu. En effet, la proportion de carbone introduite sous la forme de noir de carbone pourra être estimée à partir des proportions contenues dans les suspensions ZrB_2+C et des taux de comblement obtenus après l'étape de comblement par imprégnation de poudres. Cependant, la proportion de carbone issue du renfort fibreux n'est pas maîtrisée : le pyrocarbone de la pré-consolidation et le carbone des fibres peuvent réagir.

Dans la suite de ce chapitre, différentes approches expérimentales et théoriques sont proposées afin d'évaluer la faisabilité du procédé d'élaboration de la matrice en deux étapes. Deux paramètres seront particulièrement considérés lors de la caractérisation des composites : **(i)** l'état de densification, c'est-à-dire l'infiltration complète et homogène dans les porosités, et **(ii)** la protection des fibres de carbone, reliée à la consommation partielle de la pré-consolidation PyC.

III. Optimisation de la densification de composites C_f/C -UHTC à partir de ZrB_2 , C et Si

Dans cette partie, l'optimisation de l'état de densification des composites C_f/C -UHTC est détaillée pour les deux étapes du procédé d'élaboration de la matrice. La mise au point des suspensions sera développée ainsi que les résultats obtenus sur le comblement des porosités par les poudres. L'infiltration réactive par le silicium fondu a nécessité une attention particulière pour limiter la dégradation des fibres mais également contrôler le taux de silicium résiduel. Les calculs théoriques et les résultats expérimentaux ont permis de justifier la réussite du procédé d'infiltration.

III.1. Comblement de la porosité par les poudres

L'utilisation de suspensions stables pour le comblement de la porosité d'une préforme fibreuse par des poudres est un paramètre clef pour l'obtention de taux de comblement important. La mise au point des différentes suspensions est détaillée dans ce paragraphe, de même que les résultats de l'imprégnation par APS (Aspiration de Poudres Submicroniques).

III.1.a. Mise au point de suspensions stables

L'Annexe 1 détaille les théories et les paramètres influant sur la stabilisation d'une suspension de poudre. Des exemples sont présentés pour ZrB_2 et C au Chapitre I (paragraphe III.2.a). L'intérêt de mélanger des suspensions stabilisées individuellement pour conserver une bonne stabilité dans le cas de mélanges de poudres a été démontré pour des mélanges $SiC/C/Mo_2C$ [GRIESSER, 2012]. Pour obtenir une suspension globale stabilisée contenant ZrB_2 et C, les poudres de noir de carbone et de diborure de zirconium sont stabilisées individuellement. Les conditions de stabilisation choisies doivent être proches afin de pouvoir mélanger les suspensions sans modifier leurs conditions de stabilisation. Le choix des proportions appropriées de suspensions individuelles avant mélange permettra d'ajuster les proportions de poudres dans la suspension finale obtenue par mélange de ces suspensions.

L'objectif est d'obtenir pour chaque poudre, une suspension avec un taux de charge fixe qui présente un potentiel zêta élevé, une sédimentation apparaissant au-delà de deux heures et une viscosité faible. Si une suspension présente toutes ces caractéristiques, elle sera considérée comme stable et pourra être utilisée pour imprégner les préformes. Plusieurs paramètres peuvent être variés pour améliorer la stabilité des suspensions : **(i)** la nature du solvant, **(ii)** le pH et **(iii)** la nature et la proportion de dispersant.

Le point de départ pour l’optimisation de la stabilisation des différentes suspensions s’appuie sur un stage réalisé en amont des travaux de thèse [NICOLE, 2014] et sur les données de la littérature [BARRIE, 2004 ; LEE, 2007 ; CHEN, 2008 ; GRIESSER, 2012 ; ZHANG, 2012 ; HE, 2014]. La variation successive des différents paramètres permettra la sélection des meilleures conditions de stabilisation. La granulométrie des différentes poudres utilisées est proche afin de faciliter la mise au point des suspensions. Des poudres d’un diamètre médian de l’ordre de 1µm ont été sélectionnées et préparées afin d’assurer l’imprégnation d’un maximum de porosités (pour rappel, le diamètre minimal d’entrée des pores est d’environ 2µm, et en moyenne de 42µm). Une granulométrie homogène permet également d’obtenir une surface spécifique constante pour favoriser l’adsorption de dispersant par exemple. Des suspensions stables, dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 16, ont été préparées pour chacune des poudres ZrB₂ et C (leur mélange est stable).

Tableau 16 : Exemples de conditions de mise en suspension pour ZrB₂ et C [NICOLE, 2014].

Poudre	Solvant	%vol. poudre	Dispersant	%m. par g de poudre sèche de dispersant	pH
ZrB ₂	Ethanol	20	Polyéthylène imine (PEI)	10	8 à 9
C	Ethanol	5	DisperBYK181	2,5	8,5

III.1.a.i. Concentration en particules

Le taux de charge des suspensions a été choisi et modulé vis-à-vis de la technique d’aspiration de poudres submicroniques. Cette technique permet en un cycle d’imprégnation le comblement d’un maximum de pores. Plusieurs critères doivent cependant être respectés [TAILLET, 2014 ; GRIESSER, 2012] :

- un taux de charge compris entre 15 et 25%vol. en particules est un bon compromis pour obtenir une faible viscosité (< 30-40mPa.s) afin de favoriser l’écoulement de la suspension à travers la préforme et une bonne rétention des particules par le filtre ;
- une vitesse de sédimentation très lente afin que les particules soient dispersées de manière homogène au cours du procédé et ne bloquent pas l’imprégnation ;
- une taille de filtre adaptée est choisie pour le système de filtration dans le but de bloquer les particules et laisser s’écouler le solvant (diamètre des porosités du filtre fixé à 0,7µm).

III.1.a.ii. Choix du dispersant

Pour chaque poudre, plusieurs dispersants ont été évalués en réalisant des tests de sédimentation à un taux de charge fixé et pour un solvant de même nature. La proportion en dispersant a également été variée afin de sélectionner la quantité minimale de dispersant nécessaire à une stabilisation d’au moins deux heures. Ces essais sont rapides et permettent de présélectionner les dispersants en fonction des poudres en observant soit l’apparition d’une démixtion ou une sédimentation, soit une suspension homogène sans sédimentation ni démixtion.

Un exemple d’essai de sédimentation est montré Figure 51. Dans ce cas, après 24h de repos, les suspensions chargées à 10%vol. en ZrB₂ dans l’éthanol présentent un comportement différent selon la nature du dispersant utilisé à environ 2%m. par g de poudre sèche. La suspension stabilisée avec le PEI est stable après 24h. La suspension stabilisée avec le CP213 (dispersant BeycoStat CP213, polymère de type ester phosphorique, fourni par 3DCeram – France) produit une démixtion.

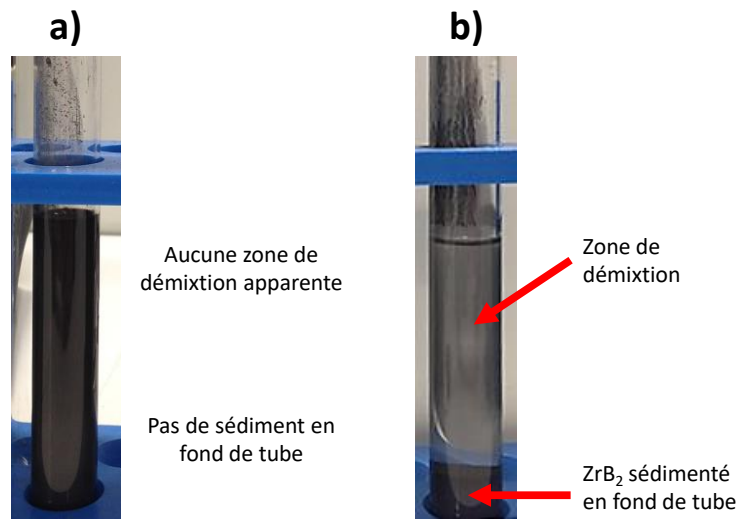


Figure 51 : Photographies d'un essai de sédimentation après 24h de repos d'une suspension à 10%vol. ZrB₂ ($d_{50} \approx 1 \mu\text{m}$) dans l'éthanol avec a) 2% m. par g de poudre sèche de PEI et b) 2% m. de CP213.

Outre la nature du dispersant, la concentration en dispersant a également une influence non négligeable sur la stabilité des suspensions. Par exemple, les essais de sédimentation réalisés sur une suspension chargée à 20%vol. de ZrB₂ avec une quantité croissante de PEI présente différents comportements (Figure 52). Une démixtion apparaît pour une quantité nulle et pour 5% m. de PEI. Avec 1% m. de PEI, la suspension est stable au moins 24h, sans démixtion, ni sédimentation. Avec une quantité trop importante de dispersant, dans ce cas 10% m., la suspension paraît stable, mais elle est très visqueuse. Les dispersants sont généralement utilisés pour leur propriété de répulsion électrostatique et stérique. Néanmoins, pour une quantité trop importante de dispersant, un réseau polymérique se crée au sein de la suspension, du fait de l'interpénétration des chaînes polymériques. L'augmentation de la viscosité empêche la sédimentation des particules mais ne permet pas d'envisager une utilisation pour l'imprégnation des préformes. Une quantité optimale se caractériserait par l'adsorption du dispersant à la surface d'un maximum de particules, sans se retrouver en excès dans le solvant. L'ajout de 1% m. de PEI semble suffire pour permettre une bonne stabilité de la suspension de ZrB₂ tout en assurant une faible viscosité.

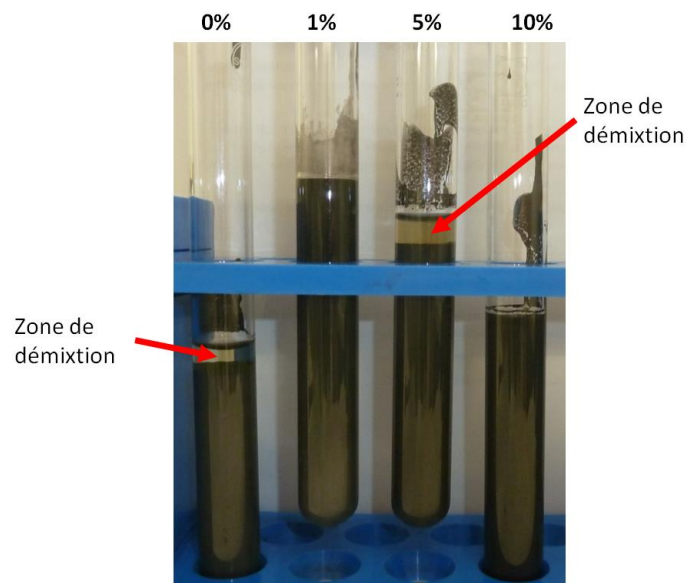


Figure 52 : Photographie d'un essai de sédimentation après 24h de repos d'une suspension à 20%vol. ZrB₂ ($d_{50} \approx 1 \mu\text{m}$) dans un mélange 30%vol. eau + 70%vol. éthanol avec 0 ; 1 ; 5 et 10% m. par g de poudre sèche de PEI.

III.1.a.iii. Influence la nature du solvant et du pH

L'éthanol et l'eau ont été évalués comme solvants potentiels pour les suspensions. Des essais de sédimentation réalisés individuellement avec chacun des solvants, à un taux de charge et une proportion en dispersant fixés, permettent d'évaluer l'état de stabilité des suspensions préparées. Des exemples pour les suspensions de ZrB_2 et C sont présentés sur la Figure 53. L'eau et l'éthanol apportent une bonne stabilité aux suspensions après 24h. Cependant, au-delà de 72h, une sédimentation apparaît avec l'eau. L'éthanol a donc été sélectionné comme solvant principal.

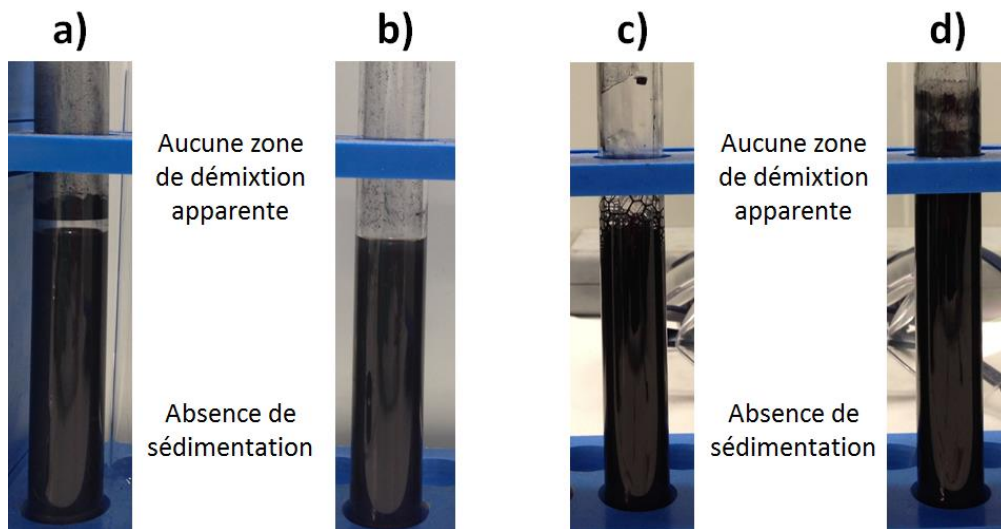


Figure 53 : Photographies d'essais de sédimentation après 24h pour une suspension chargée à 10%vol. en ZrB_2 ($d_{50} \approx 1 \mu m$) avec 0,8% de PEI a) dans l'éthanol et b) dans l'eau ; et pour une suspension chargée à 5%vol. en C ($d_{50} \approx 1,3 \mu m$) avec 2,5% de DisperBYK181 c) dans l'eau et d) dans l'éthanol.

Les suspensions présentées précédemment possèdent un pH basique (supérieur à 8). Afin de préciser les domaines de stabilité, des mesures de potentiel zêta ont été réalisées avec un balayage en pH. Le titrage des suspensions est réalisé avec une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3 à 1M) et une solution aqueuse d'ammoniaque (NH_4OH à 1M). Les courbes de titrage présentées sur les graphiques de la Figure 54 montrent l'influence du pH sur la valeur du potentiel zêta pour une suspension chargée à 5%vol. de noir de carbone stabilisée dans l'éthanol avec 2,5% de DisperBYK181. L'augmentation du pH conduit à un accroissement de la valeur absolue du potentiel zêta. Une valeur maximale de -135 mV est obtenue pour un pH de 8,9.

Le logiciel tient compte du facteur de dilution lié à l'ajustement du pH par les solutions aqueuses acide et basique. Le pH est tout d'abord augmenté jusqu'à 11,5. Le potentiel zêta varie alors de -17,7 à -42mV (Figure 54-a). Lorsque le pH de cette même suspension est diminué jusqu'à environ 4, le potentiel zêta atteint une valeur maximale d'environ -135mV pour pH 8,9 (Figure 54-b). Le solvant n'est plus uniquement composé d'éthanol, du fait de l'ajout des solutions aqueuses. Dans ces conditions un taux d'environ 25%vol. d'eau a été rajouté. L'ajout d'eau améliore sensiblement la stabilité de la suspension. Même si le pH-mètre utilisé avec une solution d'éthanol fournit uniquement une valeur dite opérationnelle, l'ajout d'eau à l'éthanol permet une mesure plus précise. Son intérêt a été démontré dans la littérature (meilleure stabilité et viscosité plus faible dans le cas d'un mélange eau-éthanol [CHEN, 2008]).

Les suspensions avec un mélange eau-éthanol avec une proportion de 30%vol. d'eau ont montré une meilleure stabilité : distribution granulométrique après stabilisation inchangée, stabilité sur 72h lors des essais de sédimentation, et valeurs absolues de potentiel zêta plus élevées à pH entre 8 et 9.

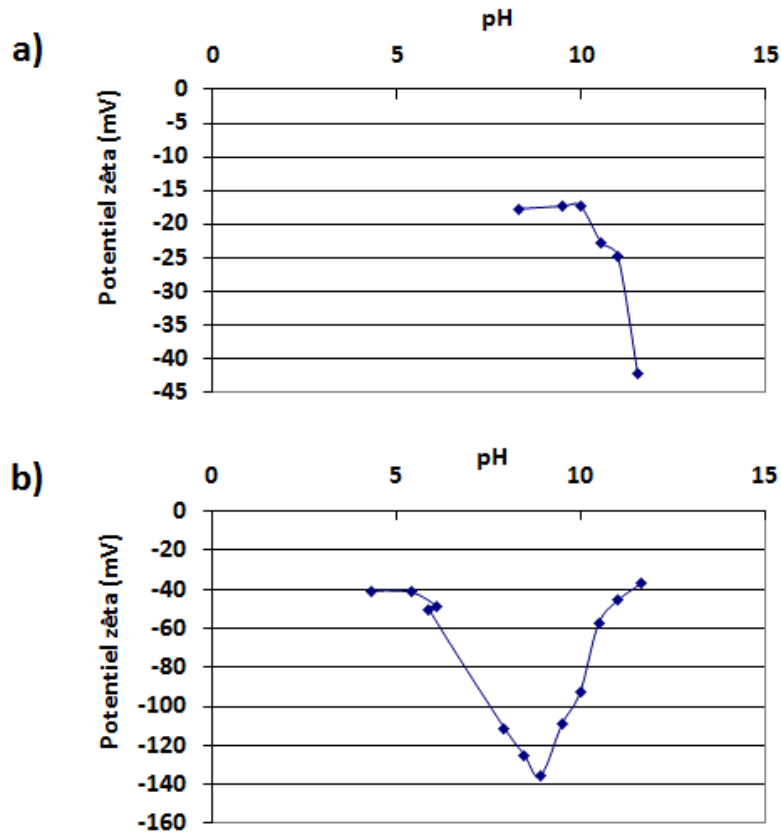


Figure 54 : Courbes de mesure du potentiel zêta d'une suspension de noir de carbone à 5%vol. dans l'éthanol stabilisé avec 2,5% de DisperBYK181 ; titrage réalisé successivement a) avec une solution aqueuse basique à 1M de NH_4OH jusqu'à $\text{pH} \approx 12$ et b) avec une solution aqueuse acide à 1M de HNO_3 de $\text{pH} \approx 12$ à $\text{pH} \approx 4$.

III.1.a.iv. Conditions de stabilisation finales

Les suspensions préparées individuellement puis mélangées permettent l'obtention d'une suspension contenant ZrB_2 et C, stable pendant au moins deux heures. Elles peuvent être utilisées séparément ou mélangées dans des proportions variables. Les conditions initiales avant mélange sont données dans le Tableau 17 et les résultats de la caractérisation ponctuelle dans le Tableau 18.

Les suspensions individuelles sont préparées avec des volumes initiaux identiques (au moins 20ml), afin de limiter les manipulations pouvant introduire des erreurs de mesures ou une perte de charge (exemple : prélèvement par pipette graduée). Les taux de charge des suspensions individuelles sont modulés en fonction des proportions de ZrB_2 et C devant être introduites dans les préformes. Le taux de charge de la suspension finale est généralement supérieur à 10%vol. Par exemple, si une composition chimique finale de type 80%vol. ZrB_2 + 20%vol. SiC est visée, un mélange initial de 88,66%vol. ZrB_2 + 11,34%vol. C doit être préalablement introduit en considérant une réaction complète et unique du noir de carbone avec le silicium.

Tableau 17 : Conditions de stabilisation pour différentes suspensions de ZrB₂ ou C.

Matériau	Taux de charge en %vol.	Mélange de solvant, proportion en %vol.	Dispersant nature et quantité en %m. par g de poudre sèche	pH
ZrB ₂	5 à 20	30%vol. eau 70%vol. éthanol	1%m. PEI	8 à 10
C	1 à 10	30%vol. eau 70%vol. éthanol	1%m. DisperBYK181	8 à 10

Tableau 18 : Caractéristiques des suspensions de ZrB₂ à 20%vol., C à 5%vol. et d'un mélange équimoléculaire des 2 suspensions stabilisées dans les conditions du Tableau 17. *Les valeurs de viscosité sont trop faibles et ne permettent pas une mesure fiable et reproductible avec l'appareil utilisé, néanmoins les valeurs sont inférieures à 4mPa.s⁻¹.

Matériau	Essai de sédimentation sur 24h	Potentiel zêta en mV	Distribution granulométrique	Viscosité en mPa.s
ZrB ₂	Stable	+72	Inchangée d ₅₀ ≈ 1,0 μm	8,8 ± 0,3
C	Stable	-135	Inchangée d ₅₀ ≈ 1,3 μm	< 4 *
ZrB ₂ + C	Stable	100 à 110	Mélange des 2 distributions granulométriques	< 4 *

En résumé, la stabilisation des suspensions permet d'éviter toute agglomération ou agrégation des particules. Les mesures ponctuelles du potentiel zêta présentent des valeurs absolues bien supérieures à 30mV (valeur minimale pour une bonne stabilité). Les essais de sédimentation réalisés sur ces suspensions montrent une très bonne stabilité dans le temps, au moins 24h sans démixtion, ni sédimentation.

III.1.b. Imprégnation des préformes par les poudres

L'aspiration de poudres submicroniques a été choisie préférentiellement du fait de la possibilité d'atteindre des taux de comblement de la porosité d'une préforme fibreuse suffisamment élevés en un seul cycle d'imprégnation [BERNARD, 1997]. Les imprégnations sont réalisées pendant une durée fixée à 2h avec l'application simultanée d'une pression de 3bar de N₂ sur la surface supérieure de la préforme, et par tirage du vide grossier (1mbar étant la pression limite atteinte par la pompe à effet venturi) sur la surface inférieure (échantillons d'environ 5mm d'épaisseur).

Après séchage, les variations de masse et la mesure de la porosité résiduelle ont permis de calculer les taux de comblement du volume poreux initial. Une moyenne d'environ 44±10%vol. de comblement est généralement obtenue. La porosité résiduelle après imprégnation de poudres est inférieure à 20%vol. sur les échantillons sélectionnés pour la suite du procédé.

La mesure par pycnométrie hélium de la porosité et par porosimétrie mercure de la distribution de taille de pores ont été effectuées pour justifier du comblement homogène de la porosité. Un exemple est présenté sur le graphique de la Figure 55. Dans ce cas, le comblement est calculé à environ 50%vol. de la porosité initiale. En effet, la porosité initiale est de l'ordre de 31,2%vol. et la porosité après imprégnation de l'ordre de 16±2%vol. (moyenne entre les valeurs de porosité résiduelle calculées par variation de masse, pycnométrie hélium et porosimétrie mercure). Le décalage de la courbe de distribution de taille de pores, d'une gamme de diamètre entre 10 et 100μm à une gamme inférieure à 2μm, prouve le bon comblement de la porosité. Deux populations de taille d'entrée de pores sont

observées après imprégnation. Elles peuvent correspondre à la porosité entre les grains de poudres, et à la porosité entre les blocs de poudres du fait de la possible présence de fissures de retrait liées au séchage.

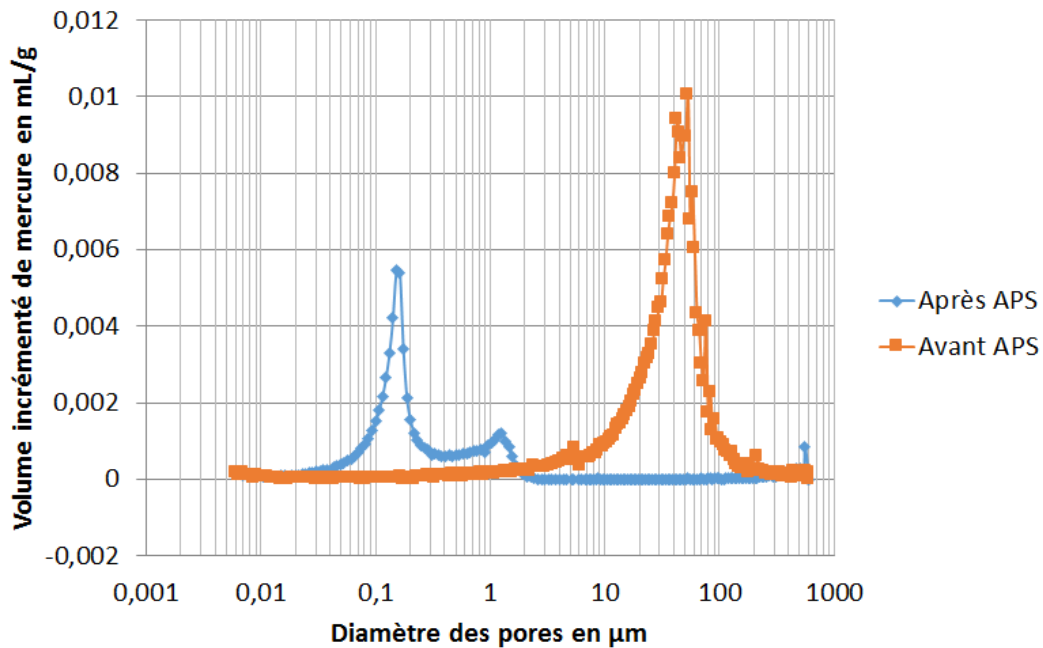


Figure 55 : Distribution de la taille d'entrée des pores par porosimétrie mercure avant imprégnation par APS sur une préforme C_f/C non comblée par des poudres ; et après imprégnation par APS d'une préforme C_f/C par une suspension chargée à 10%vol. uniquement de ZrB₂ (d₅₀=1µm) stabilisée dans les conditions du Tableau 17.

L'influence de l'orientation des fibres par rapport à la direction principale d'imprégnation a également été évaluée. Elle dépend de l'usinage des échantillons. Ainsi, 2 sens d'imprégnation ont été testés : **(i)** parallèle et **(ii)** perpendiculaire à la direction d'aiguilletage. Les variations des taux de comblement ne sont pas assez significatives pour déterminer un sens d'imprégnation préférentiel. Du point de vue de l'application industrielle, le sens d'imprégnation par APS parallèle à la direction des fils d'aiguilletage a été choisi pour tous les échantillons. Après évaporation du solvant par un séchage en étuve à 100°C, les échantillons sont densifiés par infiltration de silicium liquide.

III.2. Infiltration réactive de silicium fondu

L'imprégnation d'un milieu poreux par un liquide est globalement contrôlée par le phénomène de capillarité. Cette force motrice permet la progression du liquide au sein du milieu poreux. Les différentes interactions entre le liquide, le solide et le gaz environnant peuvent également avoir une influence non négligeable sur l'infiltration. L'Annexe 5 résume les notions théoriques sur les mécanismes d'infiltration d'un milieu poreux par un liquide (synthèses bibliographiques issues de la thèse de J.-C. Ichard [ICHARD, 2002] et A. Marchais [MARCHAIS, 2016]).

Certaines caractéristiques du milieu poreux peuvent être modulées pour améliorer l'infiltration d'un liquide : **(i)** la perméabilité, **(ii)** la distribution de taille de pores, **(iii)** la tortuosité, ou **(iv)** la surface spécifique. Néanmoins dans le cadre de cette thèse, la préforme fibreuse est considérée homogène et invariante. Les propriétés du liquide ont alors une influence prédominante : la densité, la viscosité et la tension de surface. Les interactions ayant lieu entre le liquide et le solide, par exemple carbone solide et silicium liquide, peuvent conduire à une modification de la surface du solide, en termes de

composition chimique ou d'état de surface. La mesure de l'angle de mouillage du silicium liquide sur les différents constituants du composite ainsi que son évolution au cours du temps permettra d'évaluer les affinités entre le silicium liquide et le carbone solide. La réactivité entre carbone et silicium permet la formation de SiC. Il faut néanmoins limiter la consommation du PyC de la matrice de consolidation par le silicium afin de préserver les fibres de carbone d'une attaque par le silicium. La détermination de la cinétique de formation de SiC sera réalisée grâce à des expériences en température pour différents temps de palier.

III.2.a. Propriétés du silicium liquide

La température de fusion du silicium est proche de 1415°C (enthalpie de fusion de 47kJ/mol). Sa tension de vapeur est faible jusqu'à 1400°C, mais augmente de manière significative dès son point de fusion. La densité, la tension de surface, ou encore la viscosité du silicium diminuent avec l'élévation de la température [PAMPUCH, 1986 ; BATTEZZATI, 1989 ; SASAKI, 1995 ; NAKANISHI, 2000 ; RHIM, 2000]. La diminution de ces propriétés avec la température peut permettre d'améliorer son infiltration au sein d'un milieu poreux. Le ratio entre la tension de surface σ et la viscosité dynamique η est un indicateur de la cinétique de pénétration d'un liquide pour une géométrie de pore donnée. Plus la valeur est élevée, plus le liquide s'écoule rapidement [ICHARD, 2002]. La comparaison du ratio σ/η pour différents métaux est présentée dans le Tableau 19 et montre que le silicium possède un ratio suffisamment élevé pour considérer un écoulement rapide. L'évolution de ce rapport en fonction de la température est présentée sur la Figure 56 [KIMURA, 1997 ; MAGNANT, 2012]. Une température supérieure à 1430°C permettra une infiltration plus rapide du silicium. Pour ces travaux, une température de 1450°C a été maintenue en palier pendant 30 minutes.

Tableau 19 : Point de fusion, tension de surface et viscosité dynamique de plusieurs métaux et du silicium [EUSTATHOPOULOS, 1999 ; ICHARD, 2002].

Matériau	Point de fusion en °C	Tension de surface σ en J/m ²	Viscosité dynamique η en mPa.s	Rapport σ/η en m/s
Etain, Sn	232	0,56	1,8	311
Plomb, Pb	328	0,46	2,6	177
Aluminium, Al	660	0,91	2,7	337
Argent, Ag	961	0,97	4,3	226
Silicium, Si	1410	0,77	1,2	642

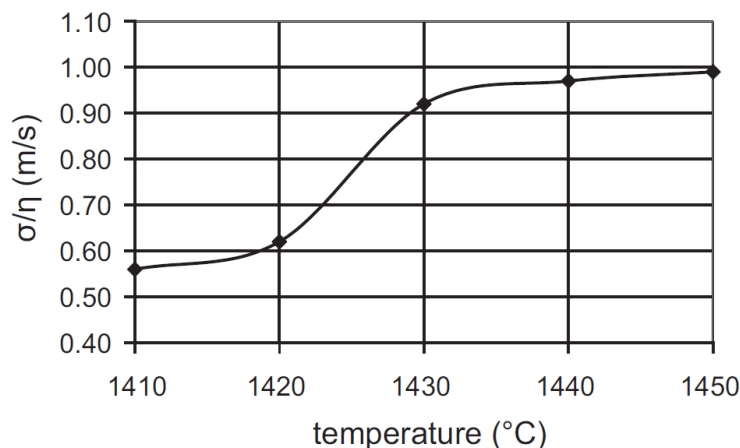


Figure 56 : Évolution du rapport tension de surface/viscosité dynamique en fonction de la température pour le silicium [KIMURA, 1997 ; MAGNANT, 2012].

En résumé, les propriétés du silicium sont intéressantes pour l'infiltration d'une préforme fibreuse dans le cas d'un mouillage non réactif. La réaction se produisant entre le silicium et le carbone pour former le carbure de silicium doit donc être prise en compte.

III.2.b. Réactivité carbone/silicium

Le silicium et le carbone réagissent conjointement pour former du SiC_β. L'enthalpie de formation de SiC est d'environ 69 à 73 kJ/mol [FITZER, 1983]. La chaleur de réaction a été mesurée à environ -115kJ/mol [PAMPUCH, 1986]. La réaction est exothermique et dépend fortement de la nature du carbone [BEHRENDT, 1994 ; SINGH, 1995 ; SANGSUWAN, 1999]. Une variation locale de la température est attendue. La solubilité du carbone dans le silicium liquide reste cependant inférieure à 1%at. C jusqu'à 3000K. La diffusion du carbone dans le silicium liquide est d'autant plus rapide que la température est élevée. Le coefficient de diffusion peut être calculé par l'Équation 32 [PAMPUCH, 1986]. Le Tableau 20 regroupe plusieurs valeurs de ces propriétés en fonction de la température pour le système carbone-silicium liquide.

$$D_{C \rightarrow Si} = 0,755 \cdot 10^{-3} \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Équation 32}$$

Avec D le coefficient de diffusion du carbone dans le silicium, Q l'énergie d'activation en J/mol, R la constante des gaz parfaits égale à 8,31J/K.mol, et T la température en K.

Tableau 20 : Évolution de plusieurs propriétés en fonction de la température dans le système carbone-silicium liquide [PAMPUCH, 1986].

	1770 K	2200 K	2300 K	2350 K	2400 K	2500 K
Solubilité du carbone dans le silicium liquide C_T en g/cm³	1x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻³	5,1x 10 ⁻³	6,7x10 ⁻³	8,5x10 ⁻³	1,3x10 ⁻²
Coefficient de diffusion du carbone D_C x10⁵ en cm²/s D _C = 0,755.10 ⁻³ exp (-Q/RT) où Q = 9150 cal/mole ou 38,3 kJ/mole	5,3	9,3	10,2	10,6	11,1	12,0
Masse volumique ρ en g/cm³ ρ = 2,49-2,722x10 ⁻⁴ (T-1683)	2,47	2,25	2,32	2,31	2,30	2,27

L'infiltration de silicium dans un carbone poreux ou dans une préforme C_f/C conduit donc à la formation de SiC. L'infiltration, et donc le mouillage, sont réactifs. De nombreux travaux issus de la littérature ont permis la densification de pièces ou composites par infiltration de silicium liquide [POPPER, 1961 ; HILLIG, 1975 ; LUTHRA, 1993 ; BEHRENDT, 1994 ; SANGSUWAN, 1999 ; GADOW, 2000 ; ICHARD, 2002 ; KRENKEL, 2004 ; GRIESSER, 2012 ; MAGNANT, 2012]. La formation *in situ* de SiC, aussi appelé RBSC ou RBSiC pour « reaction bonded silicon carbide », joue un rôle prépondérant dans l'infiltration de silicium. Le mouillage du silicium liquide est meilleur sur SiC que sur C. Les cinétiques d'infiltration sont améliorées sitôt que les parois du réseau poreux sont recouvertes de SiC. Cependant la formation de SiC par réaction de Si et C se fait avec une forte expansion volumique de la phase solide et un rétrécissement des canaux d'infiltration du Si_(l). Cette formation de SiC ralentira puisque la couche formée est une barrière de diffusion au C et Si, éléments nécessaires à sa croissance.

L'évaluation de l'angle de contact entre silicium et carbone au cours du temps permettra de déterminer l'influence de l'évolution de l'interface entre ces deux éléments avec la formation de SiC. L'évaluation de la cinétique de formation du SiC dans la préforme C_f/C permettra d'estimer la vitesse de formation de SiC ainsi que la consommation de PyC.

III.2.c. Évolution de l'angle de contact entre Si et PyC

L'infiltration de silicium fondu au sein d'une préforme C_f/C comblée ou non par des poudres de ZrB₂ (+C) est de type réactive puisqu'elle met en jeu une réaction entre Si et C (noir de carbone, pyrocarbone ou fibre C). La mesure de l'angle de mouillage du silicium sur le pyrocarbone devrait permettre d'évaluer si les modifications de surface vont influencer la progression du silicium au sein des porosités.

Lors d'essais sur un banc de mouillage réactif, du silicium est mis en contact avec le PyC (élaboré par CVI) de préformes C_f/C fortement densifiées. Les mesures d'angle de mouillage sont réalisées sur les clichés enregistrés en continu par une caméra CCD pendant un traitement thermique à 1450°C sous balayage d'argon à pression atmosphérique. En palier à 1450°C, l'angle de mouillage décroît de 110 à moins de 20° en 60s (Figure 57). Les moyennes ont été extraites de 5 essais différents. La diminution des écarts types confirme l'établissement progressif d'une interface en SiC (présence de SiC confirmée par DRX et observations MEB-EDS). Le silicium liquide mouille mieux le carbure de silicium que le carbone. Ces expériences montrent qu'après 1 minute, l'imprégnation des préformes devrait commencer. Les résultats sont en accord avec la littérature : à 1430°C la valeur obtenue à l'équilibre correspond à l'angle de mouillage du silicium liquide sur SiC ($\theta \approx 30\text{-}40^\circ$) [WHALEN, 1975 ; LI, 1996]. De plus, ils montrent également une dépendance de l'angle de mouillage avec le temps. La nature du carbone (pyrolytique ou vitreux par exemple) et sa rugosité peuvent également jouer un rôle sur l'angle de mouillage. L'angle de mouillage du silicium liquide est généralement plus faible pour le pyrocarbone (angle inférieur à 30°) que le carbone vitreux.

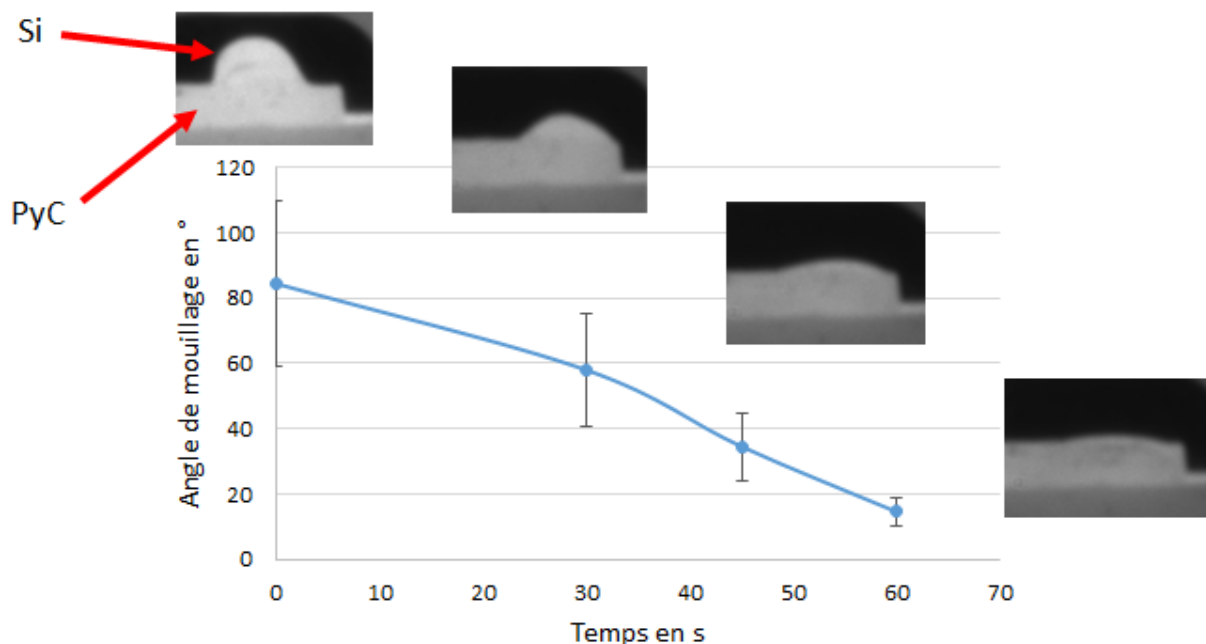


Figure 57 : Évolution de l'angle de mouillage de Si_(l) et PyC_(s) en fonction du temps à T=1450°C sous balayage d'argon à pression atmosphérique et exemples de clichés obtenus avec une caméra CCD.

Le mouillage est donc amélioré par la formation de SiC. Il faut cependant maîtriser la croissance de cette couche puisque sa formation a lieu grâce à la consommation des différents constituants en carbone du composite. Dans les préformes C_f/C, une partie du carbone provient de la consolidation PyC qui protège les fibres de carbone ex-PAN. Afin de déterminer le temps de d'infiltration nécessaire et pouvoir assurer une protection optimale des fibres, la cinétique de formation du SiC a été suivie à la température de RMI.

III.2.d. Cinétique de formation *in situ* du SiC

Afin de s'assurer que le renfort fibreux n'est pas dégradé lors de la densification, les cinétiques de formation du SiC et donc de consommation du PyC (pré-consolidation protégeant les fibres C_f) ont été extraites d'essais d'infiltration. L'utilisation du banc de mouillage réactif permet de figer le système après un traitement thermique contrôlé. Une quantité excessive de silicium est placée sur des préformes C_f/C poreuses. Le système est porté à 1450°C sous un balayage d'argon pendant 1, 5 et 10 minutes de palier. La mesure des épaisseurs de SiC formé et de PyC restant en bord de fils a été réalisée au MEB sur sections polies. Même si elle est mesurée, l'épaisseur de PyC consommée peut être déduite de celle de SiC formée. Le tracé de la vitesse de croissance du SiC permet de mettre en évidence une croissance selon une loi de type puissance (Équation 33).

$$e = k \cdot t^{1/x}$$

Équation 33

Avec $k = 1,82$ à $1,92 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1/x}$ à $T = 1450^\circ\text{C}$, e l'épaisseur de SiC formé en μm , t le temps de palier en min et $x = 2,6 \pm 0,3$.

La diffusion du carbone est ralentie à travers la couche de SiC et limite ainsi la croissance de cette couche. Un amortissement est observé sur la courbe de la Figure 58. Le décalage à l'origine de la courbe indique qu'une couche homogène de SiC est formée de manière quasi-instantanée par réaction à l'interface PyC_(s)/Si_(l). La loi de croissance est proche d'une tendance linéaire en début de réaction. Ensuite, lorsque la couche de SiC s'épaissit, la diffusion du carbone est ralentie et freine la vitesse de croissance du SiC.

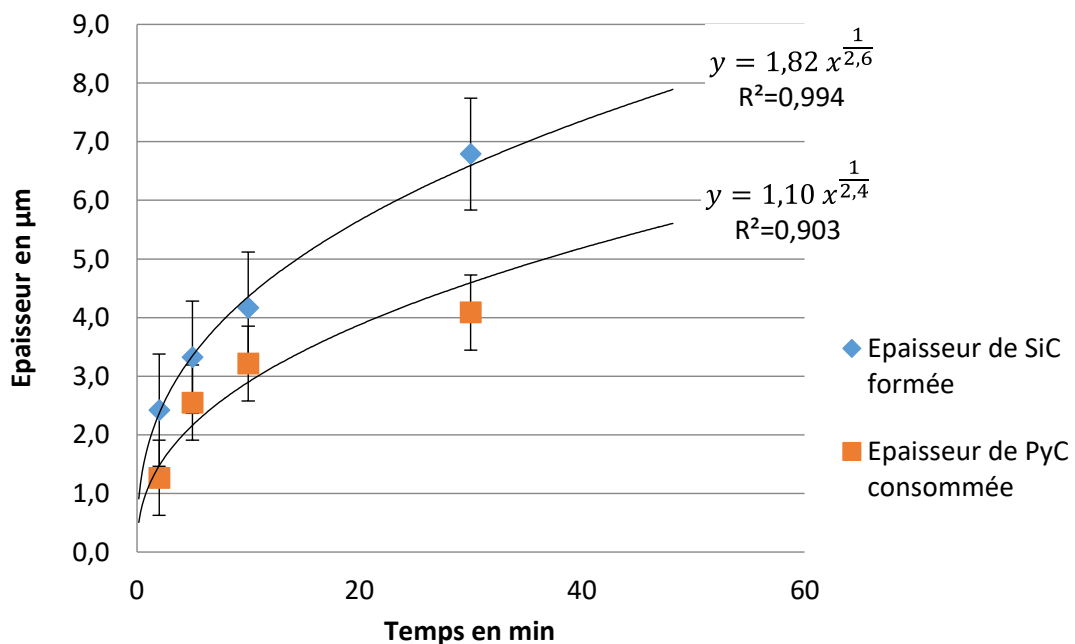


Figure 58: Évolution des épaisseurs de SiC formé *in situ* et de SiC consommé à 1450°C sous balayage d'argon à pression atmosphérique en fonction du temps de palier lors d'essai d'interaction entre Si et PyC (morceau de C_f/C).

Dans la littérature, deux mécanismes sont généralement proposés pour expliquer la formation et la croissance de SiC par réaction du silicium liquide et du carbone solide. Le premier tient compte d'une dissolution du carbone dans le silicium liquide et de la précipitation de SiC lorsque le silicium liquide est saturé en carbone [PAMPUCH, 1986]. Le deuxième mécanisme considère la formation instantanée d'amas de SiC par dissolution du carbone dans le silicium liquide, ces amas s'adsorbent à l'interface Si/C et croissent par germination-croissance pour former une couche continue de SiC [ZHOU, 1993 ; LI, 1996]. Ce mécanisme est limité par la diffusion. La croissance de SiC est ralentie et contrôlée par la diffusion de C et Si à travers SiC. Comme le carbone diffuse plus rapidement que le silicium dans SiC, la croissance de SiC est contrôlée par la diffusion des lacunes de carbone. La croissance de SiC semble suivre une loi de type puissance de même formule que l'Équation 33 [ZHOU, 1993]. Dans ce cas, le système Si-C est évalué entre 1430 et 1510°C et les coefficients sont $x=4$ et $k\approx 3$, où k est dépendant de la température.

S'il s'infiltré jusqu'aux fibres de carbone, le silicium liquide les attaque et dégrade leurs propriétés mécaniques. Des essais préalables sur préformes C_f/C revêtues par 1µm de PyC montrent qu'il est nécessaire d'avoir une épaisseur de PyC plus épaisse pour éviter l'attaque des fibres (Figure 59). Avec 1µm de PyC consommé en 2 minutes à 1430°C, le résultat est en accord avec la Figure 58. Les résultats obtenus sont proches de la littérature et indiquent qu'une épaisseur limite de SiC peut être atteinte. Cette couche joue le rôle de barrière de diffusion du métal vers les fibres de carbone. En 30 minutes de RMI à 1450°C, l'épaisseur de PyC consommée (déduite de celle de SiC formée) est d'environ 4,2µm. Le temps de RMI ne devra pas excéder 30 minutes pour assurer une non-attaque des fibres à travers tout le composite.

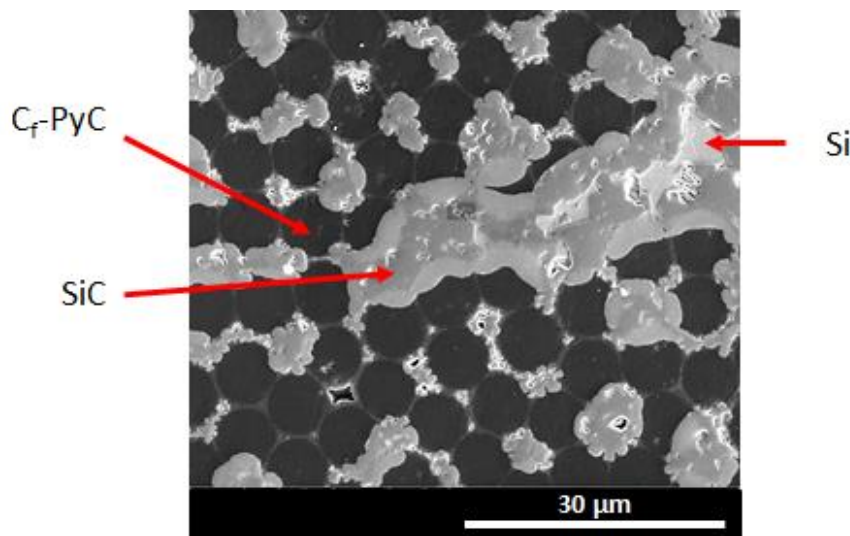


Figure 59 : Cliché MEB EDS d'une préforme C_f/PyC (1µm) de 50%vol. de porosité initiale, après imprégnation sous vide par une suspension ZrB₂+C et densification par RMI de silicium à 1430°C pendant 2 minutes sous balayage d'argon à pression atmosphérique [NICOLE, 2014].

III.2.e. Taux de silicium résiduel et composition finale des composites en fonction de la quantité de carbone

Dans la littérature, il a été montré que les dimensions externes d'une préforme poreuse constituée de carbone n'évoluent pas lors de l'infiltration de silicium liquide [BEHRENDT, 1994]. Il est alors possible de calculer la fraction volumique de porosité minimale conduisant à l'obtention de SiC

grâce à une réaction complète du carbone lors d'une infiltration de silicium. Il faut donc considérer tous les éléments mis en jeu lors de l'élaboration :

- les fibres de carbone ex-PAN ;
- la pré-consolidation PyC élaborée par CVI ;
- les poudres de ZrB_2 et C introduites par APS en proportions variables.

Le taux de comblement de la porosité par les poudres s'étend de 0 à un maximum de 74%vol. de la porosité initiale dans le cas d'un empilement compact théorique de sphères dures. Après APS, une certaine quantité de silicium est nécessaire pour permettre un comblement complet de la porosité restante pour obtenir une densification complète du CMC. Sans tenir compte de la formation de SiC par réaction du PyC ou C avec Si, ce taux de silicium peut aller de 100%vol. de la porosité initiale si aucune poudre n'est introduite par APS, à 26%vol. pour un comblement maximal par les poudres.

Dans le cas d'un mélange de ZrB_2 et de noir de carbone introduit par APS, la réaction du silicium avec le noir de carbone est considérée préférentielle. Après la consommation totale du noir de carbone, le silicium réagit avec le pyrocarbone. La quantité de pyrocarbone pouvant réagir s'étend de 0 à 100%vol. du volume de PyC-CVI total disponible dans la préforme initiale. Si 100%vol. du pyrocarbone est consommé alors les fibres de carbone seront attaquées.

La distribution de l'épaisseur de PyC est hétérogène dans les fils de fibres. Lors du dépôt de PyC par CVI, la quantité de PyC déposée autour des fibres est différente à cœur et en bordure des fils. En effet, plus le dépôt progresse, plus l'infiltration devient difficile à cœur des fils. Les porosités des fils se bouchent progressivement et l'accès du gaz précurseur de carbone est bloqué. Il est donc considéré qu'au moins 50%vol. de la quantité de PyC totale se trouve en surface des fils.

Grâce aux coefficients de variation volumique liés à la réaction du silicium avec le carbone (noir de carbone ou pyrocarbone), il est possible de calculer les compositions chimiques finales des matériaux afin d'extraire la quantité de silicium résiduel pouvant être présente dans le matériau final (modèle similaire au modèle de Behrendt et Singh [BEHRENDT, 1994]). Lorsque la quantité de silicium résiduel est nulle, l'effet de « choking off » a lieu. La proportion de pyrocarbone associée à une quantité nulle de silicium résiduel sera par la suite appelée proportion critique de pyrocarbone. Cette proportion critique correspond à la fraction volumique de PyC consommé par rapport à la fraction volumique de PyC totale dans le composite C_i/C . Pour rappel, les caractéristiques des préformes et les propriétés physico-chimiques considérées sont regroupées dans le Tableau 21 et le Tableau 22.

Tableau 21 : Caractéristiques des préformes de carbone C_i/C utilisées.

Caractéristique	Valeur
%vol. de porosité initiale	32
%vol. matière carbonée	68
%vol. fibres exPAN	31,76
%vol. PyC (CVI)	36,24

Tableau 22 : Propriétés physico-chimiques des matériaux considérés.

Matériau	Masse atomique en g/mol	Masse volumique en g/cm ³
Noir de carbone	12,01	1,88
Pyrocarbone (CVI)	12,01	2,13
Silicium	28,08	2,33
Carbure de silicium	40,1	3,23
Diborure de zirconium	112,84	6,1

Plusieurs proportions de ZrB₂ et C ont été considérées pour le mélange de poudres. Les résultats sont présentés dans le Tableau 23. Plus le taux de comblement par APS augmente, plus la proportion critique de PyC diminue (Figure 60).

Tableau 23 : Proportion critique de PyC par rapport au volume de PyC-CVI total dans les préformes C_f/C, conduisant à une quantité nulle de silicium résiduel, en fonction du mélange de poudres et du taux de comblement obtenu après APS.

Taux de comblement par APS fixé	Proportion critique de PyC en %vol. calculée dans le cas d'une imprégnation par ZrB ₂	Proportion critique de PyC en %vol. calculée dans le cas d'une imprégnation par un mélange ZrB ₂ + 15%vol. C
30	51,7	48,6
40	43,6	39,4
50	36,7	31,5
60	29,9	23,7

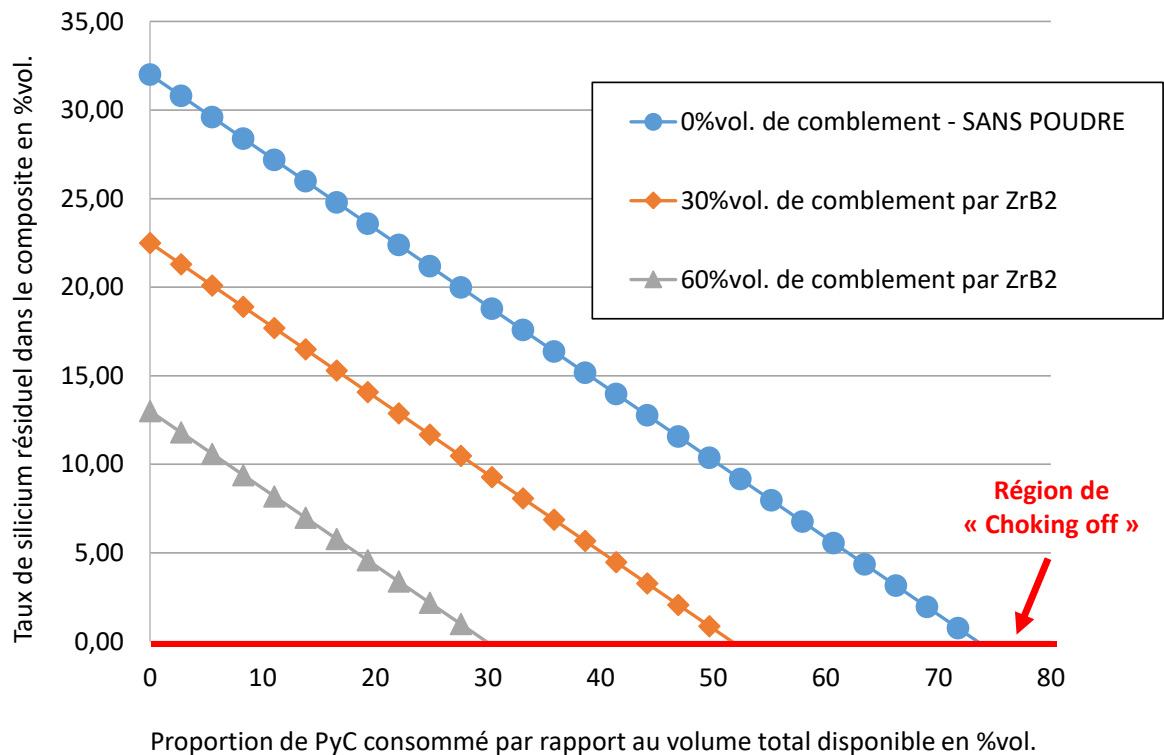


Figure 60 : Influence du taux de comblement sur le taux de silicium résiduel en fonction du taux de PyC-CVI consommé lors de l'infiltration de Si(l) dans une préforme C_f/C comblée uniquement par une poudre de ZrB₂.

De même, plus la proportion de noir de carbone dans le mélange de poudres ZrB_2+C augmente, plus la proportion critique de PyC diminue (Figure 61). L'ajout de noir de carbone permet de diminuer d'autant plus la quantité de PyC consommée, et assure une meilleure protection des fibres lors de l'infiltration de silicium liquide.

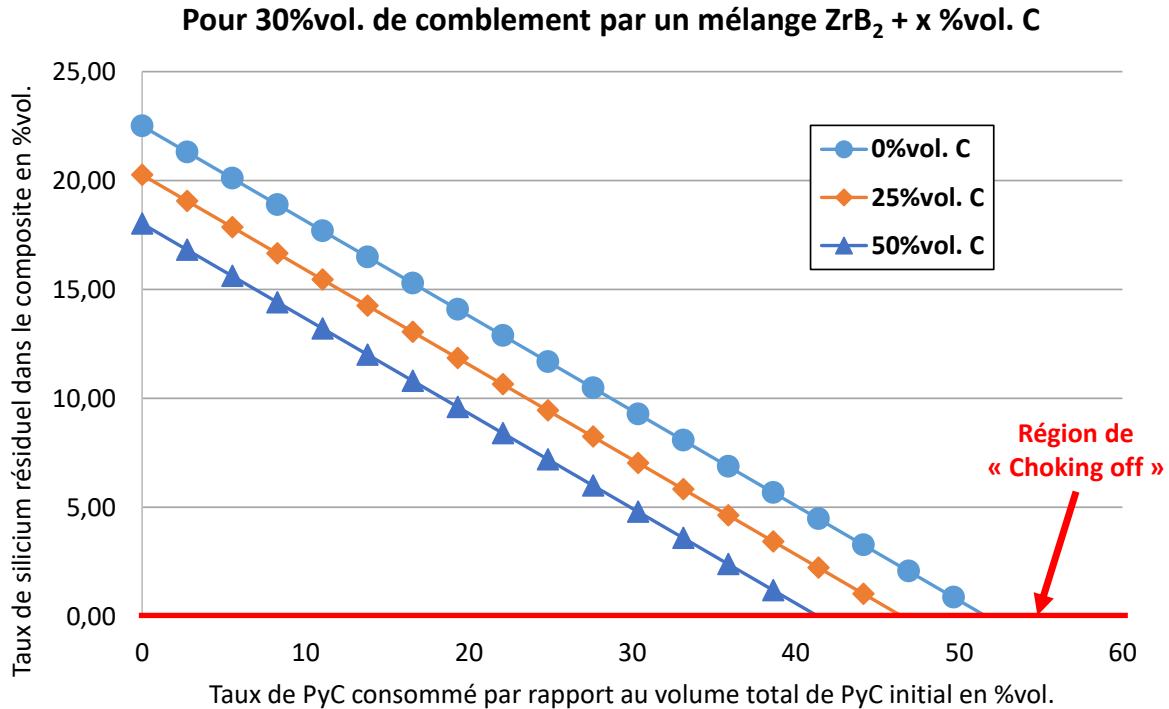


Figure 61 : Influence de la proportion de noir de carbone sur le taux de silicium résiduel en fonction du taux de PyC-CVI consommé lors de l'infiltration de $Si_{(l)}$ dans une préforme C/C comblée à hauteur de 30%vol. de la porosité initiale par un mélange de poudres ZrB_2+C .

Au bilan, à partir de 30%vol. de comblement par APS, la quantité de pyrocarbone conduisant au « choking off » est toujours inférieure à 50%vol. de la quantité totale de pyrocarbone disponible dans la préforme. Dans ces conditions, les fibres de carbone ne seront pas attaquées. La quantité de PyC déposée en surface des fils est suffisante pour assurer une protection suffisante du renfort fibreux lors de l'infiltration de silicium liquide. Bien sûr, certaines fibres peuvent être attaquées si des chemins de diffusion s'ouvrent (par l'intermédiaire de fissures dans la matrice PyC par exemple), mais la profondeur d'attaque sera limitée. Le cas idéal d'une réaction complète du silicium avec le carbone reste néanmoins peu probable, du fait d'une réaction limitée par la diffusion du carbone à travers la couche de SiC formée. La vitesse d'infiltration étant dépendante de la porosité résiduelle après imprégnation de poudres et de la proportion de carbone (noir de carbone et PyC-CVI) pouvant réagir avec le silicium, il s'agit grâce aux observations morphologiques de déterminer si l'infiltration est complète et homogène dans l'ensemble des composites et d'évaluer la présence ou non de silicium résiduel.

III.3. Identification et répartition des phases après RMI

L'identification des phases a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) en surface et en section sur les échantillons après élaboration. Après densification du composite par RMI de Si, les phases cristallines identifiées par DRX sont ZrB_2 , SiC, C (fibres et PyC confondus) et Si (exemple de diffractogramme sur la Figure 62).

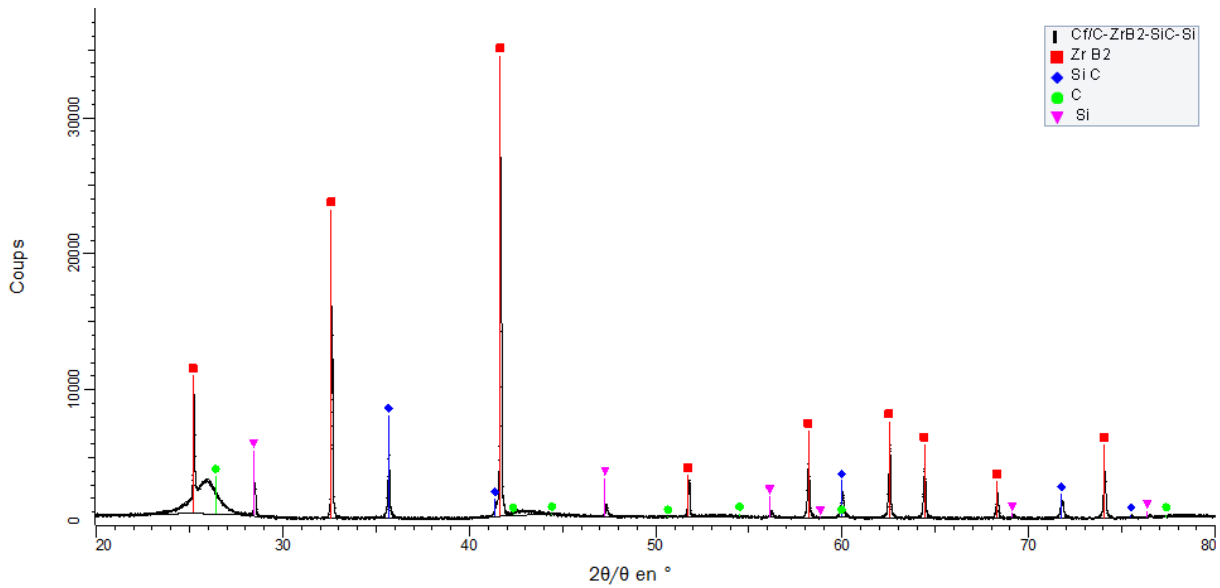


Figure 62 : Diffractogramme issu de l'analyse DRX en section d'un composite $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$ obtenu après imprégnation de ZrB_2 à hauteur de 50%vol. de comblement et infiltration de $Si(l)$ à 1450°C pendant 30min sous vide secondaire.

Les observations structurales et morphologiques réalisées au microscope électronique à balayage ont permis de déterminer la microstructure générale des composites $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$ (Figure 63). Une couche continue et homogène de carbure de silicium est formée le long des consolidations PyC autour des fils de fibres sans les endommager. La consommation du pyrocarbone est limitée et les fibres ne sont pas endommagées. Cette couche de SiC permet d'assurer une liaison forte entre la matrice et les fibres. Les particules de ZrB_2 sont distribuées de manière homogène dans l'ensemble des pores du composite. Ces particules sont à la fois incrustées dans le silicium résiduel de la matrice, et également incluses dans la couche de SiC formée *in situ*. Le silicium résiduel est principalement concentré au centre des pores initiaux de la préforme. La bonne adhérence entre PyC et matrice permet d'éviter la formation de fissures lors de l'élaboration. La porosité observée est principalement fermée et située dans les fils de fibres. Cette porosité était déjà présente dans les préformes C_f/C initiales après consolidation par le PyC.

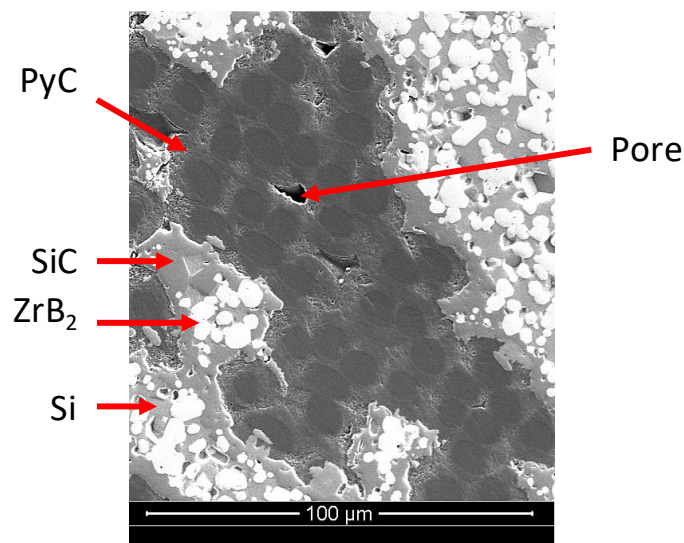


Figure 63 : Micrographie MEB en électrons secondaires d'un composite $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$, après imprégnation de ZrB_2 à environ 50%vol. de comblement, et densification par RMI de Si à 1450°C pendant 30 minutes sous vide.

Une analyse d'image réalisée avec le logiciel ImageJ permet d'estimer les proportions de chaque composé dans la matrice. Le seuillage des différents niveaux de gris permet d'obtenir une composition chimique qualitative de la matrice. Pour l'exemple de la Figure 63 la composition estimée est donnée dans le Tableau 24. La précision de la quantification dépend fortement de la qualité de l'image et des différences de contraste entre les phases. De plus, un nombre trop important de phase ne permet pas d'améliorer la précision de l'analyse d'image. Néanmoins, les premières estimations réalisées montrent une proportion importante de silicium résiduel après élaboration.

Tableau 24 : Composition chimique estimée de la matrice de l'échantillon présenté sur la Figure 63, par seuillage des niveaux de gris à l'aide du logiciel ImageJ.

Composé	Proportion en %vol.
ZrB ₂	41,6 ± 8,5
SiC	29,4 ± 1,7
Si	29,0 ± 10,2

Au bilan, les composites ainsi élaborés présentent les phases réfractaires recherchées, ZrB₂ et SiC, avec cependant la présence de silicium résiduel. La formation *in situ* de SiC par réaction du silicium avec le PyC permet d'assurer une continuité entre fibres et matrice. La cohésion de l'ensemble et l'absence de fissures justifient l'absence de chemins préférentiels pour la propagation des espèces oxydantes et corrosives à cœur des matériaux. La présence de silicium libre peut néanmoins conduire à un endommagement prématuré des composites en conditions de service. En effet, à une température supérieure à 2000°C le silicium peut (i) soit réagir fortement avec le carbone du renfort fibreux en passant de l'état solide à l'état liquide ; (ii) soit être évaporé en passant de l'état liquide à l'état vapeur, créant ainsi des porosités à travers lesquelles les espèces oxydantes et corrosives pourront facilement progresser à cœur du composite pour le dégrader. L'évaluation du comportement à ultra haute température devra permettre de juger de la viabilité de tels composites pour une application en propulsion spatiale et de comprendre les mécanismes qui interviennent dans la dégradation et/ou la protection du composite.

IV. Essais sous torche oxyacétylénique sur composites C_f/C-ZrB₂-SiC-Si

Afin d'évaluer le comportement des matériaux en conditions de propulsion spatiale, il faut pouvoir simuler des conditions environnementales proches de cette application. Des tests sous torche oxyacétylénique ont été réalisés et ont permis d'atteindre au moins 2000°C dans une atmosphère oxydante et corrosive sous haut flux gazeux. L'influence des paramètres d'essais a été déterminée sur le comportement des composites C_f/C-ZrB₂-SiC-Si obtenus par APS de ZrB₂ et RMI de Si. Plusieurs facteurs ont été particulièrement caractérisés :

- l'évolution de la température sur la surface testée et le gradient de température dans l'épaisseur des échantillons ;
- les épaisseurs de matériaux consommées et les épaisseurs d'oxydes formées ;
- l'identification de la nature des phases et leur répartition dans les matériaux.

IV.1. Évolution de la température en cours d'essai

L'enregistrement par la caméra thermique des thermogrammes à la surface des échantillons permet d'observer la distribution de la température en cours d'essai. Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel Altair. Les thermogrammes de la Figure 64 permettent de visualiser la forme de la zone la plus chaude sur les échantillons et de vérifier l'homogénéité de la température dans cette zone. La forme annulaire de la flamme influe directement sur la forme de cette zone. Avec un angle d'incidence de 90°, les températures les plus hautes se trouvent concentrées dans une zone annulaire. Tandis que pour une configuration inclinée, avec un angle de 65°, l'impact de la flamme sur une surface plane prend une forme elliptique. Du fait des faibles dimensions des échantillons (20x20x5mm³), les températures les plus chaudes se trouvent dans une zone en forme de croissant.

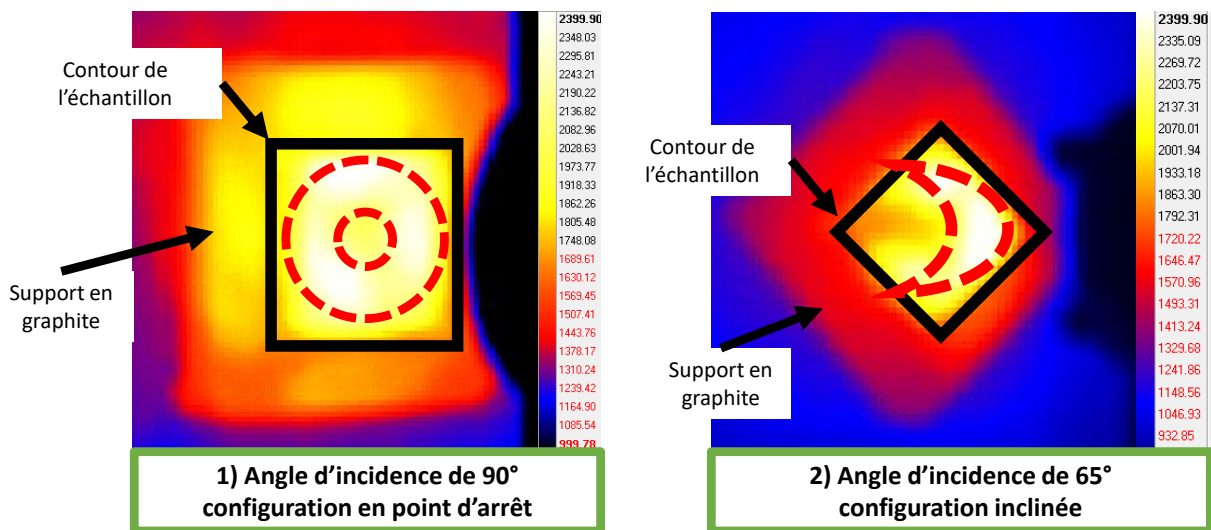


Figure 64 : Thermogrammes enregistrés en cours d'essai sur C_f/C-ZrB₂-SiC-Si par la caméra thermique et traités avec le logiciel Altair, pour la configuration en point d'arrêt avec un angle d'incidence de 90° (à gauche) et la configuration inclinée avec un angle d'incidence de 65° (à droite). La zone la plus chaude est délimitée par les pointillés rouges (---).

La mesure de la température en face arrière pour la configuration en point d'arrêt n'est possible qu'avec l'insertion d'un thermocouple, du fait de l'encombrement des dispositifs de sécurité de la cabine de test (panneau d'aspiration notamment). Un thermocouple type S (platine-10% rhodium/platine) a été utilisé car ce thermocouple possède une résistance élevée à l'oxydation et à la corrosion. La mesure de la température est possible en continu jusqu'à environ 1550°C (usage ponctuel jusqu'à 1700°C, également température d'utilisation maximale de la gaine isolante en alumine). Au contact des échantillons, 3 essais ont montré que la température excède 1550°C, puisque les thermocouples ont rompu. Ce thermocouple n'est pas adapté pour une mesure en continu en contact de la face arrière. Une distance de sécurité de 5 mm entre la pointe du thermocouple et la face arrière a permis de mesurer une température de l'ordre de 1600°C pour tous les échantillons testés (la température de la face arrière est donc supérieure à 1600°C). En configuration inclinée, il est possible de mesurer la température de la face arrière en continu grâce à un pyromètre bichromatique. L'évolution de la température en face avant et en face arrière peut être observée simultanément. Un exemple est présenté sur le graphique de la Figure 65.

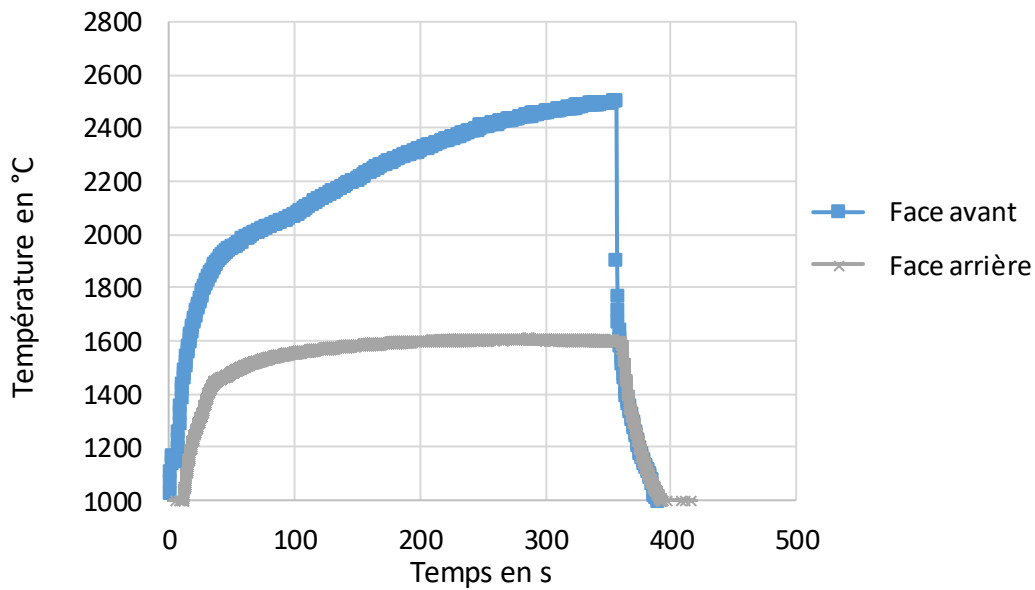


Figure 65: Évolution de la température en face avant (caméra thermique avec $\epsilon=0,75$) et arrière (pyromètre bichromatique) pendant un essai de 360s en configuration inclinée à 65° sur un composite $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$.

Pour tous les échantillons de type $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$, la température de la surface impactée par la flamme croît graduellement tout au long des essais. Aucun palier en température n'est atteint. De plus, un gradient thermique supérieur à 400°C est observé à travers les échantillons. Le développement d'une couche d'oxydes sur toute la surface des échantillons permet d'accumuler la chaleur en surface et limite son transfert vers le composite. En effet, les oxydes ZrO_2 et SiO_2 pouvant être formés à partir de ZrB_2 , SiC et Si apportent une isolation thermique efficace au matériau sous-jacent (en comparant les conductivités thermiques de chacun des matériaux considérés, Tableau 25).

Tableau 25 : Propriétés thermiques des différents constituants présents dans les matériaux composites en cours d'essai sous torche oxyacétylénique [FAHRENHOLTZ, 2007 ; MOULIN, 2008 ; GRIESSER, 2012 ; CAMUS, 2016 ; TANG, 2017].

Matériau	Conductivité thermique en W/m.K	Coefficient d'expansion thermique en $\cdot 10^{-6}/K$
Fibre de carbone ex-PAN et PyC	10-150	2,5
ZrB_2	60	5,9
SiC	100-220	4-4,3
Si	60-150	2,6
ZrO_2	2,5-3	7,5-13
SiO_2	0,5-1,5	0,55-6

Les mesures simultanées des températures en face avant et arrière permettent de mettre en avant un effet de barrière thermique (Tableau 26). Quel que soit le mélange gazeux ou l'angle d'incidence utilisé, la température atteinte est en moyenne de 2200°C (mesurée par la caméra thermique avec $\epsilon = 0,75$ ou par le pyromètre bichromatique). La température en face arrière est toujours inférieure à 1700°C (mesurée par le pyromètre bichromatique). Au regard des gradients thermiques obtenus sur une pièce de 5mm d'épaisseur, une épaisseur plus importante pourra aisément accroître ce gradient. Du point de vue de l'application visée, ce type de composites permettrait de limiter l'échauffement des pièces périphériques.

Tableau 26 : Moyennes des températures maximales atteintes en face avant (mesurée par caméra thermique avec $\epsilon=0,75$) et face arrière (mesurée par *un thermocouple ou **un pyromètre bichromatique), selon le type d'échantillon (composition de mélange de poudres variable, mais épaisseur initiale constante de 5mm) et la configuration de test utilisée (angle d'incidence et mélange gazeux variables). NM = non mesurée.

Configuration	N°1		N°2		N°2-bis	
Angle d'incidence en °	90		90		65	
Type d'échantillon	T _{max} face avant (°C)	T _{max} face arrière (°C)	T _{max} face avant (°C)	T _{max} face arrière (°C)	T _{max} face avant (°C)	T _{max} face arrière (°C)
APS ZrB ₂ + RMI Si	2140 ± 100	>1600*	2210 ± 100	NM	2180 ± 200	1664 ± 15**
APS ZrB ₂ +13%vol.C + RMI Si	2190 ± 30	>1600*	2260 ± 30	NM	2320 ± 200	1612 ± 15**

Au bilan, la forme de la zone la plus chaude est dictée par la forme annulaire de la flamme qui impacte la surface des échantillons. Les mesures de températures réalisées simultanément en face avant et arrière montrent que le développement d'une couche d'oxydes en surface permet d'apporter un effet de barrière thermique efficace au composite. Les paragraphes suivants détaillent l'influence des paramètres d'essai sur les épaisseurs et les compositions des couches d'oxydes formées.

IV.2. Influence des paramètres d'essais sur les couches d'oxydes formées en surface

IV.2.a. Influence de l'angle d'incidence de la flamme

L'angle d'incidence de la flamme correspond à l'angle entre l'axe de la torche et la surface initiale de l'échantillon. Deux configurations ont été utilisées pour les essais avec des valeurs d'angle de 90° et 65°. L'orientation de l'axe de la torche par rapport à la surface testée a un effet direct sur la vitesse des gaz impactant l'échantillon. En effet, un angle de 90° permet de simuler une configuration de point d'arrêt, c'est-à-dire que la vitesse des gaz au droit du point d'impact de la torche peut être considérée comme nulle. L'inclinaison de la torche avec un angle de 65° permet d'augmenter la vitesse des gaz au point d'impact. Les vitesses des gaz sont estimées en fonction des débits et pressions des gaz à température ambiante. À une température proche de 2000°C, compte tenu de la variation de volume des gaz, la vitesse n'en sera qu'augmentée. Les vitesses sont au moins supérieures à 100m/s.

La vitesse des gaz a une influence certaine sur le comportement en oxydation/corrosion des matériaux. Par exemple, les lois de prédiction de la récession de SiO₂ sont principalement fonction de la vitesse des gaz et du taux d'humidité de l'atmosphère de test. Pour une pression partielle de vapeur d'eau constante, l'augmentation de la vitesse des gaz accélère d'autant plus la récession de SiO₂ (modèle basé sur la loi de diffusion de Fick : Équation 34) [OPILA, 2003].

$$k_r \propto \frac{P_{H_2O}^2}{P_{tot}^2} \frac{1}{v^2}$$

Équation 34

Avec k_r la constante de récession, P_{H_2O} la pression partielle en eau, P_{tot} la pression totale et v la vitesse des gaz.

Les sections de deux composites identiques de type $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$, testés dans les mêmes conditions de flux mais pour 2 angles d'incidence différents, sont présentées sur la Figure 66. Pour un angle d'incidence de 65° , la formation d'une cavité au niveau de la zone d'impact de la torche illustre un phénomène de récession exacerbé (en accord avec l'extérieur de la zone la plus chaude, voir Figure 64). Bien que l'aspect de surface général soit rugueux pour les deux configurations, les échantillons testés en point d'arrêt à 90° présente une progression de la récession constante sur toute la surface, aucune cavité ne se développe au niveau du point d'impact de la torche.

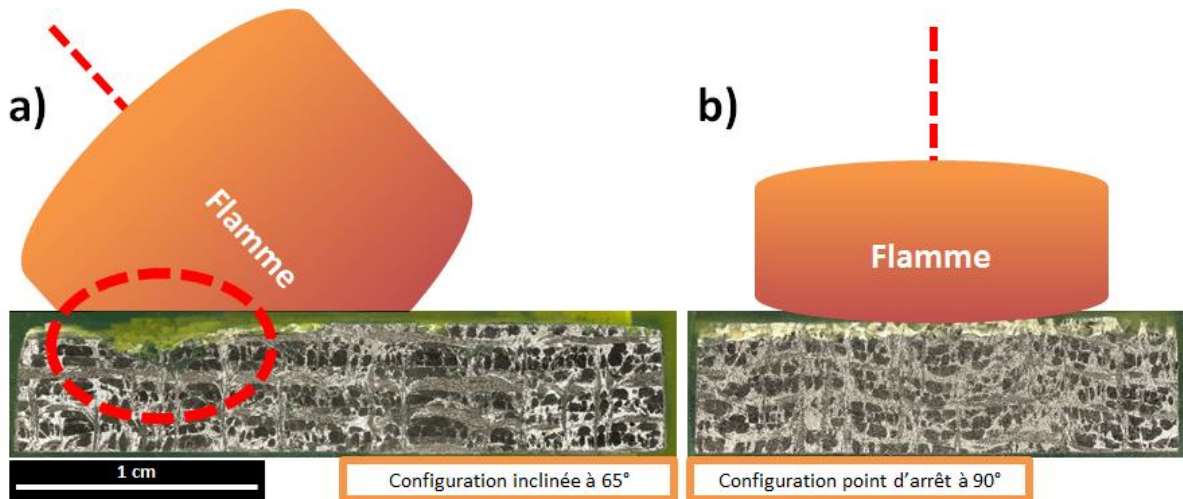
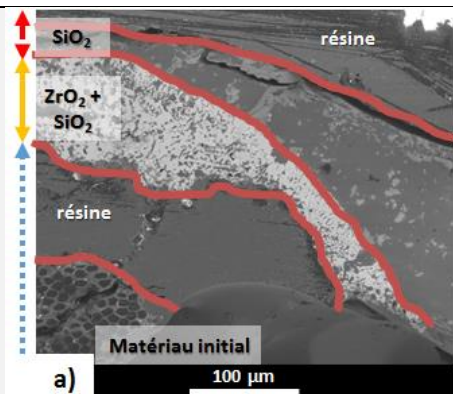
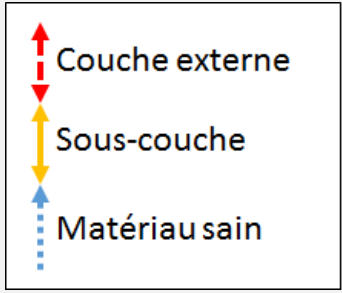
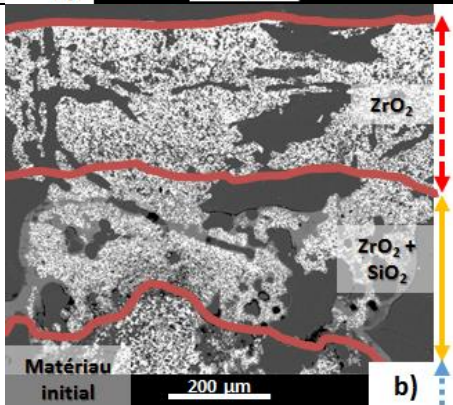
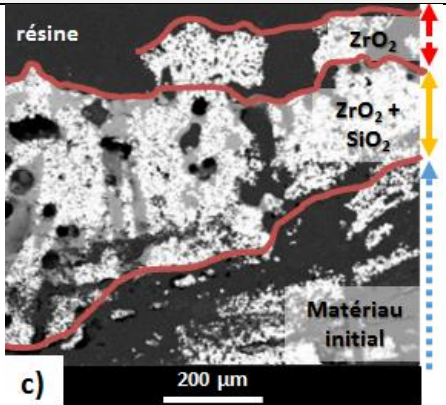
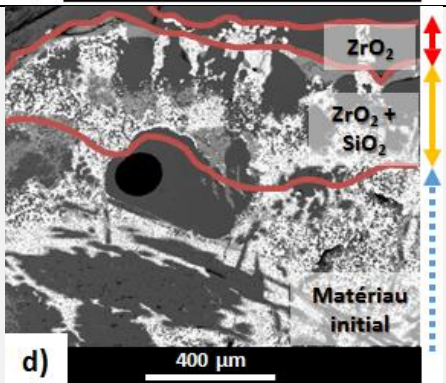


Figure 66 : Clichés MO de la section polie de deux composites $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$ testés pendant 260s avec une flamme composée de CO_2 , H_2O et C_2H_2 et un angle d'incidence de la flamme de a) 90° et b) 65° .

Avec une vitesse de gaz plus importante à 65° , le renouvellement de l'atmosphère oxydante et corrosive est considérable et une vitesse de récession des oxydes plus élevée est attendue. De plus, les forces de cisaillement induites par l'impact de la flamme et le frottement dû au passage des gaz à la surface peuvent altérer l'intégrité des couches d'oxydes formées en surface. Par exemple, les micrographies b et c du Tableau 27 montrent la formation d'une couche externe d'oxyde formée de zircon (ZrO_2) qui se développe sous la forme d'un squelette poreux et fragile. Pour une durée d'essai similaire de 260s, l'épaisseur de cette couche externe décroît significativement d'une valeur d'environ $250 \pm 85\mu m$ pour un angle d'incidence de 90° , à environ $90 \pm 85\mu m$ pour 65° . Sur la micrographie c, des discontinuités le long de la couche externe semblent indiquer l'arrachement de particules de ZrO_2 , certainement entraînées par le cisaillement de la flamme. Une trop faible quantité de SiO_2 (liquide), voire même l'absence de cette phase dans la couche, ne permet pas de boucher les nombreux pores et ainsi d'apporter une certaine tenue mécanique.

Au bilan, les essais en configuration inclinée à 65° implique une vitesse de gaz plus importante à la surface de l'échantillon qui permet un renouvellement plus rapide de l'atmosphère de test. L'apport constant d'espèces oxydantes et corrosives conduit à une épaisseur de matériau consommée plus importante. De plus, le cisaillement provoqué par le balayage de la flamme à la surface oxydée peut provoquer le décollement de particules d'oxydes et donc accélérer d'autant plus les phénomènes de récession.

Tableau 27 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des couches d'oxydes formées en surface après des essais sous torche oxyacétylénique sur des composites C_i/C-ZrB₂-SiC-Si en fonction de la composition de la flamme [dont a) CO₂/H₂O/O₂ et b, c, d) CO₂/H₂O/C₂H₂], de l'angle d'incidence de la flamme [dont a, b) 90° et c, d) 65°] et de la durée d'essai totale [dont a) 180, b, c) 260 et d) 360s].

Composition de la flamme	Durée d'essai totale en s	Angle d'incidence à 90°	Angle d'incidence à 65°
CO ₂ H ₂ O O ₂	180	 <p>a) 100 μm</p>	
CO ₂ H ₂ O C ₂ H ₂	260	 <p>b) 200 μm</p>	 <p>c) 200 μm</p>
	360	-----	 <p>d) 400 μm</p>

IV.2.b. Influence de la composition du mélange gazeux

L'effet de la composition de la flamme (CO₂/H₂O/O₂ ou CO₂/H₂O/C₂H₂ avec P_{H₂O} similaire) sur le comportement des matériaux a été observé pour des durées d'essai identiques (voir micrographies a et b du Tableau 27). Lorsqu'un composite de type C_i/C-ZrB₂-SiC-Si est exposé dans une flamme en configuration point d'arrêt (90°) contenant à la fois de l'oxygène et de l'eau, une couche de silice amorphe (SiO₂) se développe en extrême surface des couches d'oxydes. En revanche, lorsque la flamme ne contient pas d'oxygène, mais uniquement de l'eau et de l'acétylène, la couche externe n'est constituée que de zircon de structure monoclinique (ZrO₂). Quelle que soit la composition de la

flamme, sous cette couche externe se trouve une sous-couche formée d'un mélange ZrO_2+SiO_2 au contact du matériau initial non oxydé et non endommagé.

Pour une même durée d'exposition totale dans la flamme, l'épaisseur totale de la couche globale d'oxydes augmente sensiblement lorsque la flamme ne contient pas d'oxygène (voir Tableau 28). La proportion en vapeur d'eau étant constante dans chacune des flammes, la présence d'oxygène induit la formation de silice (protectrice) plus rapidement que sa volatilisation par réaction avec l'eau et formation d'hydroxydes volatiles. Pour la flamme contenant un excès d'acétylène, la volatilisation de la silice par l'eau est plus rapide que sa formation par réaction d'oxydation avec H_2O ou CO_2 . De surcroît, la diffusion des molécules d'eau est favorisée à travers les canaux poreux du squelette solide de ZrO_2 . Ainsi, la volatilisation de la silice présente dans la sous-couche ZrO_2+SiO_2 est accentuée.

Tableau 28 : Influence de la composition de la flamme sur les épaisseurs moyennes des différentes couches d'oxydes formées à la surface de composites $C_i/C-ZrB_2-SiC-Si$ testés sous torche oxyacétylénique orientée à 90° pendant 180s .

Composition de la flamme	$CO_2/H_2O/O_2$	$CO_2/H_2O/C_2H_2$
Épaisseur moyenne de la couche externe de SiO_2 en μm	60 ± 34	-
Épaisseur moyenne de la couche externe de ZrO_2 en μm	-	187 ± 60
Épaisseur moyenne de la sous-couche formée de ZrO_2+SiO_2 en μm	77 ± 37	199 ± 47
Épaisseur totale d'oxyde en μm	140 ± 70	413 ± 68

La morphologie des couches d'oxydes est similaire quelle que soit la nature de la flamme. Deux familles de porosités se distinguent :

- des macropores : l'oxydation active des fils de carbone laisse une porosité de taille équivalente à celle du fil initial ;
- des micropores : ces pores se développent principalement entre les grains de ZrB_2 lors de leur oxydation en ZrO_2 , la présence de SiO_2 peut permettre de les boucher, dans le cas contraire ces porosités restent vides.

Au bilan, à taux d'humidité constant, la présence d' O_2 dans la flamme provoque la formation plus rapide en surface de SiO_2 . En l'absence d' O_2 , la volatilisation de SiO_2 par réaction avec H_2O est plus rapide que sa formation. La silice est cependant présente au contact du matériau non oxydé et reste confinée à l'intérieur des pores de ZrO_2 .

IV.2.c. Influence de la durée d'essai totale

Les composites $C_i/C-ZrB_2-SiC-Si$ testés sous torche oxyacétylénique avec un angle d'incidence de 65° et une composition de flamme identique montrent une augmentation de l'épaisseur totale d'oxydes avec une durée d'essai croissante (voir Tableau 29). La morphologie et la composition des différentes couches d'oxydes sont identiques quelle que soit la durée de l'essai. Par exemple, à 260 et 360s, les micrographies c et d du Tableau 27 présentent une couche externe de ZrO_2 et une sous-couche ZrO_2+SiO_2 de mêmes microstructures.

L'augmentation de la durée d'essai n'a pas d'influence sur la composition chimique des couches d'oxydes, ni leur localisation. Seules les épaisseurs des couches d'oxydes formées augmentent conjointement avec la durée d'essai.

Tableau 29 : Influence de la durée d'essai sur les épaisseurs moyennes des couches d'oxydes formées à la surface de composites C_f/C-ZrB₂-SiC-Si testés sous torche oxyacétylénique, avec une flamme de type CO₂/H₂O/C₂H₂ orientée à 65°.

Durée d'essai totale en s	260	360
Épaisseur moyenne de la couche externe de ZrO ₂ en µm	90 ± 63	260 ± 93
Épaisseur moyenne de la sous-couche formée de ZrO ₂ +SiO ₂ en µm	90 ± 57	180 ± 88
Épaisseur totale d'oxyde en µm	180 ± 120	440 ± 180

IV.3. Efficacité de la protection apportée par la matrice ZrB₂-SiC-Si au composite C_f/C

IV.3.a. Influence des paramètres d'essai sur les épaisseurs consommées

Plusieurs paramètres permettent d'évaluer l'efficacité de la protection apportée à un composite C_f/C comme par exemple l'épaisseur consommée de matériau. Cette mesure correspond à la variation entre l'épaisseur initiale du composite et l'épaisseur de matériau non oxydé restant. L'épaisseur des couches d'oxydes formées n'est pas prise en compte. Les mesures sont effectuées au niveau de la zone d'impact de la flamme, qui correspond également à la zone ayant atteint la température la plus élevée. Les variations d'épaisseurs consommées sont représentées sur le graphique de la Figure 67 pour différentes conditions d'essais (en fonction de la composition chimique de la flamme, de l'angle d'incidence de la torche et de la durée d'essai).

Pour un angle de 90°, le changement de composition gazeuse d'une flamme contenant à la fois H₂O et O₂ à une flamme sans O₂ provoque une augmentation de l'épaisseur consommée. Cette augmentation peut être reliée à une volatilisation accrue de SiO₂, permettant une progression plus rapide de l'oxydation. En effet, le débit des gaz est environ 2 fois plus élevé pour le mélange gazeux CO₂/H₂O/C₂H₂ et une vitesse de récession plus élevée de la silice est attendue. Au regard des écarts types obtenus sur les mesures, l'augmentation de la durée d'essai de 260 à 360s n'induit pas une variation significative de l'épaisseur consommée dans le cas d'une configuration inclinée à 65° (configuration la plus sévère).

Les écarts types sont calculés à partir d'une moyenne réalisée sur au moins 20 mesures. Néanmoins, pour une configuration inclinée à 65°, la zone de mesure est restreinte au volume sous la zone d'impact de la flamme sur la surface (diamètre de la zone la plus chaude > 5mm). La zone de mesure peut s'étendre sur environ 15mm dans le cas d'une configuration en point d'arrêt. L'origine de ces fluctuations importantes à 65° peut provenir de différents facteurs :

- un régime turbulent proche de la surface ;
- une dépendance plus marquée à la rugosité initiale de la surface ;
- une surface exposée restreinte qui limite la zone représentative de l'architecture fibreuse ;
- des taux de fibres et de matrice qui varient fortement le long de la zone analysée ;
- une orientation différente des fibres.

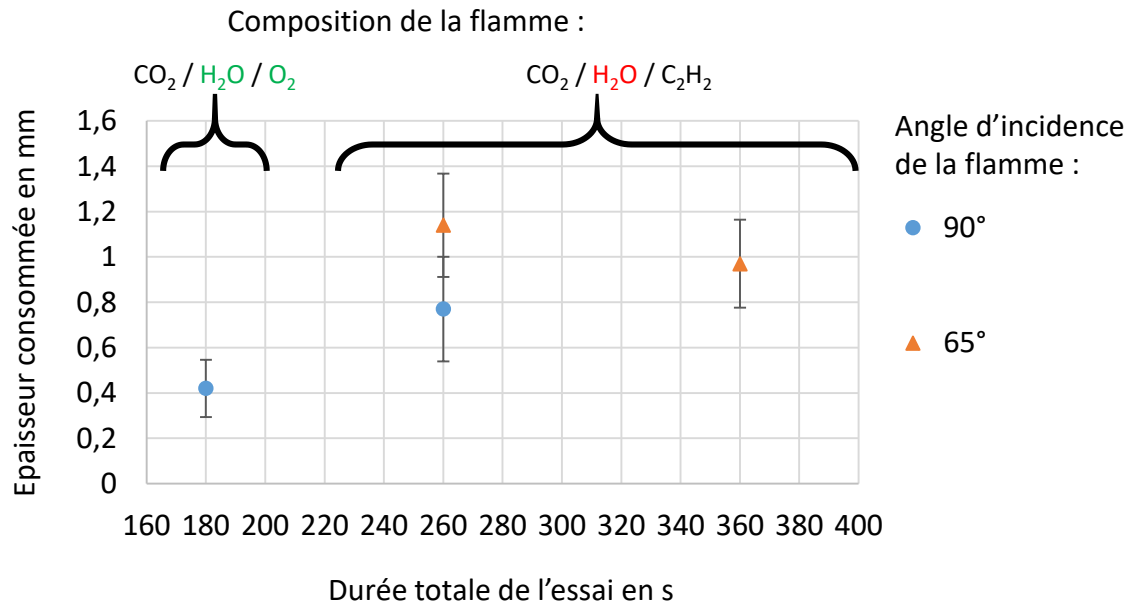


Figure 67: Évolution de l'épaisseur consommée au niveau de la zone d'impact de la flamme pour des composites C_f/C-ZrB₂-SiC-Si après essais sous torche oxyacétylénique pendant 180, 260 ou 360s, selon un angle d'incidence de 90° ou 65° pour une flamme de type CO₂/H₂O/O₂ ou CO₂/H₂O/C₂H₂.

La différence des épaisseurs consommées après 260 et 360s vis-à-vis des épaisseurs des couches d'oxydes formées reflète l'hétérogénéité de l'architecture et également l'hétérogénéité de répartition des différents composés en surface. La faible variation d'épaisseur consommée peut être reliée à une bonne stabilité des couches d'oxydes qui assurent une protection suffisante et efficace du matériau sous-jacent.

Néanmoins, les épaisseurs formées d'oxydes (poreux) au regard des épaisseurs consommées de matériau indique une forte volatilisation d'oxyde. La progression de l'oxydation semble cependant ralentie, et n'est pas accélérée vis-à-vis d'un composite C_f/C.

IV.3.b. Protection des fibres situées proche de la surface

Après les essais sous torche, la surface de tous les échantillons apparaît très rugueuse (Figure 68). Les irrégularités d'épaisseurs sont à relier à l'architecture du composite et à la texture du renfort fibreux. Les fibres situées proches de la surface des échantillons ne sont pas suffisamment protégées. Si celles-ci ne sont pas enrobées par la matrice ZrB₂-SiC-Si, elles sont préférentiellement oxydées et consommées lors de l'établissement du front d'oxydation. En effet, une épaisseur trop faible de SiC ou de matrice ZrB₂-SiC-Si les recouvre.

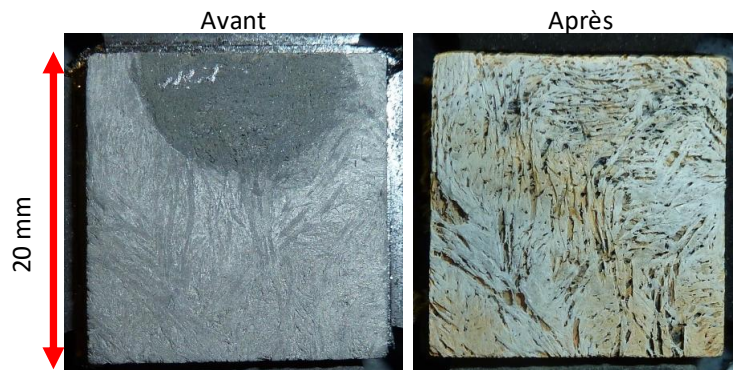


Figure 68: Photographies de la surface d'un composite C_f/C-ZrB₂-SiC-Si avant et après un essai sous une flamme CO₂/H₂O/O₂ orientée à 90° pendant une durée d'essai totale de 260s.

Les observations morphologiques en section, réalisées au niveau de la surface testée, montrent une protection efficace quelle que soit l'orientation des fils. Les couches d'oxydes formées au-dessus d'un bloc matriciel (Figure 69-a) sont denses et continues. Observées après refroidissement, ces couches semblent adhérentes à la matrice non oxydée sous-jacente. Au-dessus des fils de fibres perpendiculaires à la surface et pouvant déboucher à l'extérieur (Figure 69-b), un bouchon de silice peut se former par écoulement de cet oxyde liquide à la surface. La silice ralentit l'oxydation du carbone mais ne la stoppe pas. En effet, les bulles de gaz qui sont observées dans la silice solidifiée, sont formées lors de l'évacuation de gaz issus de l'oxydation du carbone. Ces gaz se sont retrouvés piégés lors du refroidissement des échantillons et de la solidification de la silice. La formation de bouchon superficiel de silice est observée uniquement dans le cas d'une flamme riche en oxygène. Dans ce cas précis, l'oxygène contribue à accroître la vitesse de formation de SiO_2 vis-à-vis de celle de volatilisation par réaction avec H_2O .

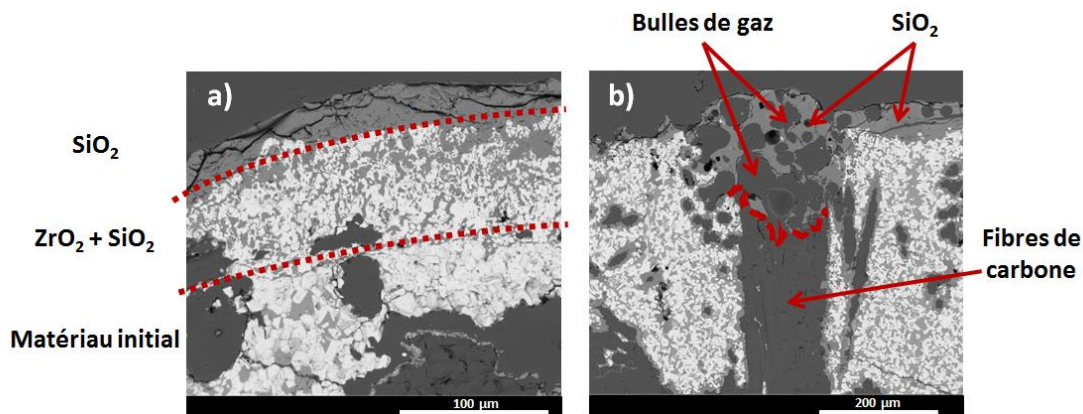


Figure 69 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés des couches d'oxydes a) au-dessus d'un bloc matriciel et b) au-dessus d'un fil de fibres débouchant en surface, pour un composite $\text{C}_f/\text{C}-\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{Si}$ testé sous une flamme de type $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ orientée à 90° pendant 180s.

IV.3.c. Identification et répartition des phases en surface et en section après les essais sous torche oxyacétylénique

Les différents oxydes présents en surface :

Comme montré précédemment, la morphologie des couches d'oxydes est directement reliée à la composition de la flamme, c'est-à-dire à la proportion et au pouvoir oxydant et corrosif de chacun des gaz présents dans la flamme. Elle est également liée à l'angle d'incidence de la flamme lors des essais, c'est-à-dire à la vitesse relative des gaz qui balayent la surface. De manière générale, pour une proportion similaire de vapeur d'eau, une flamme riche en oxygène favorise la formation de silice (liquide à la température d'essai) en couche externe, tandis qu'une couche poreuse de zircon cristallisée est obtenue avec une flamme riche en C_2H_2 . Ces observations sont généralisables à l'ensemble des échantillons testés avec une configuration à 90° .

Cependant, dans le cas d'une flamme riche en C_2H_2 orientée à 65° , de la silice est présente en couche externe uniquement dans la zone centrale de l'échantillon (hors de la zone impactée par la flamme), là où les conditions environnementales favorisent sa formation et son maintien (Figure 70). La volatilisation de la silice est limitée dans cette zone par :

- une vitesse des gaz faible ;
- une température plus faible que la température au point d'impact.

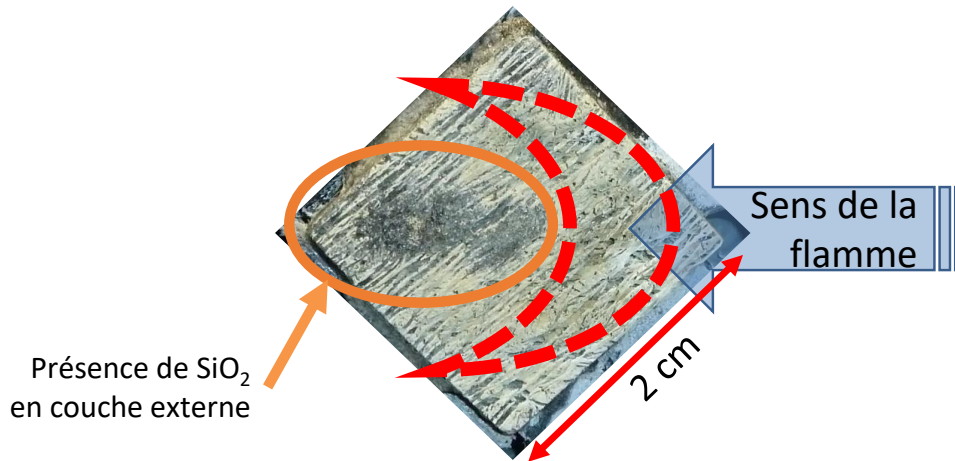


Figure 70 : Photographie d'un composite $\text{C}_7/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ après un essai sous torche oxyacétylénique pendant 260s sous une flamme riche en C_2H_2 orientée à 65° . La zone impactée par la flamme est délimitée par les pointillés rouges (- - -).

Les différentes phases présentes dans les couches d'oxydes en section :

Les analyses par diffraction des rayons X, les observations au microscope électronique à balayage, ainsi que les cartographies élémentaires par spectroscopie X à dispersion d'énergie ont permis d'identifier la nature et la composition chimique des différentes phases présentes après les essais d'oxydation. Tous les éléments du système réactionnel sont identifiés : B, C, O, Si et Zr.

La Figure 71 représente la section d'un composite $\text{C}_7/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ ayant subi un test sous torche avec une flamme riche en O_2 et orientée à 90° pendant 180s. Une couche externe de SiO_2 est identifiée, ainsi qu'une sous-couche formée d'un mélange ZrO_2 et SiO_2 . L'interface entre la sous-couche $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ et le matériau non oxydé sous-jacent est nette et continue. Aucune zone appauvrie en SiC ou Si n'est observée ; la même observation est faite sur les échantillons testés en configuration inclinée à 65° avec une flamme riche en C_2H_2 .

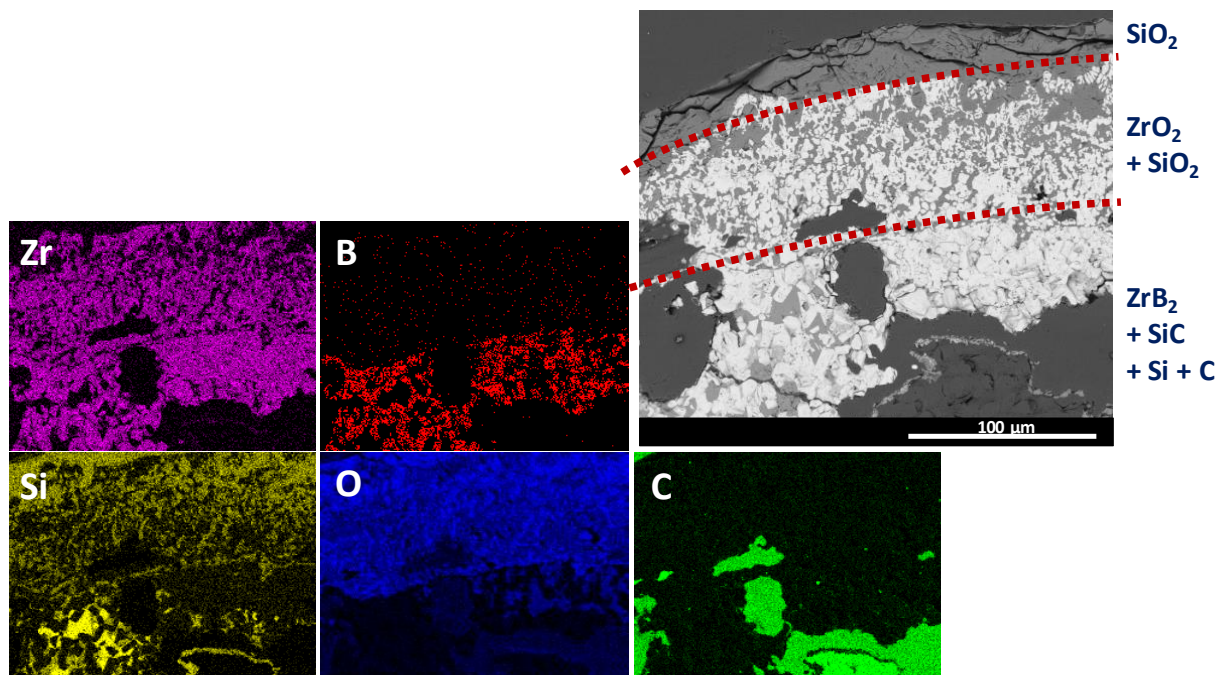


Figure 71 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés et les cartographies X-EDS associées aux éléments (B;C;O;Si;Zr) de la surface d'un composite $\text{C}_7/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ en section après un test sous torche pendant 180s avec une flamme riche en oxygène orientée à 90° .

Dans la littérature, la présence d'une zone d'appauvrissement en SiC est souvent observée au sein même d'une sous-couche de ZrB_2 non oxydée, c'est-à-dire entre les couches d'oxydes et le matériau massif sous-jacent de type ZrB_2+SiC [LEVINE, 2002 ; ZHANG, 2008 ; ANDREANI, 2010]. La plupart de ces travaux sont réalisés sur des échantillons massifs ou monolithes constitués de mélanges en proportions variées de ZrB_2 , SiC et autres composés. Les essais sont généralement réalisés sous une atmosphère stagnante de composition chimique contrôlée (four d'oxydation en enceinte close), ou dans des conditions qui ne favorisent pas un renouvellement continu de l'atmosphère. La présence de cette zone d'appauvrissement en SiC est attribuée à l'oxydation active de SiC avec le départ de Si sous la forme gazeuse SiO du fait d'une pression partielle en oxygène localement faible. Clougherty *et al.* ont également rapporté la présence de cette couche pour des tests à haute température et sous forte pression d'oxygène ($T \approx 1827-2152^\circ C$, sous $P_{O_2} \approx 0,2 \text{ atm}$, échantillons de type $ZrB_{1,89}+20\% \text{ vol. SiC}$) [CLOUGHERTY, 1968], et Tripp *et al.* dans le cas d'une température peu élevée mais uniquement sous pression partielle en oxygène réduite ($T \approx 1400^\circ C$, sous $P_{O_2} \approx 10^{-3,5} \text{ atm}$, échantillons de type $ZrB_2+20\% \text{ vol. SiC}$) [TRIPP, 1973]. À $1927^\circ C$ dans un four fermé sous air, Levine *et al.* ont néanmoins observé l'absence de cette couche pour des échantillons monolithiques de type $ZrB_2+20\% \text{ vol. SiC}$ (voir Figure 72) [LEVINE, 2002].

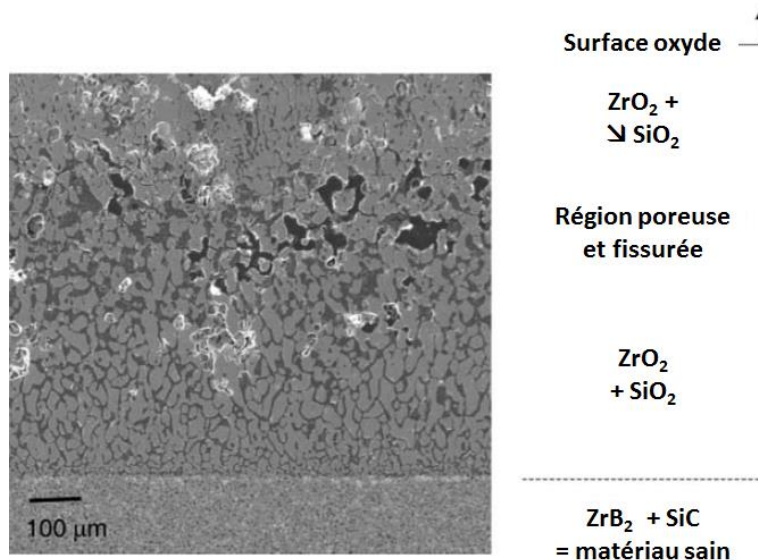


Figure 72 : Micrographie MEB et résultats X-EDS associés à l'observation en coupe d'un échantillon monolithique de type $ZrB_2+20\% \text{ vol. SiC}$ après oxydation dans un four fermé à $1927^\circ C$ sous air pendant 10 cycles de 10 minutes [LEVINE, 2002].

Bien que la vitesse des gaz soit élevée et que les tests d'oxydation/corrosion soient propices à la volatilisation, la proportion de silicium (sous la forme de Si et SiC) est suffisamment élevée pour constituer une source abondante pour la formation de SiO_2 . Les estimations de la composition chimique des matrices montrent que la proportion Si+SiC peut atteindre jusqu'à environ 60%vol. dans la matrice (dans le cas d'une imprégnation par APS uniquement d'une poudre de ZrB_2 suivie d'une infiltration par RMI de $Si_{(l)}$, voir Tableau 24).

La formation de ZrO_2 sous la forme d'un squelette solide et poreux contribue à l'intégrité mécanique de la couche d'oxyde externe et à la rétention de la phase vitreuse SiO_2 . La présence de ces oxydes permet de limiter la diffusion et la progression des espèces oxydantes jusqu'au matériau sain. Finalement, l'oxydation progresse sous la forme d'un front homogène et continu.

Les différentes phases présentes en section dans le composite sous les couches d'oxydes :

Malgré une température supérieure à 1600°C à cœur des échantillons, c'est-à-dire supérieure à la température de fusion du silicium ($T_f \approx 1415^\circ\text{C}$), la microstructure est similaire à celle observée après élaboration. Aucune modification morphologique ou chimique n'est observée (voir Figure 73). Du silicium résiduel est toujours identifié après les essais sous torche (identifié par analyse EDS à 1mm sous la surface et par DRX en section sur toute l'épaisseur). Sa présence n'a pas causé d'endommagement prématuré. Le silicium semble être emprisonné dans la matrice dense, et ne peut ni s'évaporer, ni réagir avec le carbone du renfort. En effet, la diffusion du carbone vers le silicium, et du silicium vers le carbone, est fortement limitée par la présence de la couche de SiC formée *in situ* entre le renfort carboné et le silicium résiduel. Par ailleurs, les grains de ZrB_2 présentent une granulométrie comparable à celle obtenue lors de l'élaboration, et indique une bonne stabilité thermodynamique et chimique vis-à-vis du silicium. Les essais d'oxydation à très haute température n'ont pas conduit à un frittage, ni à une croissance des grains de ZrB_2 .

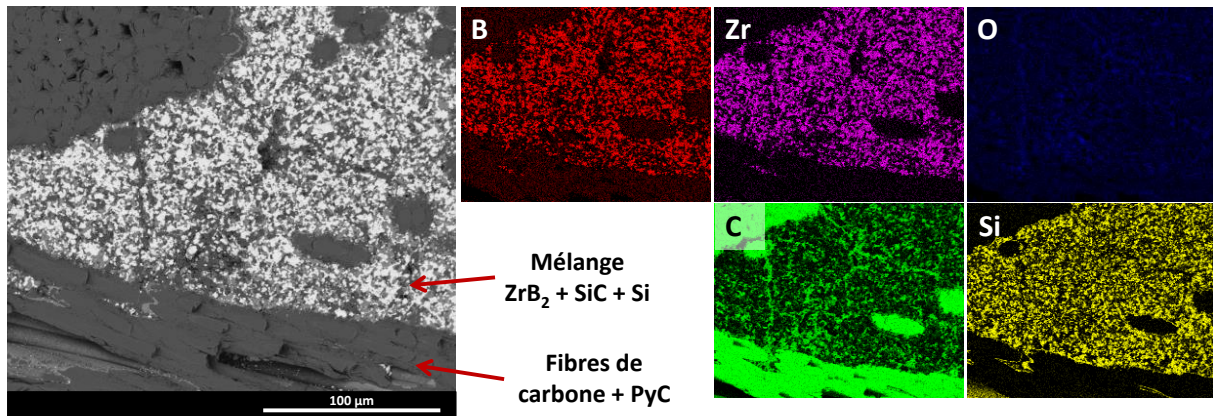


Figure 73 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés en section et les cartographies EDS associées aux éléments (B;C;O;Si;Zr) d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ à 1 mm sous les couches d'oxydes au point d'impact de la torche oxyacétylénique après un essai pendant 180s avec une flamme riche en oxygène orientée à 90° .

IV.4. Comparaison avec un matériau de référence

Afin de comparer la résistance à l'oxydation/corrosion des matrices issues du système (B;C;Si;Zr), des matériaux de référence ont été testés : **(i)** du SiC fritté et **(ii)** un composite de type $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ avec un revêtement SiC. En tenant compte de l'incertitude de la mesure, la température maximale excède les 2000°C sur la totalité des matériaux testés de type $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$. Dans le cas des matériaux de référence SiC fritté et $\text{C}_f/\text{C-SiC}$, la température maximale atteinte à la surface de l'échantillon est seulement comprise entre 1800 et 2100°C pour des conditions de test identiques ; c'est-à-dire même composition du mélange gazeux et même configuration.

La Figure 74 montre la comparaison de l'état d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ par rapport à un composite de référence $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ après le même essai. Dans des conditions identiques, le matériau de référence revêtu de SiC est dégradé sur une épaisseur supérieure à 3 mm (l'échantillon de 3 mm d'épaisseur initiale est percé) et le SiC fritté atteint une épaisseur consommée de $1,4 \pm 0,2\text{mm}$. Les composites de type $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ sont dégradés sur une épaisseur toujours inférieure à 1,2mm (valeur correspondant à l'épaisseur consommée la plus importante pour toutes les compositions de matrice issues du système $\text{ZrB}_2\text{-C+Si}$). Au bilan, les matrices $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ élaborées durant ces travaux semblent apporter une protection améliorée par rapport aux matériaux de référence.

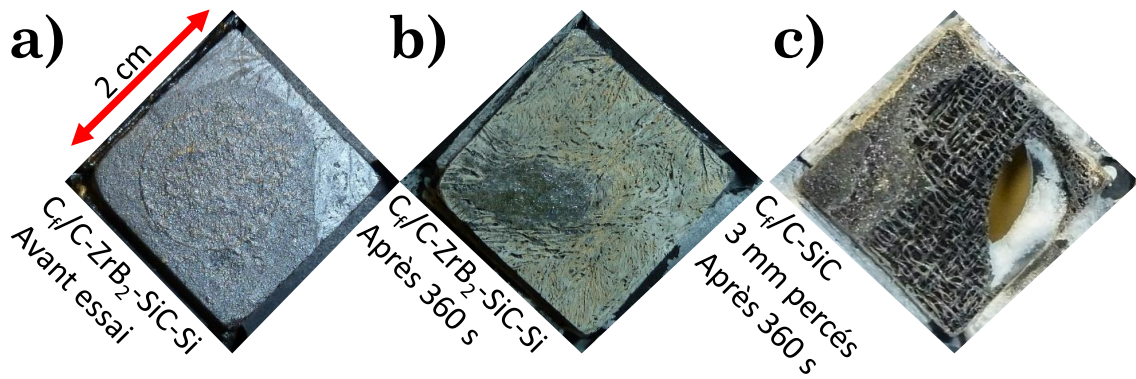


Figure 74 : Photographies de la surface d'un composite $C_7/C-ZrB_2-SiC-Si$ a) avant et b) après un essai de 360 s sous une flamme riche en C_2H_2 et orientée à 65° ; et c) photographie d'un composite de référence $C_7/C-SiC$ après le même essai et dont les 3mm d'épaisseur ont été dégradés.

IV.5. Fiabilité et reproductibilité des essais

Lors de la mise en place des essais d'oxydation/corrosion sous torche oxyacétylénique, plusieurs paramètres ont été pris en compte afin d'assurer une bonne reproductibilité des conditions d'essai et des mesures de température.

Conditions de reproductibilité des paramètres d'essais :

La configuration d'essai se doit d'être identique pour chaque échantillon, en respectant les conditions suivantes :

- le dispositif de maintien des échantillons est positionné sur un socle immobile ;
- un double support en graphite est utilisé : une partie fixée dans un étau, et une partie amovible encastrable dans la partie fixe qui est à usage unique et propre à chaque échantillon ;
- les déplacements de la torche sont assurés par un bras robotisé paramétré avec l'angle d'incidence de la flamme, la distance torche-échantillon, ainsi que la durée d'exposition choisie (une vérification est effectuée avant chaque allumage de la torche).

Un débitmètre (en normo litre par minute, N.L/min) permet de vérifier les valeurs des débits de C_2H_2 et O_2 au début et pendant les essais. Les valeurs doivent être constantes.

Mesures des températures en face avant et arrière :

Les mesures de température ont été faites par l'intermédiaire d'enregistrements réalisés par une caméra thermique infra-rouge (FLIR SC5000) et par l'enregistrement du signal fourni par un pyromètre bichromatique (Ircan – MODLINE 5 model 5R-3015000). La température de la face arrière a été mesurée par un pyromètre bichromatique en visée directe sur la face arrière par l'intermédiaire d'un trou percé dans les supports.

La face avant correspond à la surface testée sous torche. La surface de l'échantillon évolue en cours d'essai du fait de la variation de composition chimique et de la rugosité. La propriété la plus importante pour la mesure de la température est l'émissivité. Cette valeur doit être entrée dans le logiciel Altair afin de calculer la température réelle de la surface. Différentes valeurs ont été choisies en fonction de la composition initiale des échantillons. Néanmoins afin d'assurer une mesure de la température fiable, l'utilisation d'un pyromètre bichromatique lors de la mise en place des essais a permis de

réaliser simultanément un enregistrement de la température par le pyromètre et la caméra thermique. Le pyromètre bichromatique utilise 2 domaines de longueurs d'ondes qui se chevauchent. Si l'émissivité ne varie pas dans ces 2 domaines, alors le rapport des émissivités aux deux longueurs d'ondes peut être estimé égal à 1. La température mesurée par le pyromètre bichromatique est donc indépendante de la valeur d'émissivité du matériau.

L'évolution de la température donnée par chacun des moyens de mesure est similaire. Cependant, dans le cas des matériaux testés, le pyromètre indique une valeur inférieure à celle calculée par la caméra thermique avec une émissivité de 0,75. La différence d'environ 300°C entre la caméra thermique et le pyromètre peut être expliquée par des interférences associées à l'absorption d'une partie du rayonnement IR par l'environnement gazeux autour de la surface (notamment O₂, CO₂ et H₂O, qui peuvent avoir une influence non négligeable selon les longueurs d'ondes considérées). La valeur d'émissivité choisie pour le calcul de la température tient compte de la composition initiale de la matrice (ZrB₂+SiC+Si) et de la formation rapide de la couche d'oxydes principalement constituée de zircon. La température réelle de la surface des échantillons est comprise entre 2000°C et 2400°C.

V. Conclusion

Des préformes de type C_f/C sont utilisées comme renfort pour l'élaboration de composites pour le domaine de la propulsion spatiale. Pour protéger le carbone de l'oxydation et donc d'une dégradation accélérée, une protection sous la forme d'une matrice constituée de phases UHTC est élaborée par un procédé d'élaboration mixte en phase liquide : **(i)** comblement par imprégnation de suspension de poudres et **(ii)** densification par infiltration d'un métal fondu. La faisabilité de l'élaboration présentée dans ce chapitre, est évaluée grâce au système réactionnel combinant ZrB₂, Si et C.

La stabilisation de suspensions de poudres de ZrB₂, avec ou sans noir de carbone, a permis l'introduction de ces poudres au sein des pores des préformes C_f/C via le procédé d'aspiration de poudres submicroniques. Des taux de comblement de l'ordre de 44%vol. de la porosité initiale peuvent être atteints. L'étape de densification par infiltration de silicium fondu permet la formation *in situ* du SiC et la diminution de la porosité ouverte à moins de 5%vol. Les composites sont obtenus rapidement et à basse température ($T_{\text{élaboration}} < 1500^{\circ}\text{C}$), et sont de type C_f/C-ZrB₂-SiC-Si. La présence de silicium résiduel est inhérente au procédé d'infiltration RMI (réaction incomplète du métalloïde). La présence de noir de carbone dans le mélange de poudres initial permet de diminuer la présence de silicium résiduel, mais ne permet pas de l'éliminer totalement. Même si une partie de la pré-consolidation en pyrocarbone participe à la réaction avec Si, la formation d'une couche dense et continue de SiC autour des fibres ralentit considérablement la diffusion de Si et de C, et protège le renfort fibreux lors de l'étape de RMI. La microstructure des composites présente une couche de SiC qui croît à partir des parois des porosités. Les grains de ZrB₂ sont localisés à la fois dans la phase SiC et au sein du silicium résiduel qui subsiste au centre des porosités initiales. Les matrices ainsi introduites sont homogènes et ne présentent pas de fissurations significatives. Les compositions de matrices obtenues sont éloignées de la composition de référence visée pour la matrice (80%vol.ZrB₂+20%vol.SiC) puisque le procédé de densification par RMI conduit à un excès de silicium et donc à une quantité plus importante de SiC. L'apport de noir de carbone pour diminuer la proportion de silicium résiduel augmente d'autant plus la proportion de SiC finale. La proportion de ZrB₂ reste donc limitée. D'autres systèmes

réactionnels ont été envisagés et sont présentés dans le chapitre suivant afin d'augmenter la proportion de ZrB_2 et diminuer la proportion de métal résiduel (Chapitre IV).

Le choix de la torche oxyacétylénique a permis d'atteindre des conditions d'essais proches de la propulsion spatiale. Des températures supérieures à 2000°C ont été atteintes avec une flamme oxydante et corrosive. Le silicium résiduel présent au sein de la matrice, n'a pas engendré de dégradation accélérée des composites (malgré son passage à l'état liquide au cœur des composites). En surface, le développement d'une couche d'oxydes continue et dense permet de protéger le composite sous-jacent. L'oxydation des composites de type $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$ conduit à la formation d'une protection multicouche constituée de SiO_2 et ZrO_2 . La flamme contenant un excès d' O_2 permet d'entretenir la formation d'une couche de silice en extrême surface. À l'opposé, la flamme contenant un excès de C_2H_2 conduit à la formation d'une couche externe de ZrO_2 du fait de la volatilisation accélérée de SiO_2 . L'inclinaison de la torche, par conséquent l'augmentation de la vitesse de balayage des gaz à la surface, provoque une récession plus importante des couches d'oxydes. L'augmentation de la durée totale d'essai, de 260 à 360s, n'induit pas une consommation accélérée du matériau. Le composite est sain sous les couches d'oxydes. Les essais sous torche oxyacétylénique ont permis de justifier la possible utilisation de ces matériaux à ultra haute température sous flux gazeux dans un environnement oxydant et corrosif. La protection apportée par la matrice $ZrB_2-SiC-Si$ est efficace au moins jusqu'à 6 minutes. En comparaison, un composite de référence uniquement protégé par un seal-coat/revêtement SiC est fortement dégradé après 6 minutes dans les mêmes conditions.

Puisque la proportion de phases UHTC reste limitée avec un système impliquant une RMI de Si, plusieurs scénarii de densification impliquant une RMI d'un mélange Si-Zr ont été envisagés. L'élaboration et la caractérisation des composites à matrice optimisée sont présentées dans la suite de ce manuscrit. Ces matériaux sont testés dans les mêmes conditions d'essai afin de pouvoir comparer le comportement de chaque composition de matrice.

CHAPITRE IV – OPTIMISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA MATRICE ET DE LA DENSIFICATION DE COMPOSITES C_f/C-UHTC

L'élaboration de composites C_f/C à matrice principalement constituée de matériaux UHTC par un procédé impliquant une RMI de Si_(l) avec le système réactif : ZrB₂, Si et C ; a montré ses limites. De nouveaux systèmes réactifs plus réfractaires ont donc été envisagés. Ce quatrième chapitre aborde l'amélioration de l'état de densification par un procédé en phase liquide d'une matrice UHTC. La matrice sera obtenue à partir de nouveaux mélanges de précurseurs entre : ZrB₂, B₄C, Si, SiB₆, Zr ou des alliages issus du système Si-Zr. Après avoir présenté les scénarii de densification envisagés avec le procédé d'élaboration mixte en phase liquide, le calcul des expansions volumiques des nouvelles réactions mises en jeu a été réalisé. L'état de densification et la distribution des phases dans les matériaux élaborés a permis d'évaluer : **(i)** l'influence de la composition des mélanges pulvérulents introduits lors de l'étape de comblement par APS, et également **(ii)** l'influence de la proportion de Si et Zr dans la phase métallique infiltrée par RMI. Les mesures d'angle de mouillage et l'analyse des différentes interfaces métal/PyC matriciel ont permis de déterminer les chemins d'infiltration préférentiels des phases métalliques. En s'appuyant sur les résultats obtenus, l'optimisation d'un système réactionnel est proposée. Enfin, la sélection des systèmes réactifs permettant d'améliorer l'état de densification de la matrice et d'augmenter la proportion de phases UHTC contenues dans le composite est présentée.

I.	Introduction.....	151
II.	Sélection des systèmes réactionnels.....	152
II.1.	Scenarii de densification	152
II.2.	Équilibres thermodynamiques et coefficients de variation volumique des réactions mises en jeu	154
II.2.a.	Calculs des coefficients de variation volumique	155
II.2.b.	Réactions entre une phase métallique du système Si-Zr et du carbone (pyrocarbone matriciel ou noir de carbone).....	158
II.2.c.	Réactions entre une charge pulvérulente réactive et une phase métallique issue du système Si-Zr	159
II.2.d.	Réaction entre SiB ₆ et le pyrocarbone matriciel	161
II.3.	Évaluation des compositions chimiques finales et choix des conditions d'élaboration	163
II.3.a.	Hypothèses et conditions de calculs	163
II.3.b.	Variations des proportions des constituants de la matrice.....	164
II.3.c.	Critères de sélection des conditions d'élaboration.....	167
II.3.c.i.	Risque de dégradation des fibres de carbone.....	167
II.3.c.ii.	Risque d'apparition de l'effet « choking off »	169
III.	Évaluation de l'état de densification de composites C _f /C-UHTC après RMI	172
III.1.	Protection <i>in situ</i> des fibres vis-à-vis de l'étape de RMI : intérêt de SiB ₆	173
III.1.a.	Échantillons modèles : pastilles SiB ₆ + préforme C _f /C broyée.....	173
III.1.b.	Traitement thermique réalisé sur C _f /C-SiB ₆ après APS.....	174
III.2.	Élaboration de composites C _f /C à matrice UHTC par RMI d'une phase métallique Si-Zr ...	177
III.2.a.	Comblement par un composé pulvérulent réactif : SiB ₆ ou B ₄ C	177
III.2.b.	Comblement par un mélange de 2 composés pulvérulents : ZrB ₂ +SiB ₆ ou ZrB ₂ +B ₄ C .	184
III.3.	Influence des précurseurs sur la microstructure des composites obtenus après densification par RMI	190
III.3.a.	Influence de la proportion de Si dans l'alliage Si-Zr infiltré par RMI.....	190
III.3.b.	Influence de l'étape d'apport de Si lors de l'élaboration	191
III.3.c.	Influence de l'apport de ZrB ₂ sous la forme de poudre par APS.....	193
IV.	Phénomènes mis en jeu lors de l'infiltration.....	194
IV.1.	Scenarii d'infiltration	194
IV.1.a.	Porosité résiduelle après RMI	194
IV.1.b.	Scenarii d'infiltration en fonction des systèmes réactionnels	198
IV.1.b.i.	Cas général : introduction de poudres de B ₄ C ou ZrB ₂	199
IV.1.b.ii.	Cas particulier : introduction de poudres de SiB ₆	200

IV.2.	Capacité d'infiltration du métal liquide et angle de mouillage	200
V.	Optimisation des proportions et de la répartition des phases matricielles	202
VI.	Conclusion	208

I. Introduction

Un taux de densification élevé des composites C_f/C par combinaison de l'imprégnation de poudres et de l'infiltration réactive d'un métal fondu a été atteint avec le système (ZrB₂+C)_{poudres} et (Si)_{(l) RMI} (voir Chapitre III). L'infiltration est homogène, mais la présence de silicium résiduel est observée. Par conséquent, toutes les phases matricielles ne sont pas suffisamment réfractaires pour l'application visée (stabilité thermochimique recherchée des phases au moins jusqu'à 2000°C).

Pour augmenter la proportion en ZrB₂ et diminuer la quantité globale de silicium (SiC+Si), voire même éliminer celle du silicium résiduel, de nouveaux systèmes réactifs sont évalués pour élaborer les matrices UHTC au sein des composites C_f/C. La démarche de sélection de ces systèmes tient compte des limites des différentes étapes dans le procédé d'élaboration : taux de comblement limité par APS ; et risques de « choking off » par RMI. La composition chimique visée d'après la littérature est de type 80%vol.ZrB₂+20%vol.SiC, et le choix de nouveaux réactifs devrait permettre de s'en rapprocher.

Un apport supplémentaire en noir de carbone peut permettre de faire réagir les phases métalliques en excès et notamment le silicium, mais ne permet pas d'améliorer l'infiltration complète du composite puisqu'il favorise les risques de « choking off ». Des compositions contenant une quantité plus élevée en SiC ont montré leur intérêt vis-à-vis d'une capacité d'auto-cicatrisation de la couche d'oxydes. Cependant une quantité trop importante de SiC conduit à la formation excessive de la phase liquide SiO₂. Cette phase liquide peut s'avérer préjudiciable pour la résistance à l'oxydation en conditions de propulsion (taux maximal de 33%vol. SiC associé à 67%vol. ZrB₂ [OPILA, 2004]) avec soit un écoulement sous le flux gazeux à haute vitesse, ou une dissolution significative du squelette réfractaire ZrO₂. L'ajout d'autres composés réfractaires est donc envisagé, soit lors de l'imprégnation de poudres, soit par formation *in situ* lors de la RMI. Ainsi, les voies d'amélioration possibles sont :

- la formation *in situ* de ZrB₂ [PI, 2012 ; CHEN, 2014-2 ; TONG, 2015-2] ;
- l'utilisation de métal ou alliage conduisant à des phases métalliques résiduelles plus réfractaires (T_{fusion} proche des 2000°C) [JIANG, 2014] ;
- l'apport de nouvelles phases UHTC, sous forme de poudres ou formées *in situ* par réactions chimiques [QUET, 2007 ; WANG, 2012 ; ZHANG, 2014].

En se limitant au système réactionnel (B;C;Si;Zr), plusieurs composés ont été sélectionnés : les poudres de B₄C et/ou SiB₆, combinées à l'infiltration de Zr [CHEN, 2014-2] ou à des alliages Si-Zr [PI, 2012]. Différents scénarii de densification ont été évalués en s'appuyant sur le calcul des équilibres thermodynamiques et le calcul des coefficients de variation volumique des réactions mises en jeu. Au final, l'objectif est d'identifier les paramètres (nature et proportions des poudres et du métal, température de RMI...) susceptibles d'améliorer la densification des composites C_f/C par une matrice présentant un taux de phases UHTC plus important.

II. Sélection des systèmes réactionnels

La sélection des nouveaux systèmes réactionnels s'appuie sur différents scénarii de densification qui sont proposés au regard : **(i)** du système chimique global (B;C;Si;Zr) permettant l'introduction des phases UHTC et **(ii)** des successions d'étapes possibles avec les procédés d'élaboration en phase liquide. Ensuite, les coefficients de variation volumique associés aux réactions mises en jeu sont calculés dans le but d'évaluer les risques de développement de l'effet « choking off » et de dégradation des fibres lors de la RMI. Enfin les compositions chimiques de matrices susceptibles d'être obtenues sont estimées en fonction des combinaisons de précurseurs utilisées et du taux de comblement pouvant être obtenu lors de l'imprégnation de poudres par APS.

II.1. Scénarii de densification

Plusieurs successions d'étapes de densification, en fonction du choix des réactifs, ont été considérées pour établir la démarche optimale de densification des composites C_f/C. L'élaboration doit conduire à une matrice majoritairement constituée de phases UHTC avec peu ou pas de métal résiduel de faible réfractarité ($T_{\text{fusion}} < 2000^{\circ}\text{C}$). En fonction du choix des précurseurs pulvérulents et métalliques, la densification des composites C_f/C peut se faire par combinaison de différents procédés en phase liquide. La quantité de SiC visée est fixée à 20%vol. dans la matrice. La présence de Zr est préférée sous la forme de ZrB₂, mais la phase ZrC est également acceptée.

Le schéma de la Figure 75 résume les diverses combinaisons de procédés et les étapes envisageables. Chacun des 4 scénarii est détaillé et schématisé en Annexe 6. Chaque scénario possède des avantages et des inconvénients qui dépendent principalement des précurseurs pouvant être utilisés et de l'ordre des réactions entre les constituants dans le système réactionnel (B;C;Si;Zr).

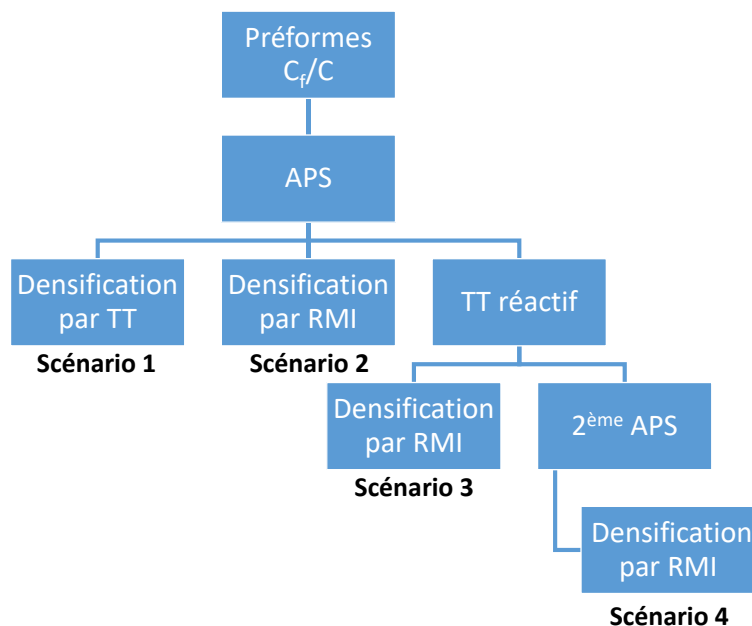


Figure 75 : Différents scénarii de densification de préformes C_f/C possibles en combinant : APS (aspiration de poudres submicroniques), TT (traitement thermique) et RMI (infiltration réactive d'un métal fondu).

Le **scénario 1** n'implique qu'un traitement thermique (TT) de frittage après l'apport de matière pulvérulente par APS, soit un procédé en 2 étapes. Or, le frittage non-réactif induit une variation volumique nulle, tandis que le frittage réactif, dans le cas des phases UHTC recherchées, conduit le plus souvent à un retrait volumique. Ainsi, la densification complète ne pourrait pas être obtenue car l'apport de matière reste limité et les réactions pouvant avoir lieu ne conduiraient pas à une expansion volumique. La porosité finale resterait trop élevée : porosité $\geq (1 - \text{taux de comblement})$.

Le **scénario 2** a déjà montré la possibilité d'obtenir des composites denses avec le système réactionnel (B;C;Si;Zr) en 2 étapes (Chapitre III – suite à une RMI de Si₍₀₎). Lorsque plusieurs réactions de formation des phases solides UHTC sont mises en jeu, les expansions volumiques associées peuvent permettre de densifier totalement le composite. Seul l'effet « choking off » en cours d'infiltration RMI pourrait limiter la densification. La porosité finale serait très limitée (porosité ouverte < 5%vol.). L'inconvénient majeur resterait la présence de métal résiduel, dans le cas où les réactions chimiques ne permettraient pas une conversion totale du métal en phases solides, au moins à la température de RMI.

Le **scénario 3** dérive du scénario 2 et implique que la poudre introduite par APS puisse réagir avec le PyC matriciel. Il met en jeu un procédé d'élaboration en 3 étapes, avec un TT intermédiaire entre l'apport de matière par APS et la densification finale par RMI. Un TT réalisé en amont de l'étape de RMI pourrait permettre à une partie des poudres de réagir avec le PyC matriciel. Les phases formées peuvent être inertes et/ou réactives vis-à-vis des phases métalliques introduites par RMI. Ce scénario aurait l'avantage de permettre la formation *in situ* d'une barrière de diffusion entre la surface du PyC et le métal liquide. La densification finale par RMI permettrait *in fine* de combler le reste de la porosité (porosité < 5%vol.).

Le **scénario 4** met en jeu un procédé en 4 étapes, possible uniquement si la porosité après TT est suffisamment importante pour permettre un second apport de matière pulvérulente par APS : dans le cas où la poudre introduite par la première imprégnation APS est totalement consommée par réaction avec le PyC matriciel. La microstructure pourrait alors être maîtrisée et la composition chimique finale pourrait être modulée grâce à l'apport de matière inerte et/ou réactive lors de la seconde imprégnation APS. Ce scénario serait le plus complexe à mettre en œuvre.

Au bilan, pour améliorer la densification et pour limiter la quantité de phase métallique résiduelle, seuls les **scénarii 2 et 3** sont envisageables avec le système réactionnel (B;C;Si;Zr). L'apport de matière pulvérulente par une seconde imprégnation par APS, comme dans le scénario 4, n'est pas réalisable car le réseau poreux serait souvent trop étroit après le TT pour permettre l'écoulement d'une suspension de poudre. Quant au scénario 1, celui-ci ne permet pas de densifier totalement le composite, puisque la matrice est uniquement consolidée par frittage des composés ou par réaction des phases pulvérulentes apportées par APS, sans être accompagnée d'une expansion volumique.

Dans le paragraphe suivant, le choix des charges pulvérulentes se fera au regard des réactions possibles avec les métaux envisagés pour la RMI. Les coefficients de variations volumiques sont calculés pour les différentes réactions pouvant avoir lieu, d'après les calculs des équilibres thermodynamiques. La composition finale de la matrice sera fixée par le choix de l'association entre : **(i)** des constituants pulvérulents pour l'APS et **(ii)** une phase métallique pour la RMI. La sélection des systèmes réactifs devra prendre en compte les valeurs des taux de comblement afin de se placer dans des conditions favorables à une infiltration homogène des composites par RMI.

II.2. Équilibres thermodynamiques et coefficients de variation volumique des réactions mises en jeu

De nouveaux précurseurs permettent d'apporter tous les éléments du système (B;C;Si;Zr) en une ou plusieurs étapes. Les précurseurs envisagés sont regroupés dans le Tableau 30 en fonction de l'étape d'introduction (APS ou RMI). Les calculs des équilibres thermodynamiques avec les logiciels COACH et GEMINI2 ont montré la formation préférentielle de ZrB₂ et SiC lorsque les éléments (B;C;Si;Zr) sont introduits simultanément. D'autres phases, notamment ZrC, peuvent être formées si tôt qu'un apport de C est possible, ou bien que la diffusion du PyC matriciel a lieu. Certains composés métalliques du système Si-Zr permettraient également d'obtenir des phases métalliques résiduelles plus réfractaires que Si (T_{fusion} proches de 2000°C ou supérieures, voir diagramme de phase binaire Si-Zr sur la Figure 76). Des exemples de combinaison de précurseurs permettant d'obtenir les composés ZrB₂ et SiC sont présentées sur la Figure 77.

Tableau 30 : Phases pulvérulentes et métalliques utilisées pour améliorer la densification des composites C_f/C par une matrice principalement constituée de phases UHTC.

Phases pulvérulentes pour APS	Phases métalliques pour RMI
C	ZrSi ₂
B ₄ C	Zr _{0,912} Si _{0,088}
Si	Zr
SiB ₆	
ZrB ₂	

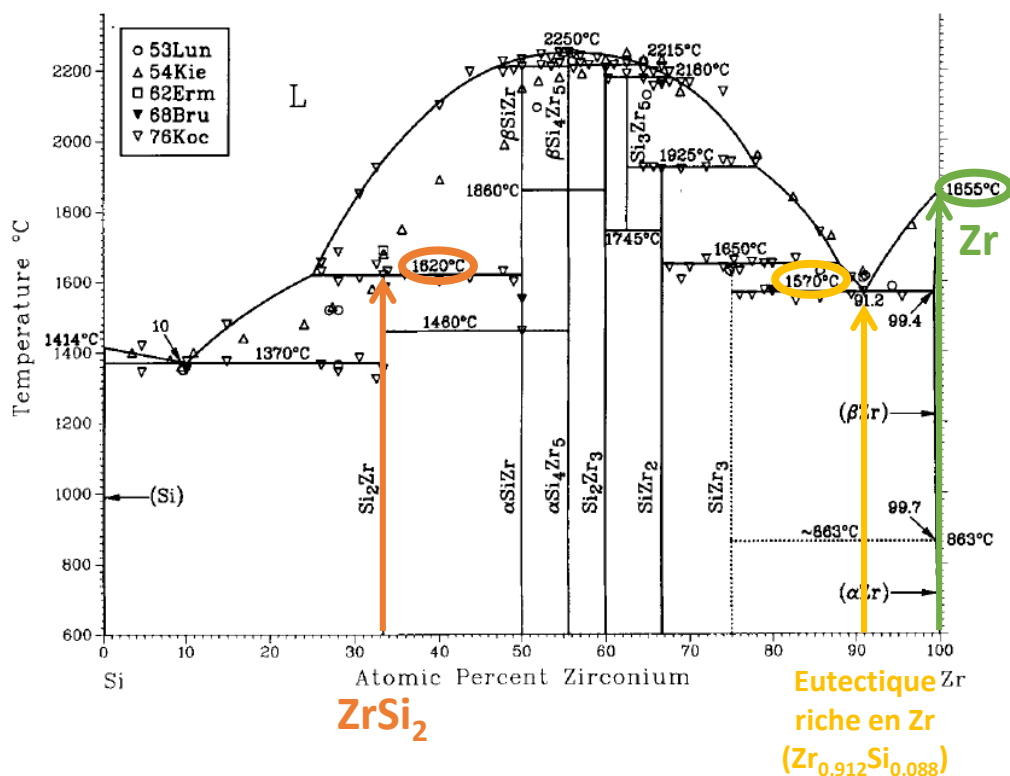


Figure 76 : Diagramme de phase binaire Si-Zr [OKAMOTO, 1990].

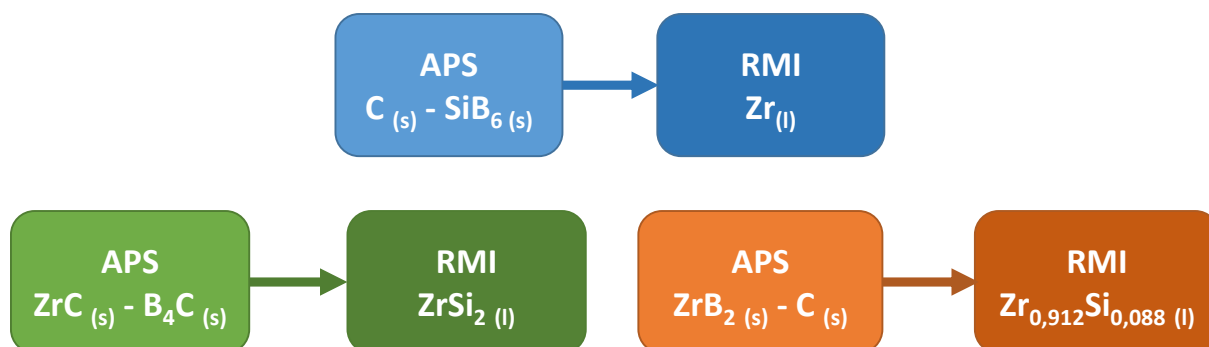


Figure 77 : Exemples de combinaisons de matériaux à introduire par APS dans les préformes C_f/C en fonction du métal liquide infiltré par RMI pour obtenir une matrice composée de ZrB₂ et SiC.

II.2.a. Calculs des coefficients de variation volumique

Connaître les variations volumiques des phases solides au sein de la porosité lors des réactions en cours de RMI est indispensable pour anticiper les risques de « choking off » conséquent au bouchage des pores par les nouvelles phases solides.

Le calcul du coefficient de variation volumique générale d'une réaction, dénommé α , correspond au rapport entre le volume final des produits solides (V_f) et le volume initial des réactifs solides (V_i). Dans le cas de l'infiltration d'un métal fondu, le volume de la phase métallique n'est pas considéré dans le volume initial des réactifs puisqu'elle est apportée sous la forme d'un flux de matière liquide continu. Le coefficient de variation volumique d'une réaction est donc toujours défini par l'Équation 35.

$$\alpha = \frac{V_f}{V_i} = \frac{\sum V \text{ produits solides}}{\sum V \text{ réactifs solides}} \quad \text{Équation 35}$$

Néanmoins, selon les conditions d'apport des différents réactifs plusieurs cas sont à considérer pour le calcul du volume initial des réactifs et du volume final des produits qui permet de combler la porosité initiale. Pour expliquer les différents cas possibles, et en se basant sur le procédé global d'élaboration qui combine APS et RMI, les conditions de calcul sont présentées à partir de l'exemple de la réaction du carbone et du silicium qui conduit à la formation de carbure de silicium.

- **Pas de pré-comblement de la porosité initiale par APS, exemple du pyrocarbone matriciel :**

Dans ce cas, la porosité initiale n'est comblée par aucune phase solide. Lorsque le silicium liquide pénètre dans la porosité, SiC est formé par réaction avec le pyrocarbone matriciel présent à la surface de la porosité. Ainsi, le volume de SiC formé occupe à la fois une partie de la porosité et à la fois le volume initialement occupé par le PyC – $V_{\text{PyCconsommé}}$ (Figure 78). De ce fait, seule une partie du volume de SiC permet de combler la porosité.

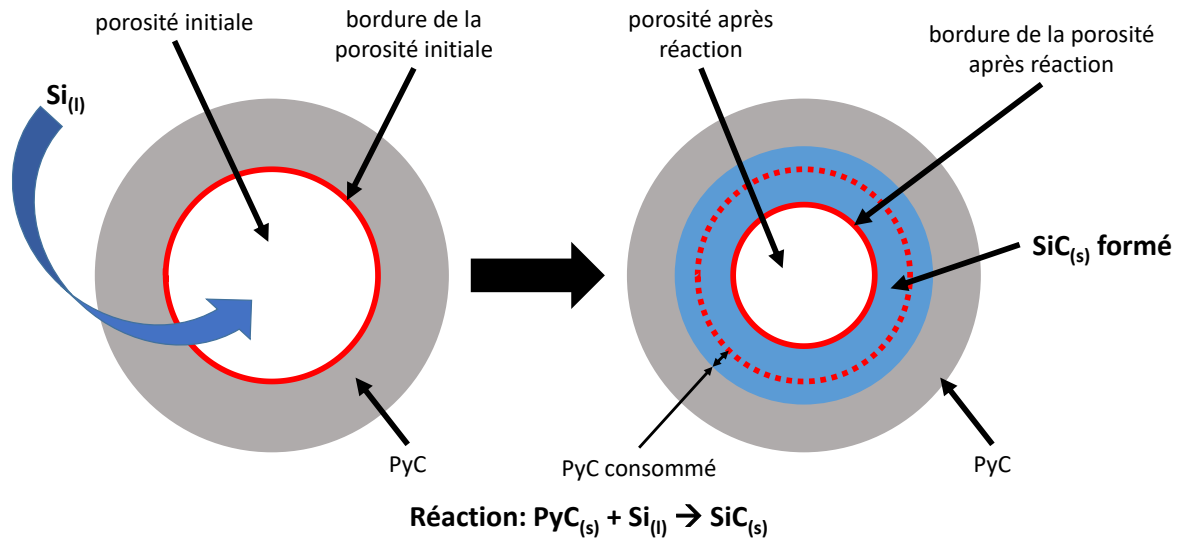


Figure 78 : Schéma du mécanisme de comblement de la porosité dans le cas de la formation de SiC_(s) à partir du pyrocarbone matriciel PyC_(s) et de silicium liquide Si_(l).

Le coefficient de variation volumique spécifique au comblement de la porosité α''_{VVR} permet de rendre compte du volume des produits formés dans la porosité. Il est obtenu grâce à l'Équation 36 où les réactifs pris en compte occupent une partie de la porosité. Cependant, dans le cas d'une réaction uniquement avec le PyC, ce coefficient ne peut être calculé puisqu'aucun réactif solide n'est présent initialement dans la porosité.

$$\alpha''_{\text{VVR}} = \frac{(\sum V \text{ produits solides}) - V_{\text{PyC consommé}}}{\sum V \text{ réactifs solides dans la porosité}} \quad \text{Équation 36}$$

- **Pré-comblement de la porosité initiale avec apport d'une charge réactive sous la forme d'une poudre par APS, exemple du noir de carbone :**

Dans ce cas, la porosité initiale contient des particules de noir de carbone qui par réaction avec le silicium liquide apporté lors de la RMI vont permettre la formation de SiC dont le volume final permet d'occuper une partie plus importante du volume de la porosité (Figure 79).

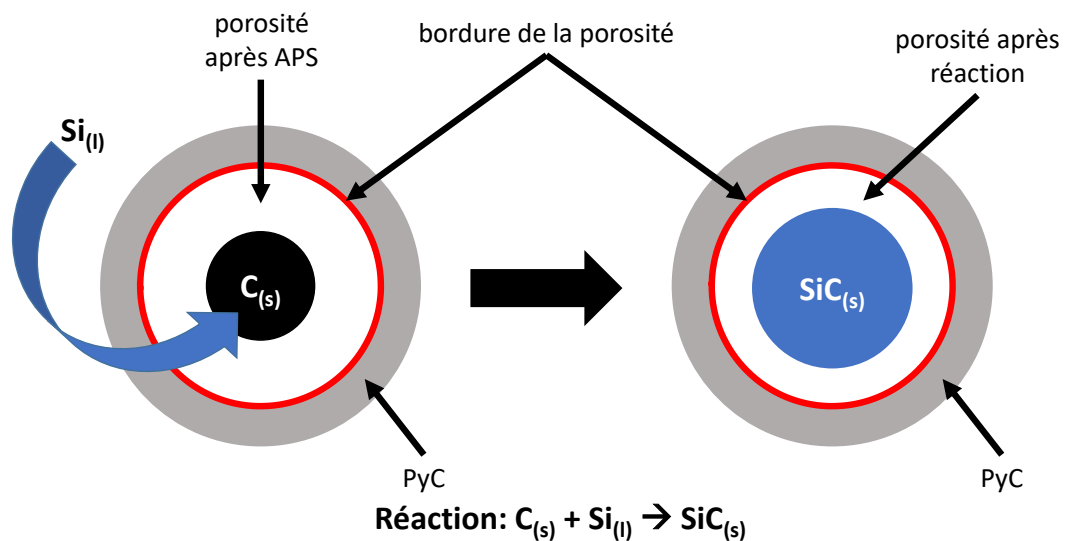


Figure 79 : Schéma du mécanisme de comblement de la porosité dans le cas de la formation de SiC_(s) à partir d'une poudre de noir de carbone C_(s) et de silicium liquide Si_(l).

Si du pyrocarbone est également consommé lors de la réaction complète d'une charge réactive avec le métal (conformément aux équilibres thermodynamiques), alors le volume de PyC consommé est soustrait au volume des produits finaux, puisque ce volume ne participe pas au comblement de la porosité. Le coefficient de variation volumique spécifique au comblement de la porosité α''_{VR} peut être calculé en accord avec l'Équation 36. Si la réaction complète de la poudre réactive avec le métal ne consomme pas de PyC matriciel, alors $\alpha''_{VR} = \alpha$.

Dans les parties suivantes, les différentes réactions chimiques envisageables avec les précurseurs sélectionnés nécessitent de considérer les réactifs suivants :

- la charge pulvérulente réactive introduite par APS ;
- le pyrocarbone matriciel présent à la surface des porosités ;
- la phase métallique infiltrée par RMI.

Les charges pulvérulentes inertes ne sont pas considérées dans les calculs puisqu'elles représentent un volume constant qui comble une partie de la porosité initiale des préformes après APS. En revanche, mélangées avec une charge réactive lors de l'APS, la proportion de charges inertes permettra de moduler la proportion de charges réactives pouvant réagir au sein de la porosité.

Pour toutes les réactions envisageables, les calculs des équilibres thermodynamiques ont été menés grâce au logiciel GEMINI2 dans des domaines de températures probables de RMI (de l'Équation 37 à l'Équation 54, $T_{\text{fusion composés métalliques}} < T_{\text{RMI}} < T_{\text{max utilisation four}} < 2000^\circ$). Les propriétés des matériaux métalliques et pulvérulents utilisés pour les calculs sont regroupées dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Masse volumique, masse molaire, volume molaire et température de fusion des composés métalliques, des composés pulvérulents et du pyrocarbone matriciel.

Composé métallique	Si	ZrSi ₂	Zr _{0,912} Si _{0,088}	Zr
Masse volumique en g/cm ³	2,33	4,88	6,20	6,52
Masse molaire en g/mol	28,08	147,22	85,66	91,22
Volume molaire en cm ³ /mol	12,05	30,17	13,81	13,99
Température de fusion en °C	1415	1720	1570	1850

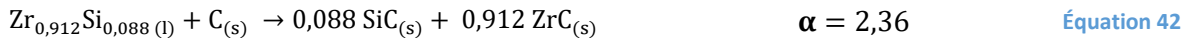
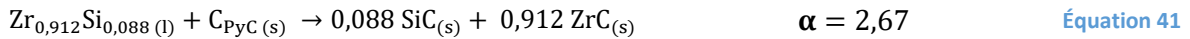
Composé pulvérulent	ZrB ₂	SiC	SiB ₆	ZrC	B ₄ C	C (noir de carbone)
Masse volumique en g/cm ³	6,10	3,23	2,43	6,73	2,51	1,88
Masse molaire en g/mol	112,84	40,1	92,94	103,24	55,25	12,01
Volume molaire en cm ³ /mol	18,50	12,41	38,25	15,34	22,01	6,39
Température de fusion en °C	3245	2700	1850	3540	2470	3550 (sublimation)

Carbone issu de la matrice	PyC matriciel
Masse volumique en g/cm ³	2,13
Masse molaire en g/mol	12,01
Volume molaire en cm ³ /mol	5,64
Température de fusion en °C	3550 (sublimation)

II.2.b. Réactions entre une phase métallique du système Si-Zr et du carbone (pyrocarbone matriciel ou noir de carbone)

Le carbone est une phase extrêmement réactive vis-à-vis des éléments métalliques du système Si-Zr. Le carbone peut être apporté sous la forme de noir de carbone pulvérulent par APS, ou être présent initialement au sein de la préforme sous la forme de pyrocarbone matriciel déposé par CVI autour des fibres.

Les réactions de l'Équation 37 à l'Équation 44 tiennent compte d'une réaction complète pour 1 mole de carbone consommée. Les produits de cette réaction sont SiC et ZrC, dont les proportions sont fonction de la quantité de Si et de Zr dans la phase métallique introduite. Le carbure de zirconium est considéré stœchiométrique pour les calculs.



L'évolution des coefficients de variation volumique générale en fonction de la proportion de Zr dans la phase métallique Si-Zr est représentée sur la Figure 80. Le coefficient de variation volumique générale augmente avec la quantité de zirconium dans la phase métallique Si-Zr, en cohérence avec α qui est supérieur pour la réaction du carbone avec Zr par rapport à la réaction avec Si. La réaction avec le pyrocarbone matriciel conduit à une expansion volumique plus importante qu'avec le noir de carbone. Plus le carbone est amorphe, plus le coefficient de variation volumique diminue.

Bien que les coefficients de variation volumique générale des réactions PyC+métal soient supérieurs à ceux des réactions C+métal, l'introduction de noir de carbone supplémentaire n'a donc pas été considérée pour la suite des travaux. La quantité de carbone disponible sous la forme de pyrocarbone est suffisamment importante dans les préformes C_f/C.

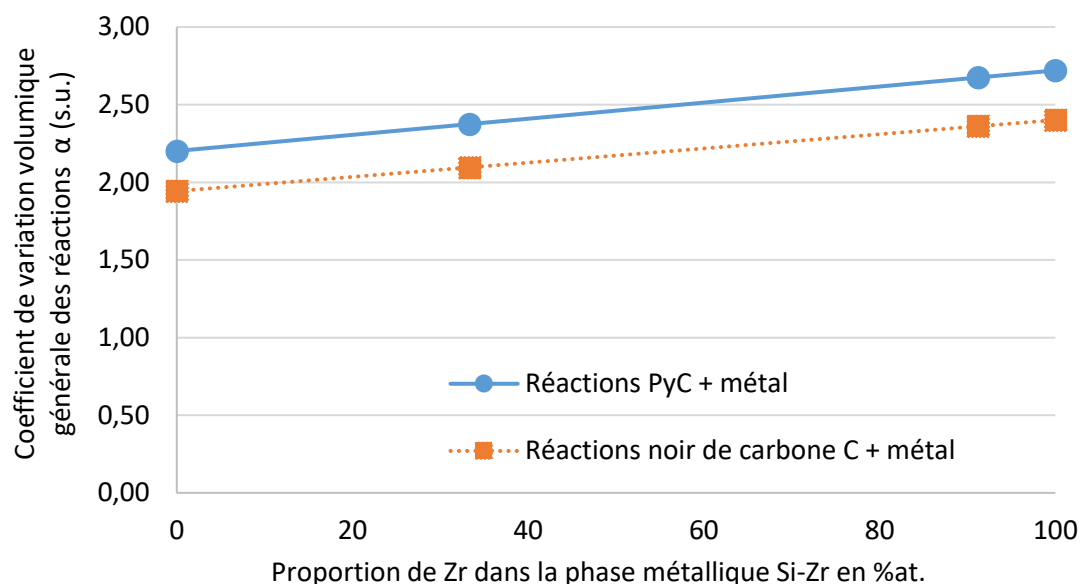
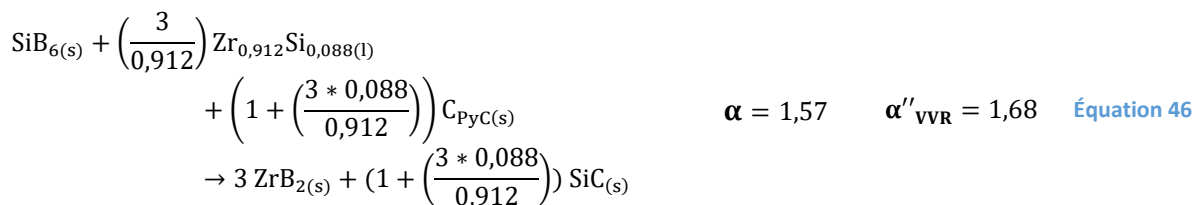
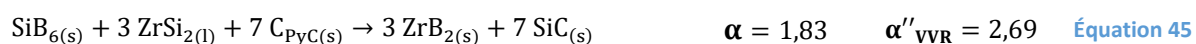


Figure 80 : Influence de la nature du carbone et de la proportion de Zr dans la phase métallique Si-Zr sur le coefficient de variation volumique générale α entre le métal (Si, ZrSi₂, Zr_{0,912}Si_{0,088} et Zr) et le carbone (PyC et noir de carbone).

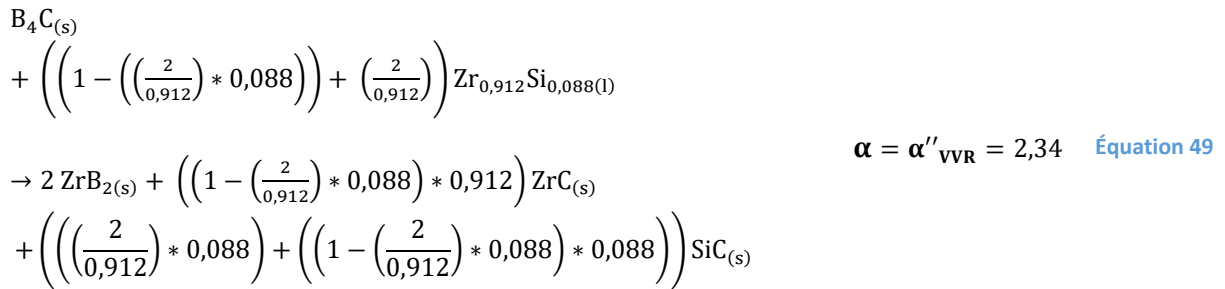
II.2.c. Réactions entre une charge pulvérulente réactive et une phase métallique issue du système Si-Zr

D'après les calculs des équilibres thermodynamiques, la formation de ZrB₂ est favorisée lorsque Zr et B sont introduits simultanément. Les phases B₄C et SiB₆ ont été choisies comme charges pulvérulentes puisqu'elles contiennent du bore et appartiennent au système (B;C;Si;Zr). Seules les réactions permettant la formation de ZrB₂ ont été évaluées. La RMI de Si est donc écartée en faveur des phases métalliques Si-Zr autre que Si. La réaction du métal résiduel (contenant Si et/ou Zr) avec le carbone de la matrice (PyC) ne peut être ignorée, puisque l'expansion volumique associée à la réaction globale de formation des phases solides est dépendante de la quantité de carbone nécessaire pour une réaction complète de B₄C et SiB₆.

Dans le cas de l'introduction de SiB₆ par APS, les réactions globales de l'Équation 45 à l'Équation 47 ont lieu. Les coefficients de variation volumique générale α et spécifique au comblement de la porosité α''_{VVR} sont calculés pour la réaction globale.



Dans le cas de l'introduction de B₄C par APS, les réactions de l'Équation 48 à l'Équation 50 ont lieu (la réaction complète de B₄C est considérée). Les coefficients de variation volumique générale α et spécifique au comblement de la porosité α''_{VVR} sont également calculés pour les réactions globales.



Les réactions des phases métalliques avec le carbure de bore conduisent à une variation volumique générale (α) plus importante que les réactions avec l'hexaborure de silicium (Figure 81). En effet, le carbone contenu dans B₄C permet de limiter la consommation de PyC matriciel lors de sa réaction complète avec la phase métallique Si-Zr.

L'augmentation de volume conséquente, engendrée par la consommation de PyC dans le cas d'une réaction complète de B₄C ou SiB₆ avec une phase métallique selon les équilibres thermodynamiques, est mise en évidence par le calcul des coefficients de variation volumique spécifique α''_{VVR} . En effet, la consommation de PyC matriciel lors des réactions de formation des produits solides à partir d'une poudre réactive implique $\alpha''_{VVR} > \alpha$, c'est-à-dire que le volume comblé sera plus important si du PyC est consommé.

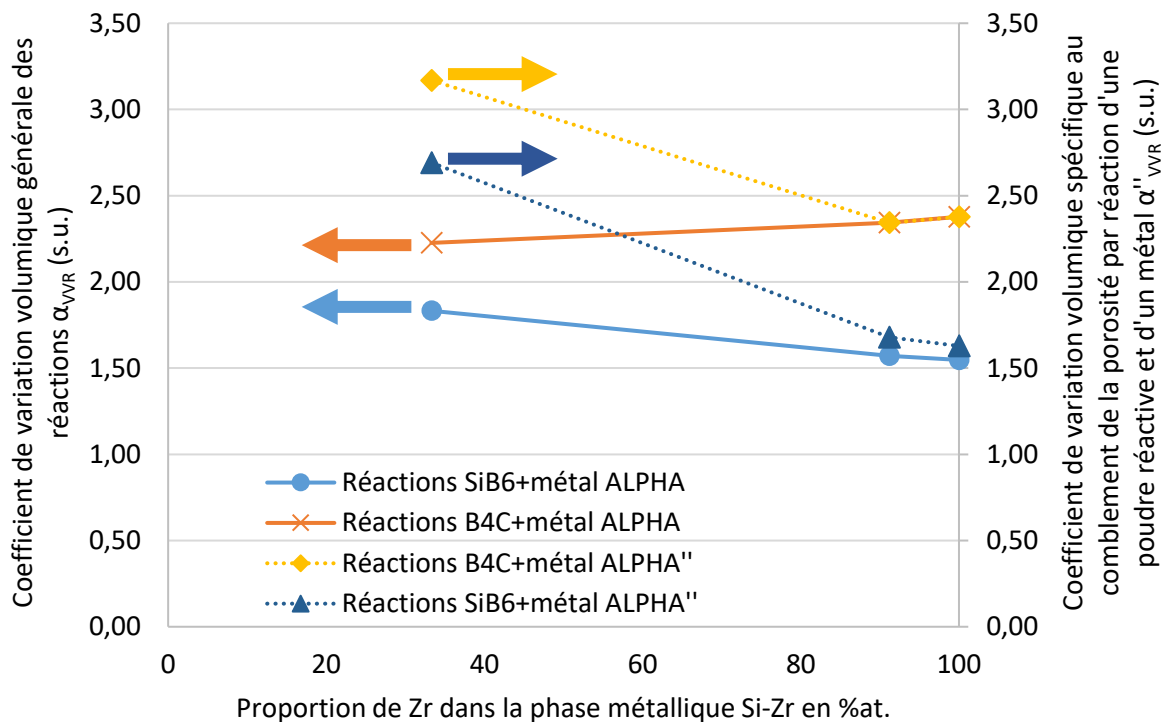


Figure 81 : Influence de la proportion de Zr dans la phase métallique Si-Zr sur les coefficients de variation volumique générale α et spécifique α''_{VVR} de la réaction avec les poudres de SiB₆ et de B₄C.

L'intérêt des composés B₄C et SiB₆ a donc été évalué en tant que charge réactive, du fait des expansions volumiques élevées associées aux réactions avec les phases métalliques Si-Zr. Théoriquement, à partir d'un même volume de poudre, B₄C permettra de combler plus efficacement la porosité que SiB₆, puisque la porosité restante après réaction sera plus faible. L'exemple de la Figure 82 montre que pour un comblement théorique de 40%vol., les réactions avec la phase ZrSi₂ (33%at. Zr) conduiraient théoriquement à l'effet « choking off », puisque la valeur de la porosité résiduelle calculée est inférieure à 0.

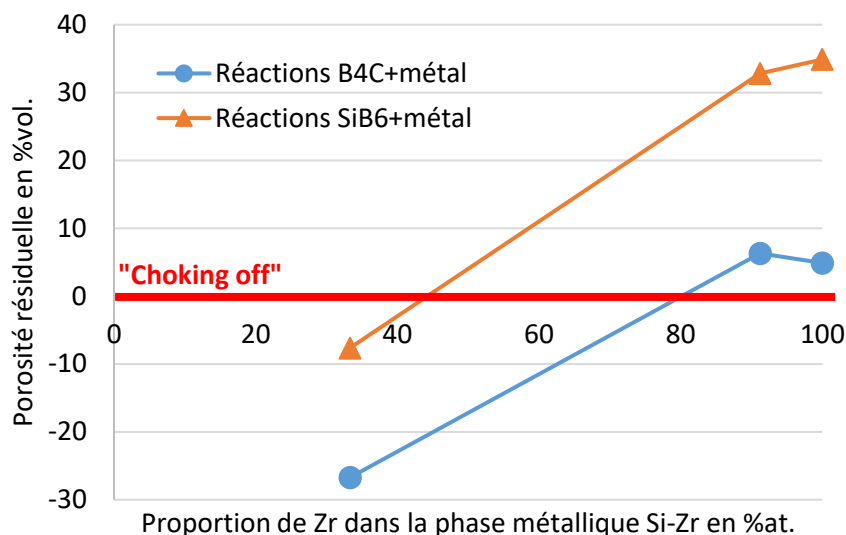
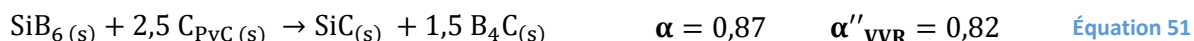


Figure 82 : Porosité résiduelle dans le cas de la réaction complète d'une poudre réactive (SiB₆ ou B₄C) et d'une phase métallique Si-Zr pour un taux de comblement théorique par APS de 40%vol.

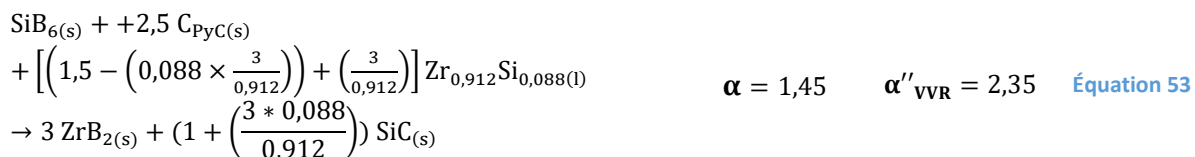
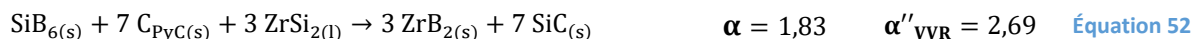
L'état d'infiltration d'une préforme obtenu reste à estimer en fonction de la nature de la charge réactive, c'est-à-dire la capacité du métal à infiltrer l'ensemble de la porosité d'une préforme C_f/C comblée par une poudre ou un mélange de poudres.

II.2.d. Réaction entre SiB₆ et le pyrocarbone matriciel

Dans le cas du scénario 3, la réactivité des poudres vis-à-vis du PyC matriciel peut permettre la formation de nouvelles phases grâce à un TT (ou lors de la montée en température du traitement de RMI). Dans le cas de l'introduction de SiB₆, une réaction supplémentaire avec le carbone devrait se produire, en accord avec les équilibres thermodynamiques à 1850°C = T_{décomposition}(SiB₆) (Équation 51). La réaction conduit à un retrait volumique puisque $\alpha < 1$. Ce retrait provoquerait une augmentation de la porosité d'un volume égal à 18% du volume de poudre introduit, condition favorable à la réalisation du scénario 3.



Dans ce cas, la phase B₄C formée lors du TT est elle-même réactive vis-à-vis des phases métalliques infiltrées par RMI. Ainsi les réactions globales ayant lieu lors de la RMI sont celles de l'Équation 52 à l'Équation 54. Les coefficients de variation volumique générale α et spécifique au comblement de la porosité α''_{VVR} ont également été calculés.



La comparaison des coefficients de variation volumique générale α et spécifique α''_{VVR} montre l'influence de la réaction de SiB₆ avec le PyC matriciel (Figure 83). En effet, la formation de B₄C lors du traitement thermique conduit à une augmentation des coefficients de variation volumique spécifique des phases solides dans la porosité (sauf pour la RMI de ZrSi₂ qui présente les mêmes coefficients). L'évaluation expérimentale du traitement thermique permettra de juger de l'état d'infiltration des composites après RMI et de l'état de densification de la matrice.

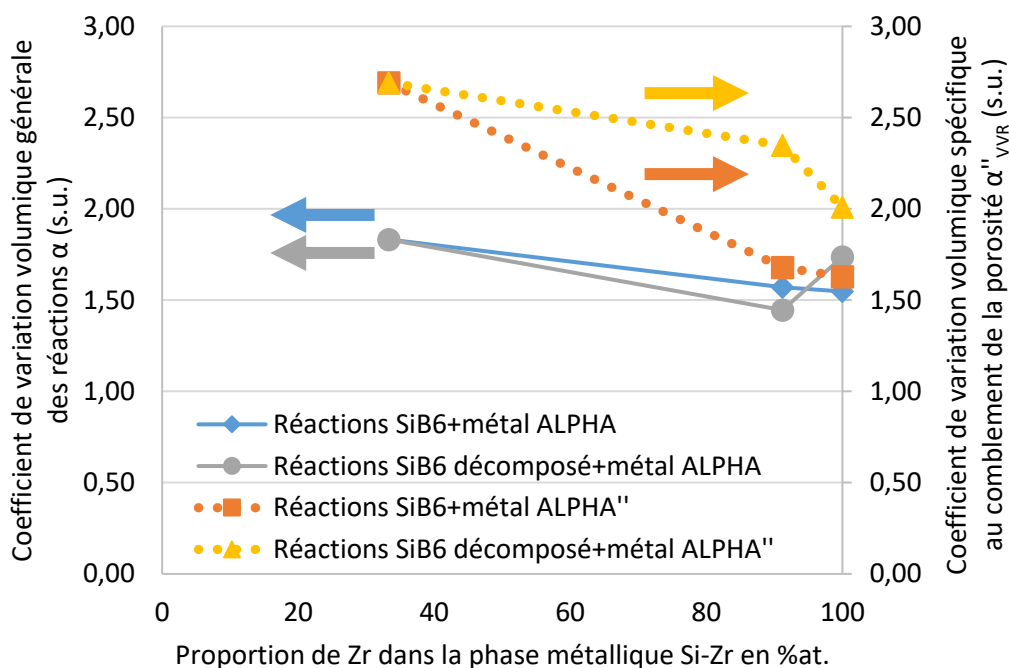


Figure 83 : Coefficients de variation volumique générale α et spécifique α''_{VVR} dans le cas des réactions entre SiB₆ avec une phase métallique Si-Zr avec ou sans TT (SiB₆ décomposé en SiC et B₄C par réaction avec le PyC matriciel).

Au bilan, les équilibres thermodynamiques indiquent la formation *in situ* de ZrB₂ et de SiC avec les nouveaux précurseurs envisagés. La phase réfractaire ZrC peut également être formée dans le cas d'un déficit en B dans le milieu pulvérulent. La quantité finale de SiC dans le composite sera d'autant plus limitée que la proportion de Zr dans la phase métallique introduite par RMI sera élevée. Les risques de « choking off » seraient fortement limités avec les réactions dont les coefficients de variation volumique sont inférieurs à 2 voire inférieurs à 1,5.

D'autre part, le risque de solidification de la phase métallique résiduelle est à prendre en compte à la température de RMI lors du procédé de densification. En effet, la compétition des réactions consommant Si et Zr peut conduire à une recomposition de la phase métallique en fonction de

l'appauvrissement de l'un ou l'autre des éléments. Selon la phase métallique initiale, des composés Si-Zr plus réfractaires peuvent être formés. Par exemple, le composé défini ZrSi ($T_{\text{décomposition}}=2215^{\circ}\text{C}$) pourrait être formé à partir de ZrSi₂ (fusion non congruente). Il s'agira expérimentalement de déterminer quel système permet une infiltration homogène des composites. En effet, comme expliqué précédemment (Chapitre III – paragraphe II.2), l'effet « choking off » apparaîtra d'autant plus vite que l'expansion volumique des réactions mises en jeu est importante, et que la quantité de PyC pouvant réagir avec le métal est importante.

Dans le paragraphe suivant, l'estimation des compositions chimiques finales est réalisée par le calcul en fonction du taux de comblement par APS, c'est-à-dire la quantité de poudre introduite et la porosité restante après APS. Le potentiel de réussite du procédé combinant APS et RMI pourra être évalué théoriquement grâce à la mise en place de différents indicateurs permettant d'estimer la probabilité de « choking off », ainsi que la probabilité d'attaque des fibres par le métal liquide lors de la RMI si l'épaisseur totale du PyC matriciel est consommée.

II.3. Évaluation des compositions chimiques finales et choix des conditions d'élaboration

L'évaluation de la composition chimique finale (ZrB₂+SiC+ZrC) tient compte du taux de comblement obtenu par APS et de la nature des phases pulvérulentes et métalliques. Neuf combinaisons poudre/métal sont évaluées et regroupées dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Combinaisons poudre/métal évaluées pour les calculs de compositions de matrice.

N° combinaison	Poudre par APS	Phase métallique par RMI
1	ZrB ₂ (inerte)	ZrSi ₂
2		Zr _{0,912} Si _{0,088}
3		Zr
4	SiB ₆ (réactive)	ZrSi ₂
5		Zr _{0,912} Si _{0,088}
6		Zr
7	B ₄ C (réactive)	ZrSi ₂
8		Zr _{0,912} Si _{0,088}
9		Zr

II.3.a. Hypothèses et conditions de calculs

Les calculs des compositions chimiques de la matrice tiennent compte des propriétés structurales et architecturales de la préforme initiale C_i/C (Tableau 33). Ils doivent tenir compte :

- du taux de comblement de la porosité par les poudres après APS ;
- de la masse volumique des poudres (Tableau 31 page 157) ;
- de la composition de la phase métallique Si-Zr considérée pour la RMI.

Tableau 33 : Propriétés des préformes C_i/C définitives (LR = Laminaire Rugueux).

Propriétés	Valeurs
Masse volumique apparente en g/cm ³	1,35
Masse volumique vraie en g/cm ³	1,93
Porosité en %vol.	32,00
Proportion de fibres C ex-PAN en %vol.	31,76
Masse volumique des fibres C ex-PAN en g/cm ³	1,75
Proportion de PyC matriciel (LR) en %vol.	36,24
Masse volumique du PyC matriciel (LR) en g/cm ³	2,13

Le calcul des compositions chimiques de la matrice est directement relié aux réactions chimiques de la phase métallique avec les différents constituants pulvérulents (ou le PyC matriciel). Il s'appuie également sur les variations de volume des phases solides ayant lieu lors de l'étape de RMI au sein de la porosité restante après APS. Le volume poreux après APS peut être comblé par : **(i)** la formation des produits solides des réactions entre le métal et les poudres réactives à laquelle est associée une expansion volumique, et **(ii)** le métal infiltré en flux continu. Plusieurs hypothèses sont formulées en fonction de la priorité donnée aux réactions (de l'Équation 37 à l'Équation 54) :

- **(1)** la totalité des phases pulvérulentes réactives réagit avec le métal infiltré, ainsi les phases ZrB₂, SiC, ZrC et une phase métallique résiduelle peuvent être formées ;
- **(2)** la phase métallique résiduelle après réaction complète des phases pulvérulentes réactives réagit ensuite entièrement avec le PyC matriciel pour former SiC et ZrC (hypothèse raisonnable vis-à-vis des résultats expérimentaux) ;
- **(3)** la porosité est considérée nulle après RMI ; c'est-à-dire que les phases ZrC et SiC sont formées afin de combler la totalité de la porosité. Leurs proportions respectives dépendent de la composition de la phase métallique Si-Zr infiltrée par RMI.

L'Annexe 7 détaille les différentes étapes du calcul de la composition chimique de la matrice et du composite. Des calculs similaires ont été réalisés dans la littérature, afin d'estimer la composition finale de matériaux composites élaborés par PIP à partir d'une résine précurseur de carbone contenant une poudre de B₄C, et d'une densification par RMI de Zr [CHEN, 2014-2]. Dans ces travaux, la prise en compte d'une porosité résiduelle en fin d'élaboration peut également être introduite dans les calculs ; sa valeur est obtenue expérimentalement à partir des masses volumiques mesurées par la méthode d'Archimède.

II.3.b. Variations des proportions des constituants de la matrice

Chaque combinaison poudre/métal permet d'obtenir une composition de matrice contenant différentes proportions des phases ZrB₂, SiC et ZrC. L'Annexe 8 présente l'évolution de la composition de matrice pour les 9 combinaisons poudre/métal considérées (Tableau 32). Les proportions de chacun des constituants sont dépendantes du taux de comblement par APS. L'exemple de la Figure 84 correspond à la combinaison n°5. L'augmentation du taux de comblement implique une limitation de la quantité de métal pouvant être introduite dans la porosité. Respectivement, les réactions préférentielles avec la poudre de SiB₆ conduisent à une augmentation de la proportion en ZrB₂ et SiC. La quantité de métal pouvant réagir avec le PyC matriciel pour combler la porosité restante est limitée, et la proportion en ZrC s'en voit diminuée.

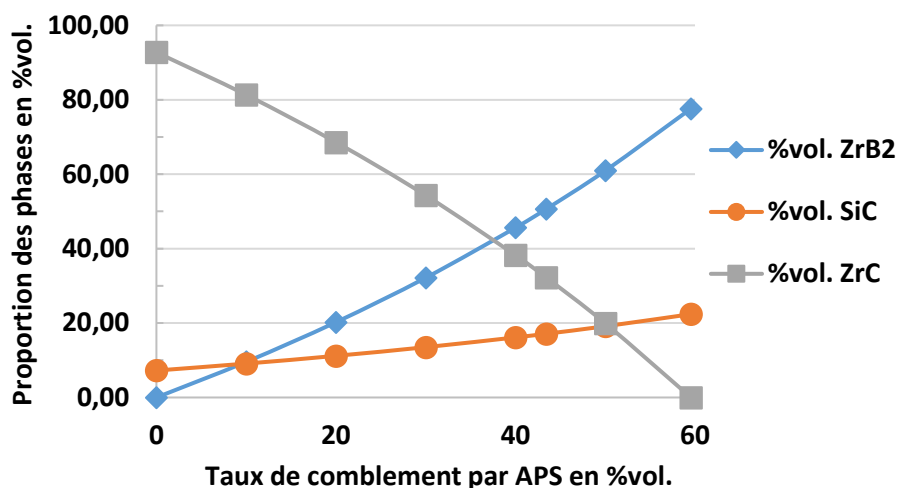


Figure 84 : Proportions de ZrB₂, SiC et ZrC dans une matrice obtenue par APS d'une poudre de SiB₆ et par RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} en fonction du taux de comblement obtenu par APS (composition 5, Tableau 32).

Les compositions chimiques calculées sont présentées jusqu'à 60%vol. de comblement par APS, car ce taux de comblement est difficilement atteignable avec le procédé d'imprégnation de poudres. Dans le cas d'un empilement compact de sphères dures, le taux de compaction maximal théorique est de 74%.

Certains graphiques présentent des courbes de proportion de phases en fonction du taux de comblement par APS qui sont interrompues prématurément (avant 60%vol.). Cet arrêt prématuré correspond à des réactions entre poudre réactive et métal dont la variation volumique conduit de manière certaine à l'effet « choking off », puisque la totalité de la porosité est comblée uniquement par réaction préférentielle des poudres réactives avec la phase métallique. La valeur du taux de comblement par APS associée à l'arrêt prématuré sera signifiée sur les courbes correspondantes.

- **Proportion de SiC :**

Dans le cas où l'élément Si n'est pas contenu dans les composés introduits par APS (imprégnation de poudres de ZrB₂ – combinaisons 1 à 3 ; ou de B₄C – combinaisons 7 à 9), la proportion de SiC est dépendante de celle de silicium contenue dans la phase métallique (RMI classées en fonction de la quantité croissante de SiC formée) :

$$\text{RMI de Zr} < \text{RMI de Zr}_{0,912}\text{Si}_{0,088} < \text{RMI de ZrSi}_2$$

Pour un taux de comblement fixé, lorsque SiB₆ est introduit par APS, une quantité légèrement plus importante de SiC est formée. Elle sera d'autant plus importante que la proportion de Si contenue dans la phase métallique augmente (Figure 85). Dans le cas de la RMI de ZrSi₂, la quantité formée est comprise entre 61 et 61,8%vol. quel que soit le taux de comblement.

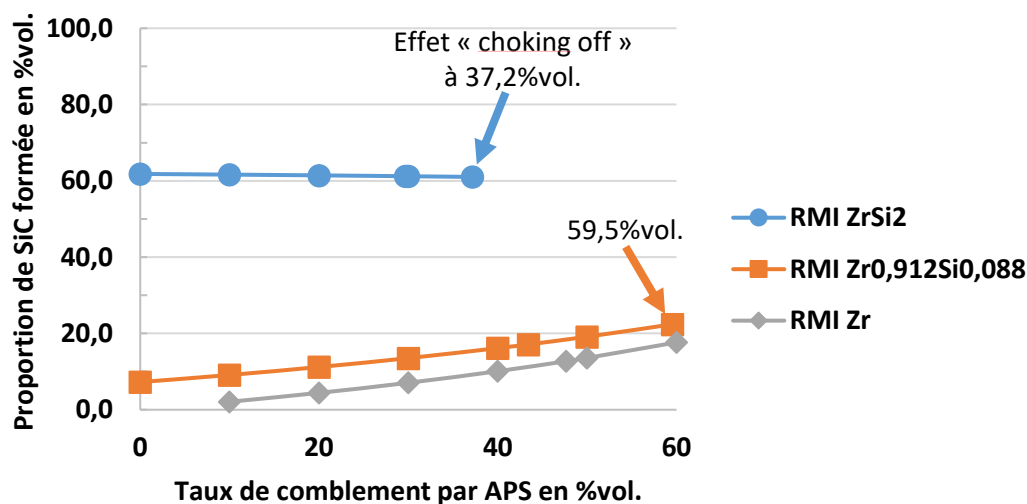


Figure 85 : Influence de la nature de la phase métallique introduite par RMI en fonction du taux de comblement par APS de SiB₆ sur la proportion de SiC formé (compositions 4, 5 et 6, Tableau 32).

- **Proportion de ZrB₂ :**

Quelle que soit la nature de la phase métallique introduite par RMI, la quantité de ZrB₂ augmente avec le taux de comblement par APS (pour B₄C, ZrB₂ et SiB₆). La nature de la phase pulvérulente a une influence sur l'évolution de la proportion de ZrB₂. Lorsque ZrB₂ est introduit par APS, la proportion finale reste limitée par le taux de comblement atteint. Pour un même taux de comblement, la proportion finale de ZrB₂ est plus importante grâce à sa formation *in situ* à partir de SiB₆ ou B₄C. La proportion volumique de ZrB₂ formée *in situ* est plus importante à partir d'un même volume de B₄C que de SiB₆ (Figure 86).

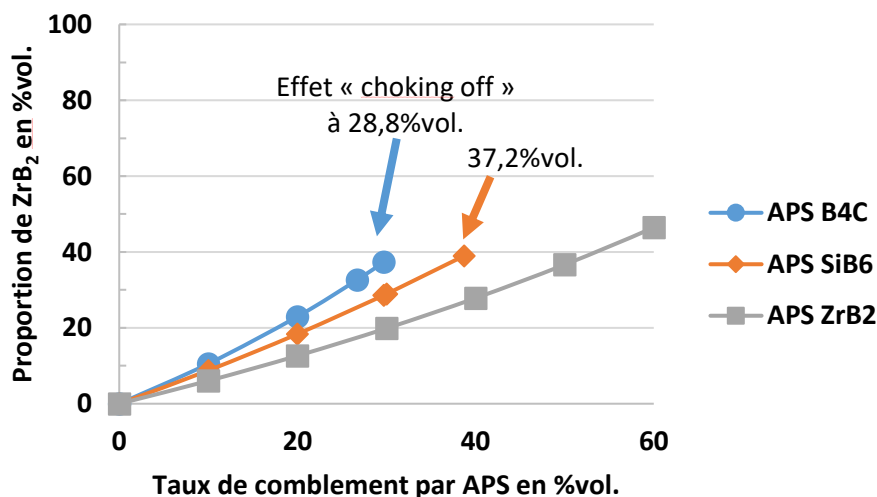


Figure 86 : Influence de la nature de la phase pulvérulente introduite par APS en fonction du taux de comblement par APS sur la proportion de ZrB₂ formée après RMI de ZrSi₂ (compositions 1, 4 et 7, Tableau 32).

- **Proportion de ZrC :**

Quelle que soit la nature de la phase pulvérulente ou métallique, la proportion de ZrC formée diminue lorsque le taux de comblement par APS augmente. Pour les faibles taux de comblement par APS, le métal est en fort excès dans la porosité. La réaction du métal avec le pyrocarbone pouvant devenir prépondérante, la formation plus importante de carbures est obtenue. Les proportions de SiC

et ZrC dépendent alors de la composition du métal. Pour un taux de comblement fixé, la quantité de ZrC formée est logiquement plus élevée dans le cas d'une APS d'une charge inerte telle que ZrB₂, que d'une charge réactive comme SiB₆ ou B₄C. Dans le cas d'une APS de ZrB₂, aucune réaction avec la phase métallique et donc aucune variation volumique de la phase solide pulvérulente n'ont lieu. Le volume de phase métallique résiduelle pouvant conduire à la formation de ZrC ou SiC est plus important que dans le cas d'une APS de B₄C ou SiB₆. En effet, l'expansion volumique des réactions entre SiB₆ ou B₄C avec les phases métalliques limite fortement la quantité de phase métallique résiduelle conduisant à la formation de SiC ou ZrC.

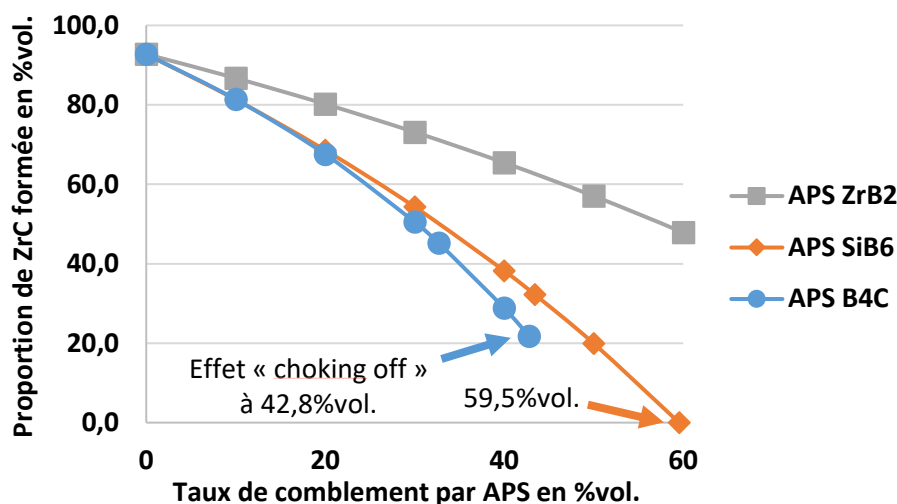


Figure 87 : Influence de la nature de la phase pulvérulente introduite par APS en fonction du taux de comblement par APS sur la proportion de ZrC formée après RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} (compositions 2, 5 et 8, Tableau 32).

Au bilan, l'évolution des proportions de ZrB₂, SiC et ZrC sont dépendantes du taux de comblement par APS et de la nature des phases pulvérulentes et métalliques. Les combinaisons de précurseurs n°3 et n°9 (Tableau 32) aboutissent à une quantité nulle de SiC dans la matrice. Expérimentalement, ces combinaisons permettront de justifier l'intérêt d'introduire SiC parmi les composés de la matrice. Afin de limiter le nombre de systèmes réactifs à sélectionner, d'autres critères sont à considérer pour évaluer la réussite de la densification par APS et RMI : (i) les risques de « choking off » et (ii) les risques de dégradation des fibres de carbone lors de la RMI.

II.3.c. Critères de sélection des conditions d'élaboration

L'optimisation de la composition chimique de la matrice vise à obtenir une matrice constituée de ZrB₂ et SiC en phases majoritaires tout en conservant une densification totale de la préforme. Les nouveaux systèmes réactifs envisagés conduisent bien à la formation de ZrB₂, SiC et également de ZrC dont les proportions sont principalement fonction du taux de comblement par APS. De par l'utilisation du procédé RMI, il faut également tenir compte : (i) du risque de dégradation des fibres de carbone par l'attaque du métal liquide et (ii) de la probabilité d'apparition de l'effet « choking off » en cours d'infiltration.

II.3.c.i. Risque de dégradation des fibres de carbone

Les fibres de carbone sont protégées de l'attaque du métal liquide par une couche de PyC à la surface des fils de fibres. Dans le cas des préformes C_f/C utilisées, la proportion totale de PyC initiale est d'environ 36%vol. du volume total du composite.

Le risque de dégradation des fibres de carbone peut être évalué en calculant le volume de PyC consommé pour chacun des systèmes considérés en fonction du taux de comblement par APS. Comme expliqué précédemment (Chapitre III – paragraphe III.2.e) en relation avec le procédé CVI, une proportion d'au moins 50%vol. du pyrocarbone matriciel total se situe à la surface des fils de fibres. Une échelle de risque tenant compte de la répartition du PyC à cœur et en surface des fils de fibres, peut donc être établie :

- $V_{\text{PyC consommé}} < 25\% \text{vol.}$: fibres non-endommagées ;
- $25\% \text{vol.} < V_{\text{PyC consommé}} < 50\% \text{vol.}$: risque d'attaque chimique limité ;
- $50\% \text{vol.} < V_{\text{PyC consommé}}$: risque d'attaque chimique accru, puisque la totalité du pyrocarbone matriciel en surface des fils serait consommée, entraînant l'endommagement des fibres.

Le graphique de la Figure 88 présente l'évolution de la proportion de PyC matriciel consommée en fonction du taux de comblement pour tous les systèmes considérés (Tableau 32). Plus le taux de comblement par les poudres augmente, plus le volume de PyC matriciel consommé diminue. Respectivement, le volume poreux pouvant être infiltré par le métal liquide après APS diminue. Aussi, d'après les hypothèses établies précédemment pour le calcul de la composition chimique, la phase métallique réagit avec le pyrocarbone pour former ZrC et SiC amenant à la conversion totale de la phase métallique résiduelle (en accord avec les observations expérimentales).

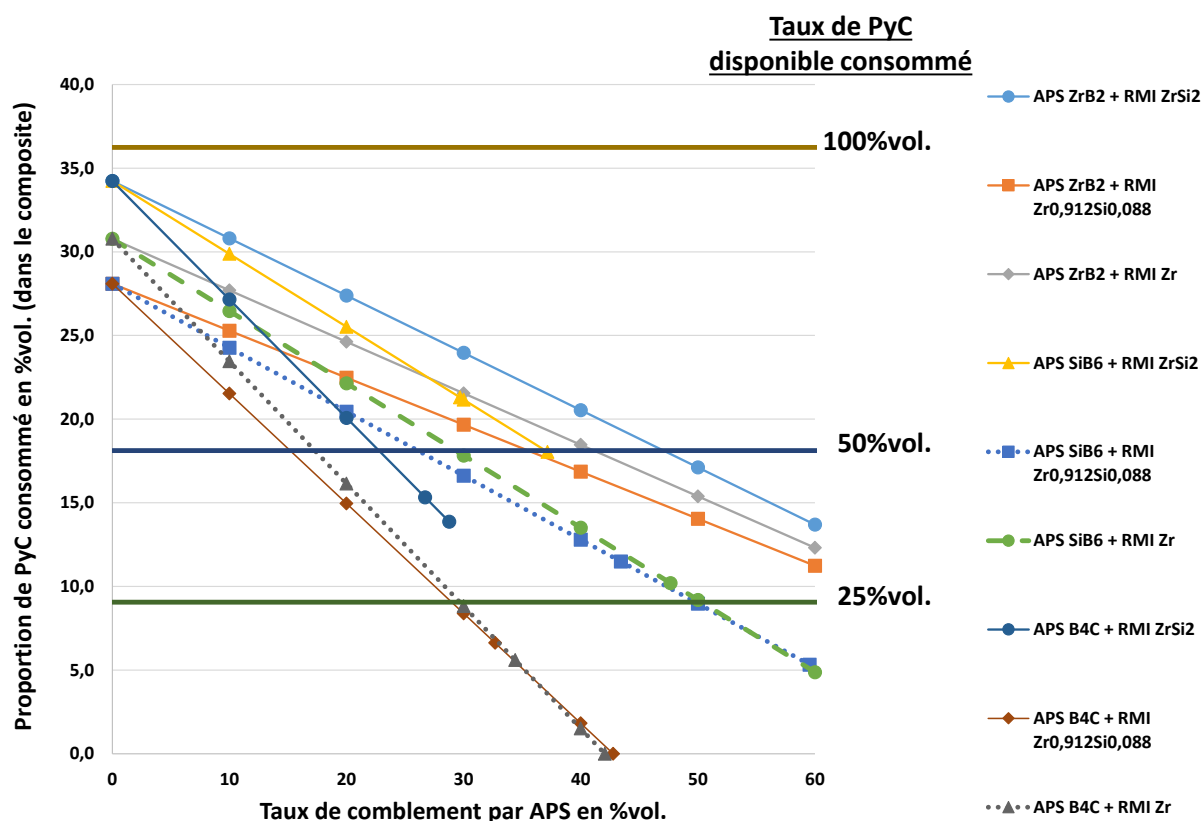


Figure 88 : Influence du taux de comblement par APS sur le volume de PyC matriciel consommé (en %vol.) pour différentes combinaisons de précurseurs dans le système (B;C;Si;Zr).

Les systèmes les plus favorables sont donc les systèmes conduisant à une consommation de PyC matriciel inférieure à 50%vol. du PyC total. Sachant qu'un taux de comblement moyen d'environ $44 \pm 10\% \text{vol.}$ peut être obtenu par APS, le risque d'attaque des fibres semble limité pour les systèmes (n°5 : SiB₆+Zr_{0,912}Si_{0,088}), (n°6 : SiB₆+Zr), (n°2 : ZrB₂+Zr_{0,912}Si_{0,088}) et (n°3 : ZrB₂+Zr). Pour ces systèmes, les

réactions mises en jeu consomment théoriquement un volume de PyC entre 25 et 50% du volume total de PyC disponible. D'autres systèmes comme (n°8 : B₄C+Zr_{0,912}Si_{0,088}) et (n°9 : B₄C+Zr) permettent de limiter fortement la consommation de pyrocarbone pour des taux de comblement inférieurs à 44%vol. Cette diminution rapide est à relier aux variations volumiques importantes associées aux formations de SiC et ZrB₂ lors des différentes réactions de B₄C avec les phases métalliques sélectionnées (le volume poreux résiduel disponible pour le métal est alors fortement réduit).

En résumé, pour limiter la consommation du pyrocarbone, il faut augmenter le taux de comblement (par une poudre réactive et/ou inerte). Certains systèmes comme (n°8 : B₄C+Zr_{0,912}Si_{0,088}) et (n°9 : B₄C+Zr) permettent de limiter fortement la consommation de PyC pour de faibles taux de comblement (entre 20 et 42%vol. de comblement par APS). Mais les coefficients de variation volumique liés à la formation des produits solides sont les plus élevés et indiquent un risque accru de « choking off » qu'il faut également prendre en compte. Les systèmes comme (n°4 : SiB₆+ZrSi₂), (n°1 : ZrB₂+ZrSi₂) et (n°3 : ZrB₂+Zr) conduisent à une consommation importante de PyC matriciel (supérieure à 50%vol.) si les taux de comblement atteints restent inférieurs à 40%vol.

Peu de PyC matriciel consommé lors d'une infiltration est synonyme d'une densification efficace uniquement par réaction des poudres avec le métal. Dans le composite réel, les réactions de la phase métallique avec les poudres et le PyC matriciel ont lieu simultanément. Il faut donc affiner la sélection des systèmes en prenant en compte des critères d'apparition de l'effet « choking off » puisque les réactions métal/PyC ne peuvent être évitées. Les risques de « choking off » sont à relier aux coefficients de variation volumique des réactions, mais aussi aux quantités de phases réactives engagées dans les réactions. Ainsi, pour diminuer la quantité de PyC matriciel consommé, tout en gardant une quantité de phase réactive faible, il faudrait par exemple introduire simultanément une poudre inerte telle que ZrB₂.

II.3.c.ii. Risque d'apparition de l'effet « choking off »

Les conditions théoriques de l'effet « choking off » correspondent à une quantité nulle de métal résiduel dans le composite après RMI. Cet effet est généralement relié à l'obstruction des pores suite à la formation de phases solides. Dans le cas de l'imprégnation par APS de charges uniquement réactives, telles que SiB₆ ou B₄C, les réactions simultanées entre les charges pulvérulentes, le pyrocarbone et la phase métallique ont lieu lors de la RMI.

Plusieurs cas sont considérés afin de définir 2 valeurs distinctes de taux de comblement :

- **le taux de comblement « critique »** : limite au-dessus de laquelle l'effet « choking off » se produit systématiquement ;
- **le taux de comblement « de sécurité »** : limite en-dessous de laquelle des conditions de « non-choking off » pourraient être atteintes.

- **Cas d'une alimentation en continu du métal : Taux de comblement CRITIQUE**

Les hypothèses établies pour le calcul des compositions chimiques de la matrice tiennent compte d'une succession de réactions entre les poudres, le métal et le PyC matriciel. Toutes les réactions globales sont prises en compte pour déterminer les taux de comblement « critique ». Pour

ce taux de comblement « critique » par APS, l'ensemble de la porosité est comblé par les produits des réactions globales. Ainsi, ce taux de comblement critique est défini par l'Équation 55.

$$V_{\text{phase réactive}} \times \alpha''_{\text{VVR}} = V_{\text{porosité initiale}} \quad \text{Équation 55}$$

Où $V_{\text{phase réactive}}$ est le volume de phase réactive introduit par APS, $V_{\text{porosité initiale}}$ est le volume poreux initial de la préforme, et α''_{VVR} est le coefficient de variation volumique spécifique au comblement de la porosité à partir d'une poudre réactive (valeurs associées aux réactions de l'Équation 45 à l'Équation 50, du paragraphe II.2.c).

Cette équation n'est valable que dans le cas d'une alimentation en continu de la porosité par la phase métallique liquide, jusqu'à son comblement total par les phases solides à la température de RMI. Les conditions de « choking off » seront d'autant plus rapidement atteintes que les valeurs du taux de comblement « critique » sont faibles (Tableau 34). L'augmentation de la proportion en zirconium dans la phase métallique permet d'augmenter ce taux de comblement « critique », cas de la RMI de $\text{Zr}_{0,912}\text{Si}_{0,088}$ et de Zr. Par exemple, l'infiltration de ZrSi_2 nécessite un taux de comblement par SiB_6 inférieur à environ 39%, et inférieur à 30% dans le cas d'une imprégnation par APS de B_4C . Ces taux sont très inférieurs à ceux communément obtenus par imprégnation APS. La charge pulvérulente ne devra donc pas être uniquement réactive dans le cas d'une RMI de ZrSi_2 .

Tableau 34 : Taux de comblement « critique » en fonction des systèmes métal/poudre considérés.

Poudre	Métal		
	ZrSi_2	$\text{Zr}_{0,912}\text{Si}_{0,088}$	Zr
SiB_6	37,2	59,5	61,4
B_4C	28,8	42,8	42,1

• **Cas d'une alimentation limitée du métal : Taux de comblement DE SÉCURITÉ**

Le taux de comblement « de sécurité » peut être défini lorsque la poudre réactive et le métal liquide remplissent complètement la porosité, et réagissent en permettant la consommation totale de la poudre réactive. Dans ce cas, les réactions sont considérées suffisamment lentes pour permettre au métal d'infiltrer l'ensemble de la porosité résiduelle après imprégnation de poudres APS.

Les égalités définies par l'Équation 56 et l'Équation 57 s'appliquent simultanément.

$$V_{\text{phase réactive}} + V_{\text{métal}} = V_{\text{porosité initiale}} \quad \text{Équation 56}$$

Où $V_{\text{phase réactive}}$ est le volume de phase réactive introduit par APS, $V_{\text{métal}}$ est le volume de métal qui peut infiltrer la porosité restante après imprégnation par APS de la phase réactive, et $V_{\text{porosité initiale}}$ est le volume poreux initial de la préforme.

$$V_{\text{métal}} = K_{\text{sécu}} \times V_{\text{phase réactive}} \quad \text{Équation 57}$$

Où $K_{\text{sécu}}$ est le rapport volumique entre le volume de métal et le volume de poudre pour une réaction complète de la poudre (en accord avec les réactions globales définies de l'Équation 45 à l'Équation 50).

Les coefficients de variation volumique générale α et spécifique au comblement de la porosité α''_{VVR} restent identiques. Ainsi, le rapport volumique $K_{\text{sécu}}$ peut être défini comme le rapport entre le volume

de poudre réactive et le volume de la phase métallique nécessaire pour une réaction totale de la poudre. Ce rapport est calculé pour chaque combinaison de précurseurs (réactions de l'Équation 45 à l'Équation 51). Les valeurs calculées sont regroupées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Rapports volumiques associés à une réaction complète défini par $K_{\text{sécu}} = V_{\text{métal}}/V_{\text{poudre}}$ en fonction des systèmes poudre/métal considérés.

$K_{\text{sécu}}$	Métal			
	Poudre	ZrSi ₂	Zr _{0,912} Si _{0,088}	Zr
B ₄ C		2,74	1,88	1,91
SiB ₆		2,37	1,19	1,10

Ces conditions de réactions n'assurent pas le comblement total de la porosité par les produits solides formés à partir des poudres réactives (Équation 58). La porosité résiduelle après réaction des poudres pour chaque taux de comblement « de sécurité » est inférieure à 8,7%vol. (Tableau 36).

$$V_{\text{porosité résiduelle}} = V_{\text{porosité initiale}} - (\alpha''_{\text{VVR}} \times V_{\text{phase réactive}}) \quad \text{Équation 58}$$

Tableau 36 : Porosité résiduelle en %vol. associée taux de comblement « de sécurité » en fonction du système poudre/métal pour une réaction complète de la phase pulvérulente réactive.

Porosité résiduelle associée aux taux de comblement « DE SECURITE » en %vol.	Métal			
	Poudre	ZrSi ₂	Zr _{0,912} Si _{0,088}	Zr
SiB ₆		6,4	8,7	7,2
B ₄ C		2,3	7,5	5,8

Ce taux de comblement « de sécurité » est logiquement inférieur au taux de comblement « critique » (Tableau 37). Il peut correspondre au taux de comblement par les poudres à partir duquel la probabilité d'apparition de l'effet « choking off » est fortement augmentée. L'évolution de ce taux de comblement « de sécurité » est similaire au taux de comblement « critique ». Ainsi l'infiltration d'un métal plus riche en Zr abaisserait le risque de « choking off » (taux de comblement « de sécurité » supérieur).

Tableau 37 : Taux de comblement « de sécurité » en %vol. en fonction du système poudre/métal pour une réaction complète de la phase pulvérulente réactive.

Taux de comblement « DE SECURITE » en %vol.	Métal			
	Poudre	ZrSi ₂	Zr _{0,912} Si _{0,088}	Zr
SiB ₆		29,7	43,4	47,7
B ₄ C		26,7	32,7	34,4

Au bilan, la définition des critères d'attaque des fibres et de « choking off » montre que le choix du système réactif implique d'être en mesure de maîtriser les conditions d'élaboration et notamment les taux de comblement par APS. Le Tableau 38 récapitule l'ensemble des taux de comblement « critique » et « de sécurité » estimés.

Les taux de comblement moyens généralement atteints par APS sont de l'ordre de 45%vol. Théoriquement, les combinaisons 5 et 6 sembleraient permettre une infiltration homogène, puisque la consommation du PyC à la surface des fibres serait limitée et le taux de comblement « de sécurité » pour l'effet « choking off » seraient acceptables. Les combinaisons incluant le composé B_4C (N°7, 8 et 9) sembleraient plus limitantes du point de vue des procédés. Le composé ZrB_2 étant une charge inerte vis-à-vis des phases métalliques, l'effet « choking off » est uniquement dépendant des cinétiques de formation des phases carbures, ZrC et SiC , à partir du PyC matriciel.

Les parties suivantes permettent de mettre en évidence expérimentalement les limites des systèmes afin de sélectionner les meilleures proportions de précurseurs à introduire mais également de comprendre les mécanismes qui régissent l'infiltration et la réaction des composés métalliques Si-Zr lors de la RMI.

Tableau 38 : Tableau récapitulatif des taux de comblement limites de dégradation des fibres et de « choking off » pour les différentes combinaisons poudres/métal évalués.

Combinaison N°	Système	Taux de comblement par APS en %vol.			
		Consommation de 50%vol. PyC total	Consommation de 25%vol. PyC total	Choking off CRITIQUE	Choking off DE SÉCURITÉ
1	$ZrB_2 + ZrSi_2$	47,1	73,5	-	-
2	$ZrB_2 + Zr_{0,912}Si_{0,088}$	35,5	67,7	-	-
3	$ZrB_2 + Zr$	41,1	70,6	-	-
4	$SiB_6 + ZrSi_2$	37,0	57,8	38,7	29,7
5	$SiB_6 + Zr_{0,912}Si_{0,088}$	26,1	49,8	60,3	43,4
6	$SiB_6 + Zr$	29,3	50,3	62,0	47,7
7	$B_4C + ZrSi_2$	22,8	35,6	29,7	26,7
8	$B_4C + Zr_{0,912}Si_{0,088}$	15,2	29,0	42,8	32,7
9	$B_4C + Zr$	17,3	29,7	42,1	34,4

III. Évaluation de l'état de densification de composites C_f/C -UHTC après RMI

Théoriquement, l'intérêt de l'apport unique de poudres réactives telles que SiB_6 et B_4C par APS a été démontré. Dans une première partie, l'introduction unique de SiB_6 est évaluée afin de suivre le scénario de densification n°3 (Figure 75) permettant de former de nouvelles phases (réactives et/ou inertes) par l'intermédiaire d'un traitement thermique avant RMI. Dans une seconde partie, l'influence de la nature et des proportions des composés réactifs et inertes introduits par APS doit maintenant être caractérisée afin de déterminer les conditions les plus favorables à une densification homogène. Enfin, l'influence des systèmes réactionnels sur la microstructure des matrices est discutée dans le but de comprendre comment contrôler la microstructure en modulant les proportions et l'étape d'introduction de chacun des précurseurs.

III.1. Protection *in situ* des fibres vis-à-vis de l'étape de RMI : intérêt de SiB₆

Le calcul des équilibres thermodynamiques à l'état solide avec les logiciels COACH et GEMINI2 montre que la réaction entre SiB₆ et C conduit à la formation des phases SiC et B₄C (Équation 59). Les phases SiC et B₄C devraient être formées uniformément à travers le composite, à une température de traitement d'environ 1850°C (température de décomposition de SiB₆). C'est-à-dire qu'une phase réactive (B₄C) et une phase inerte (SiC) vis-à-vis des phases métalliques Si-Zr pourraient être formées. La réaction présente théoriquement un retrait volumique, puisque le coefficient de variation volumique global est de l'ordre de 0,87. Il s'agit alors expérimentalement de déterminer si la réaction a bien lieu et à quelle température, d'observer comment les phases sont réparties, et enfin d'évaluer l'intérêt du traitement thermique avant RMI pour la densification du composite.



III.1.a. Échantillons modèles : pastilles SiB₆ + préforme C_f/C broyée

Des échantillons modèles ont été préparés afin de se placer dans des conditions représentatives de la chimie de surface des différents constituants des composites, et donc de la réactivité mise en jeu dans le composite réel. Des compacts de poudres ont été réalisés en mélangeant une poudre de SiB₆ et une poudre de carbone issue du broyage de préformes C_f/C (en excès). Un traitement thermique est ensuite réalisé sous vide secondaire à 1850°C pendant 1 heure (vitesse de montée et descente en température fixée à 20°C/min) pour suivre les réactions entre les différents constituants, SiB₆ et PyC, avant l'étape de RMI, au regard des équilibres thermodynamiques prévus.

Après TT, les analyses DRX permettent d'identifier les phases SiC, B₁₂C₃ (=B₄C) et C en surface et en section des échantillons. La réaction de dissociation du SiB₆ avec le C a eu lieu au plus à la température de 1850°C. Aucune trace de SiB₆ n'est détectée. La réaction semble complète. Les observations au MEB et les cartographies élémentaires (par EDX) mettent en évidence la formation d'une couche de SiC autour des phases carbonées (Figure 89). L'oxygène et le carbone présents conjointement entre les grains sont issus de la résine d'enrobage. La phase B₄C se présente sous la forme de grains dissociés du SiC. La phase SiB₆ a complètement disparu, il se produit le départ de Si et l'arrivée de C pour former B₄C. Cette réaction (SiB₆ vers B₄C) implique un retrait volumique de l'ordre de 18%vol. du volume total de SiB₆ introduit. Expérimentalement, aucune variation volumique conséquente n'est observée (sachant que la granulométrie initiale des particules de SiB₆ est grossière avec un d₅₀<45µm).

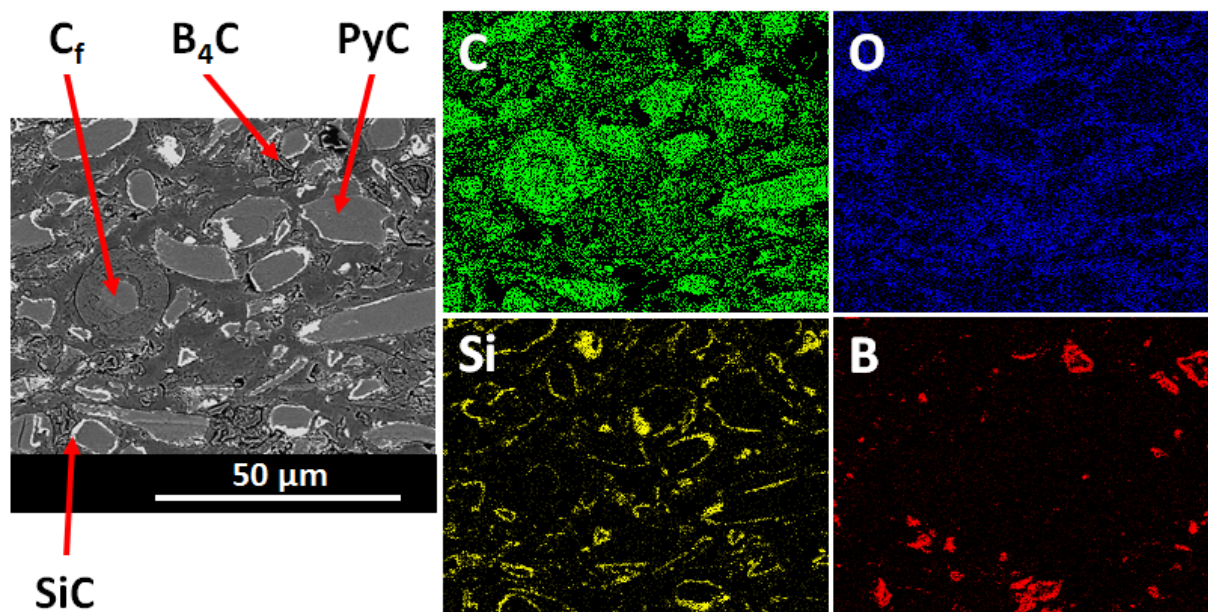


Figure 89 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du cœur de la section polie d'une pastille SiB₆+C après TT à 1850°C sous vide secondaire pendant 1 heure (vitesse de montée et descente en température de 20°C/min).

Les résultats obtenus montrent qu'un traitement thermique de 1h à 1850°C est suffisant pour : **(i)** la formation d'une couche de SiC en contact avec le PyC matriciel et **(ii)** la formation de B₄C comme nouvelle phase réactive vis-à-vis des phases métalliques Si-Zr lors de l'étape de RMI. Un traitement thermique de 2h à plus basse température, 1650°C, a montré que la réaction est déjà complète entre SiB₆ et C, avec une répartition identique des phases.

Sous la forme de compacts de poudres, les différentes phases sont en contact intime. Il s'agit ensuite de réaliser les traitements thermiques sur des préformes C_f/C pré-comblées par SiB₆, dispersé dans les pores, afin de vérifier si la réaction est complète dès 1650°C et si les phases sont réparties de manière similaire.

III.1.b. Traitement thermique réalisé sur C_f/C-SiB₆ après APS

L'imprégnation de la préforme C_f/C par APS nécessite au préalable l'optimisation de suspensions de particules de SiB₆ ($d_{50} < 1\mu\text{m}$ après broyage). Les conditions optimales retenues permettent la préparation d'une suspension stable pendant au moins 2h (solvant : 70%vol. éthanol+30%vol. eau distillée, dispersant : 1% m. par g de poudre sèche de PEG, et un chargement volumique de 10%vol.). Le taux de comblement moyen obtenu est de l'ordre de 41±3%vol. Différentes conditions de traitement thermique (Tableau 39) ont été choisies en fonction des réactions : **(i)** à l'état solide à 1650°C ; et **(ii)** supposées liquide-solide à la température de décomposition du SiB₆ (1850°C) dans un milieu fortement poreux.

Tableau 39 : Conditions de traitement à haute température des préformes C_f/C comblées par des poudres de SiB₆.

Température de palier en °C	1650	1850	1850
Durée du palier en h	2	1	1
Vitesse de montée en température en °C/min	20	20	5
Refroidissement	20°C/min jusqu'à 700°C puis refroidissement naturel		
Atmosphère de traitement	Vide secondaire		

Les analyses par DRX permettent d'identifier les phases attendues : C, SiC, B_4C (y compris $B_{12}C_3$ et $B_{13}C_2$). La température de palier, la vitesse de montée en température ou la durée de palier ne semblent pas avoir d'influence sur la nature des phases formées. Les observations MEB et les cartographies élémentaires par EDX indiquent qu'une couche multi-phasée se développe à la surface du PyC matriciel (Figure 90-a et b). Un gradient de composition existe au sein de la couche sous la forme :



Une faible proportion de pyrocarbone est consommée par la réaction. Le traitement thermique n'endommage pas les fibres de carbone. Dans les pores se trouvent des grains identifiés comme une phase B_4C .

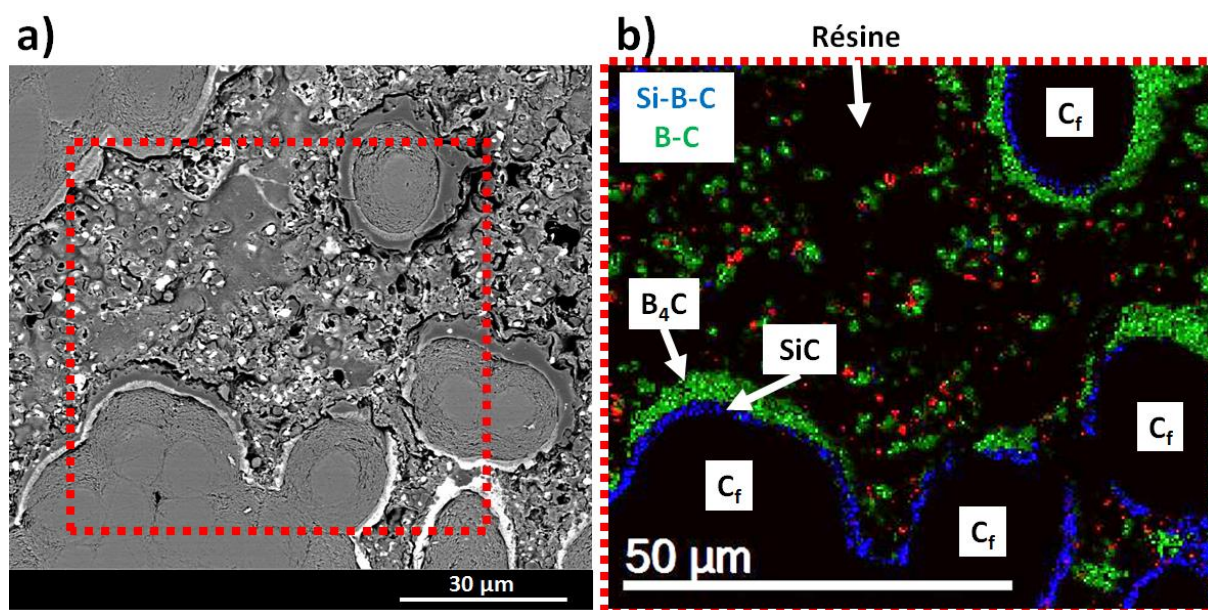


Figure 90 : a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés en section d'un échantillon C_f/C comblé par SiB_6 après TT à 1650°C pendant 2h sous vide secondaire (montée en température à $5^\circ\text{C}/\text{min}$, et descente à $20^\circ\text{C}/\text{min}$) et b) la reconstitution de la cartographie EDX des éléments B, C et Si réalisée grâce au logiciel DigitalMicrograph (par J. DANET au LCTS).

Le scénario de réaction proposé Figure 91 permet d'expliquer le développement de la couche multi-phasée à gradient de composition. Une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ semble favoriser la séparation des phases de manière à obtenir une phase plus riche en SiC au contact du PyC et une phase plus riche en B_4C à la surface de la couche (la comparaison des clichés MEB et cartographies élémentaires est présentée à l'Annexe 9 pour toutes les conditions de TT).

La nature des phases formées est en accord avec celle attendue d'après les calculs des équilibres thermodynamiques. Les diagrammes de phase ternaire B-C-Si de la Figure 92 indiquent qu'il n'y a pas d'équilibre direct entre le composé SiB_6 et C pour des températures de 1700°C et de 1900°C [CHEN, 2009-2]. En excès de carbone, l'équilibre se crée avec la formation de SiC et B_4C , thermodynamiquement plus stables que C et SiB_6 . D'après la répartition des phases, le carbone semble diffuser plus rapidement que les autres éléments chimiques. Il réagit avec SiB_6 , de manière préférentielle avec le bore pour former la phase carbure de bore. Le silicium est libéré sous forme liquide ou gazeuse (proportion accrue sous vide à haute température) et diffuse à travers la porosité jusqu'à une surface réactive de carbone. Une couche de type SiC est ainsi formée en contact direct avec le PyC matriciel (les phases SiC et C peuvent coexister, Figure 92). En s'éloignant du PyC, la

concentration en B augmente et la concentration en Si diminue jusqu'à former une phase de type B-C en surface (SiC et B_4C peuvent coexister en même temps que C). B_4C se retrouve également sous la forme de grains dispersés dans la porosité initiale.

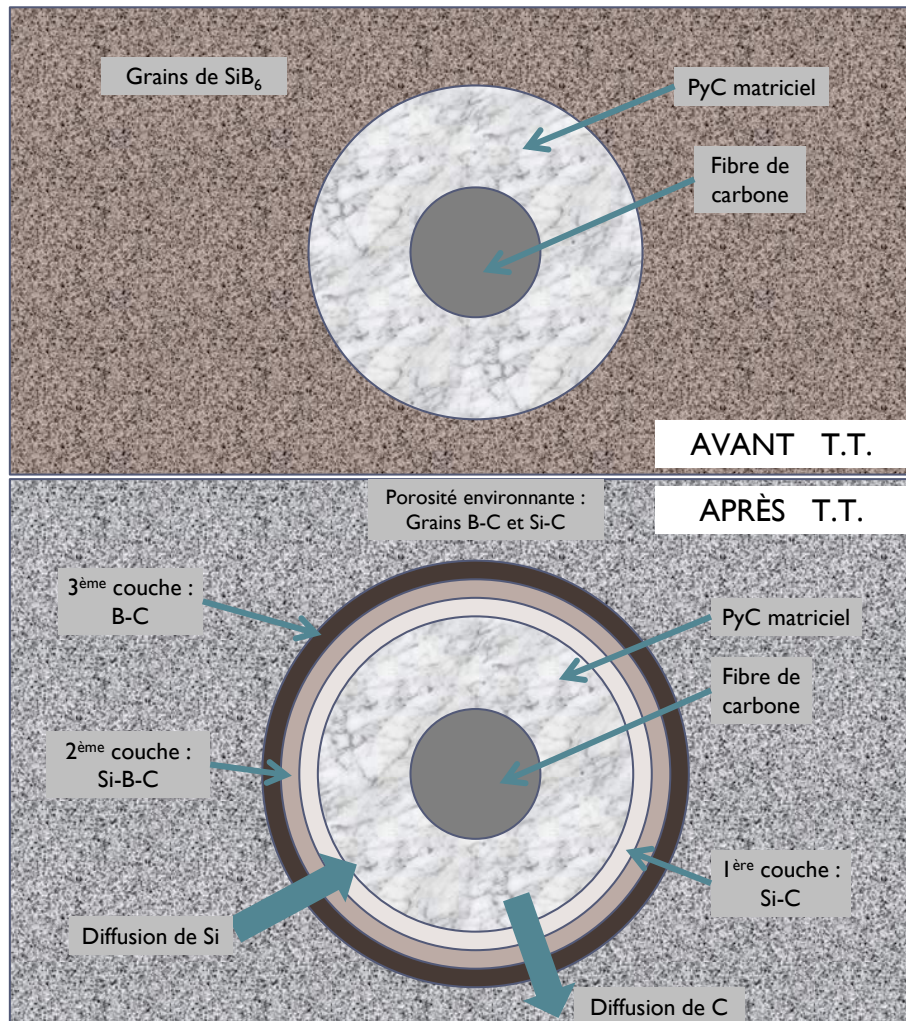


Figure 91 : Schéma représentant l'état avant et après TT des préformes C_f/C comblées par SiB_6 (d'après les observations MEB-EDX après TT à $T \geq 1650^\circ C$).

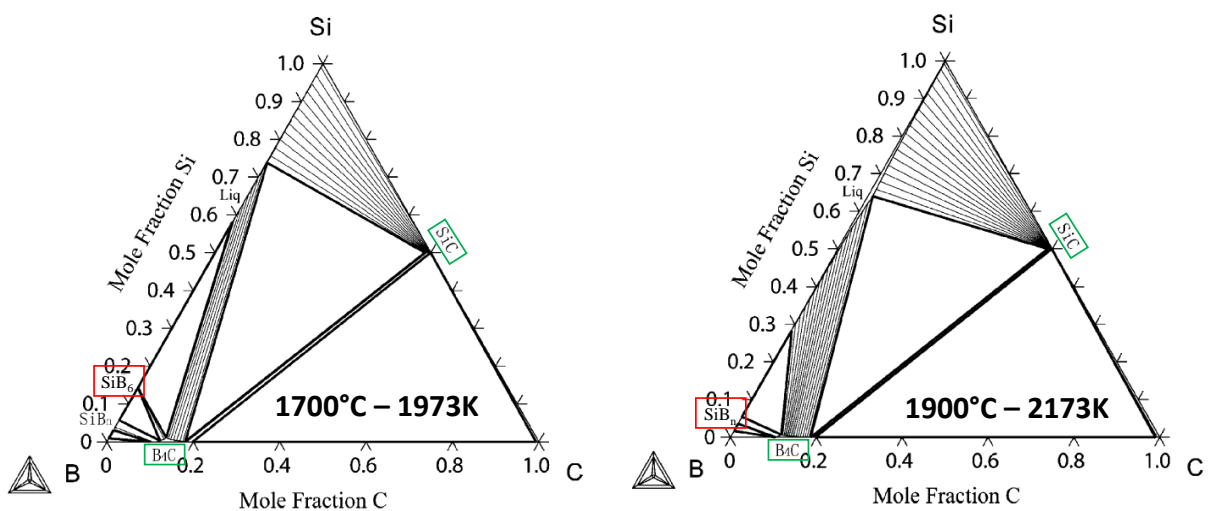


Figure 92 : Diagramme de phase ternaire du système B-C-Si à 1700 et 1900°C [CHEN, 2009-2].

Le traitement thermique permet l'obtention *in situ* d'une couche dense et continue en surface du PyC matriciel qui pourrait agir comme une barrière de diffusion au carbone vers le métal de la RMI. Dans la direction inverse, cette couche pourrait également agir comme une barrière de diffusion vis-à-vis du métal liquide vers le PyC matriciel. La réactivité du métal avec le PyC matriciel pourrait être atténuée puisque le contact direct métal/PyC serait limité.

Avec la formation d'une couche dense et continue à la surface des fibres, une augmentation de la porosité est attendue, puisque la réaction se produit avec un retrait volumique ($\alpha''_{VR}=0,82$ et augmentation d'environ 18% du volume de SiB₆ introduit). Des mesures de porosité ont été réalisées par pycnométrie hélium sur le composite initial C_f/C, après APS de SiB₆ et après traitement thermique. Les valeurs obtenues expérimentalement montrent une légère augmentation de la porosité ouverte après traitement thermique de l'ordre de 1,4±0,7%vol. (augmentation attendue de l'ordre de 2,4±0,2%vol. par rapport au volume de SiB₆ initialement introduit par APS).

La réaction complète a été vérifiée dès 1650°C. Ainsi, la réaction pourra avoir lieu lors de la montée en température, dans le cas d'une RMI à une température de traitement supérieure. L'influence de SiB₆ sur l'amélioration de l'infiltration et donc du taux de densification du composite est ensuite évaluée lors de la RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} et de Zr. L'efficacité de la protection apportée aux fibres par la couche SiC-B₄C pourra être prouvée par la persistance de la couche de SiC homogène à l'interface entre le PyC matriciel et la matrice formée lors de la RMI. Ces résultats seront comparés aux échantillons ayant subi une imprégnation par APS de B₄C et une densification par RMI de différents composés Si-Zr, où le silicium ne pourra être apporté que si la phase métallique en contient.

III.2. Élaboration de composites C_f/C à matrice UHTC par RMI d'une phase métallique Si-Zr

Dans cette partie, l'influence de la nature et des proportions de poudres introduites par APS est évaluée en termes de profondeur d'infiltration du métal liquide dans les composites. Les échantillons sont caractérisés après RMI de ZrSi₂, Zr_{0,912}Si_{0,088} ou Zr par analyses DRX et observations MEB (diagramme de phase Si-Zr, Figure 76 page 154). Les analyses DRX permettent d'identifier la nature des phases présentes à cœur et en surface des échantillons. Les observations MEB permettent de mettre en évidence les contrastes chimiques afin de mesurer les profondeurs d'infiltration et de déterminer la présence ou non de porosités dans les zones infiltrées et leur répartition. En accord avec l'approche théorique précédente, l'objectif est de vérifier si certaines natures et/ou quantités de poudres à introduire par APS sont à éviter afin d'obtenir des composites à matrice UHTC denses. La modulation des proportions de poudres et des taux de comblement permettra d'affiner la sélection des systèmes réactionnels.

III.2.a. Comblement par un composé pulvérulent réactif : SiB₆ ou B₄C

Théoriquement lors de la RMI de ZrSi₂ après APS de SiB₆ ou B₄C, les risques de dégradation des fibres et d'apparition de l'effet « choking off » sont élevés. Ainsi, seules les infiltrations réactives de Zr_{0,912}Si_{0,088} et Zr ont été réalisées après imprégnation par APS de B₄C et SiB₆ (avec et sans traitement thermique). Des échantillons avec des taux de comblement par APS différents ont été obtenus. Les conditions de RMI pour Zr_{0,912}Si_{0,088} et Zr sont détaillées dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Conditions pour l'infiltration réactive de Zr_{0,912}Si_{0,088} et Zr, quelles que soient les charges introduites par APS.

Métal	Montée en T°C en °C/min	Température de palier en °C	Durée du palier en min	Descente en T°C en °C/min	Atmosphère
Zr _{0,912} Si _{0,088}	5	1650	120	20	Vide 2 ^{ndaire}
Zr	20	1900	120	20	Vide 2 ^{ndaire}

Dans le cas de taux de comblement par APS inférieurs à 15%vol. de SiB₆ ou B₄C, l'infiltration est homogène sur les 5mm d'épaisseur des échantillons après RMI de Zr et de Zr_{0,912}Si_{0,088} (Figure 93). Néanmoins, avec la technique d'imprégnation par APS, la répartition de la poudre dans les pores n'est pas homogène pour de faibles taux de comblement. En effet, le système de filtration permet un remplissage progressif des pores, mais ce remplissage n'est pas simultané dans tous les pores. Les observations après RMI montrent que seules les pores peu comblés par les poudres réactives sont infiltrés uniformément.

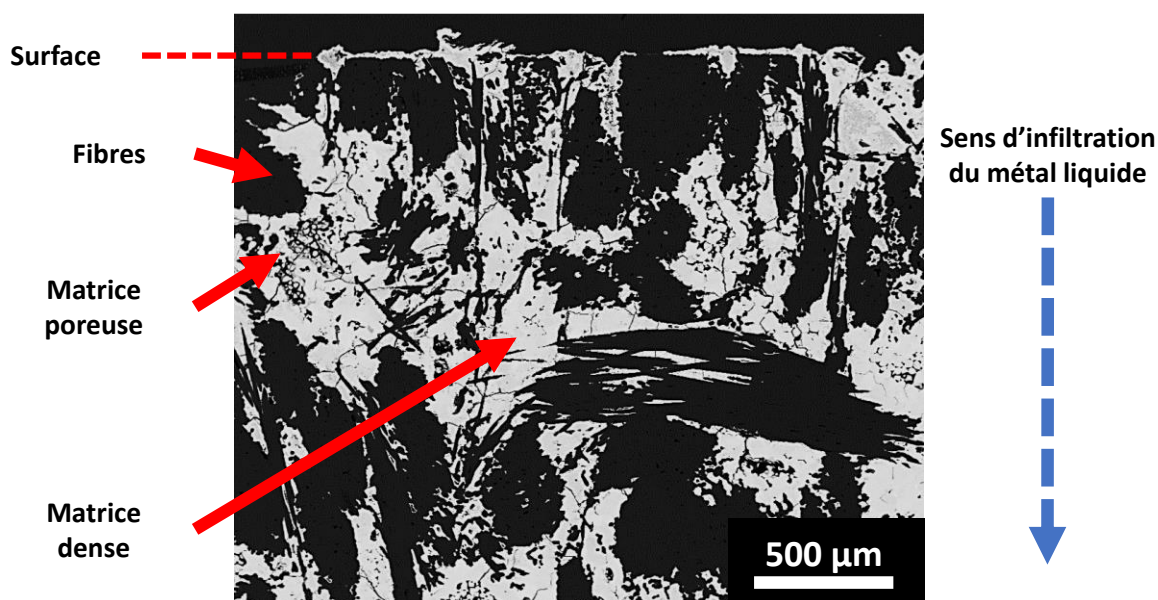


Figure 93 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'une préforme C_f/C comblée à 12%vol. par SiB₆ et infiltrée par Zr (à 1900°C pendant 2h).

Pour obtenir une répartition homogène des poudres, il est nécessaire d'avoir un taux de comblement suffisant. Un remplissage à hauteur de 40%vol. de la porosité initiale conduit à une répartition uniforme (Figure 94). Après APS et évaporation du solvant des suspensions, les poudres sont réparties uniformément dans les pores, seules des fissures de retrait peuvent être créées lors du séchage. Aucune agglomération des particules n'est observée.

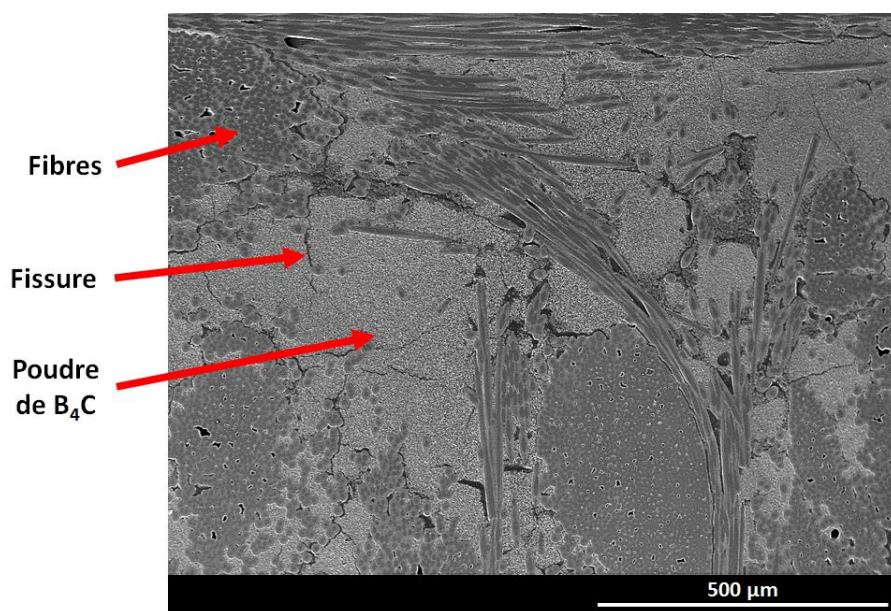


Figure 94 : Cliché MEB en électrons secondaires de la section d'une préforme C_f/C comblée à 48%vol. par APS de B₄C.

Après RMI, des échantillons dont la porosité initiale est comblée à hauteur de 42±3%vol. de SiB₆ ou B₄C, présentent une infiltration très superficielle, avec des profondeurs d'infiltrations inférieures à 1mm. Ces valeurs témoignent de l'apparition rapide de l'effet « choking off » par bouchage des canaux poreux (Tableau 41).

Tableau 41 : Profondeurs d'infiltration obtenues après RMI de Zr et Zr_{0,912}Si_{0,088} sur des préformes comblées par SiB₆ ou B₄C à différents taux de comblement.

Poudre imprégnée par APS	RMI de Zr _{0,912} Si _{0,088}		RMI de Zr	
	Taux de comblement par APS en %vol.	Profondeur d'infiltration en mm	Taux de comblement par APS en %vol.	Profondeur d'infiltration en mm
SiB ₆	44	< 0,1	39	< 0,5
B ₄ C	44	< 1	46	< 1

Après RMI, la profondeur d'infiltration maximale obtenue après une imprégnation par APS de SiB₆ est inférieure à celle d'un échantillon comblé par APS de B₄C. Or les critères théoriques de « choking off » (taux de comblement « critique » de 62%vol.) ne sont pas atteints dans le cas du système SiB₆+Zr. Le TT effectué sur une préforme C_f/C comblée par SiB₆ en amont de l'infiltration de Zr n'améliore pas l'état d'infiltration (Figure 95-a). Les phases formées en surface du PyC matriciel lors de la montée en température (par diffusion de Si et C) pourraient limiter le mouillage et/ou la diffusion de C lors de l'étape de RMI. L'infiltration en profondeur est ralentie et les phases métalliques sont rapidement transformées en carbures, bloquant l'apport de métal liquide.

Après RMI de Zr, un échantillon imprégné par une poudre de B₄C avec un taux de comblement de 46%vol. présente une infiltration plus profonde (Figure 95-b). Théoriquement, l'effet « choking off » apparaît pour ce taux de comblement. Dans ce cas, B₄C est uniquement présent sous forme de poudre dans la porosité. Les bordures des porosités sont composées de PyC matriciel. Le métal peut donc réagir avec le PyC matriciel et la poudre de B₄C.

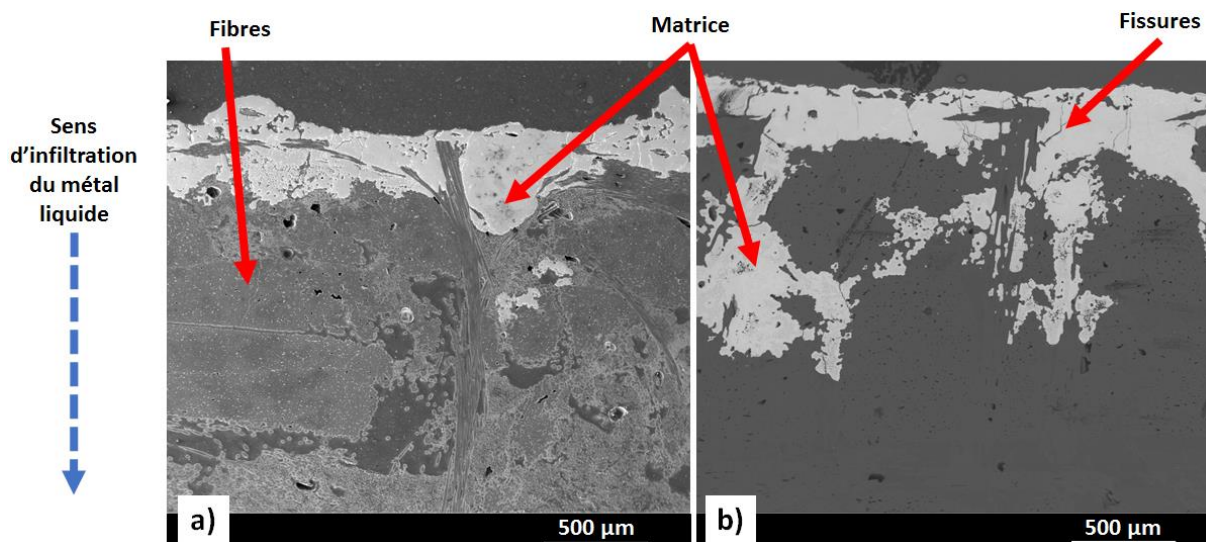


Figure 95 : Clichés MEB en section au niveau de la surface supérieure (zone d'apport du métal) de composites C_f/C-UHTC obtenus : a) après APS de SiB₆ (taux de comblement d'environ 39%vol.), TT à 1850°C et RMI de Zr (en électrons secondaires) ; et b) après APS de B₄C (taux de comblement d'environ 46%vol.) et RMI de Zr (en électrons rétrodiffusés).

Les phases identifiées par DRX et EDX (en section) correspondent à celles attendues par les équilibres thermodynamiques : ZrB₂, ZrC et SiC. Seule la phase ZrC présente une composition sous-stœchiométrique en carbone : ZrC_{0,6}, ZrC_{0,7} et ZrC_{0,96}. Dans la littérature, cette sous-stœchiométrie a déjà été observée pour le carbure de zirconium formé après RMI de Zr dans une préforme C_f/C [QUET, 2007]. La diffusion du carbone pouvant être considérée comme unidirectionnelle, la proportion de carbone diminue progressivement du PyC matriciel au cœur de la porosité, c'est-à-dire vers le métal liquide en cours de RMI. La composition du carbure de zirconium est en accord avec le diagramme de phase C-Zr qui présente un large domaine sous-stœchiométrique ZrC_{1-x} avec x<1 (Figure 96). En seulement 2h, les phases métalliques dans les pores sont totalement transformées en phases carbures grâce à la diffusion du carbone.

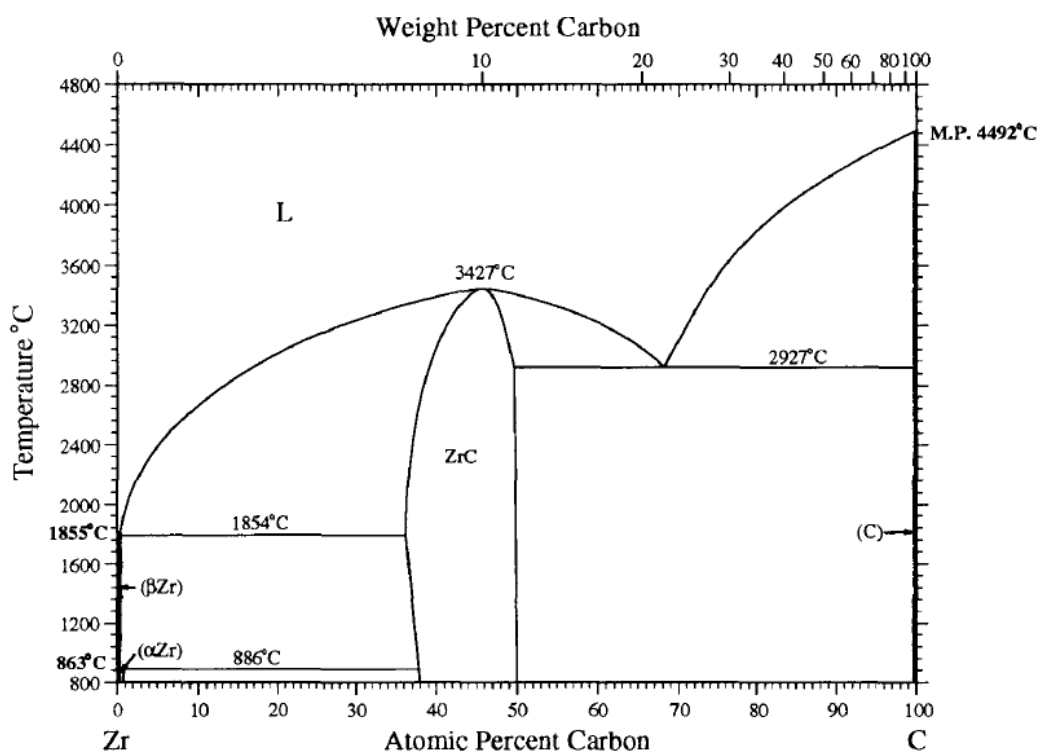


Figure 96 : Diagramme de phase binaire C-Zr [OKAMOTO, 1996].

Après RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088}, des analyses chimiques (EDX et DRX) ont été réalisées sur la surface extérieure de la couche métallique résiduelle présente autour des composites. Ces analyses montrent que la composition de la phase métallique évolue, puisque la phase Zr₂Si est identifiée. En effet, la formation préférentielle de ZrC conduit à un appauvrissement en Zr et donc à l'obtention de Zr₂Si à 1650°C (voir diagramme de phase Si-Zr Figure 76 page 154). Zr₂Si possède une température de décomposition péritectique à environ 1925°C. Cette phase est donc solide à la température de RMI considérée (1650°C). La progression du métal liquide peut donc être limitée par une quantité insuffisante de phase liquide. Néanmoins, Zr_{0,912}Si_{0,088} semble présenter une capacité de mouillage des échantillons supérieure au zirconium. En effet, les échantillons sont complètement nappés par la phase métallique apportée en large excès. La diffusion des éléments réactifs (B et C notamment) vers la surface semble limitée et n'est donc pas suffisante pour transformer la totalité de la phase métallique de surface en phases carbures.

La composition des alliages métalliques Si-Zr peut donc fortement évoluer dans les pores en cours d'infiltration, selon l'état d'avancement des différentes réactions. Il faut donc prendre en compte la solidification de certaines phases métalliques à la température de RMI et la variation de leur volume molaire respectif (Figure 97). La précipitation de phases métalliques peut accélérer le comblement des canaux poreux, et donc limiter l'infiltrabilité du métal liquide par effet « choking off » si le volume molaire de la phase formée est supérieur au volume molaire de la phase métallique à partir de laquelle elle est formée. Pour comprendre ce processus, l'infiltration des phases métalliques dans une préforme C_f/C non préalablement comblée de poudre a été réalisée. Elle montre la présence de phases métalliques résiduelles identique à la phase infiltrée dans le cas de la RMI de ZrSi₂ ou Zr. Dans le cas de la RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088}, la formation de Zr₂Si et Zr₃Si est identifiée par DRX. Leur volume molaire est inférieur à celui de la phase introduite. La variation de volume molaire pouvant être induite par la recombinaison de la phase métallique en cours de RMI, ne provoquera théoriquement pas l'apparition accélérée de l'effet « choking off ».

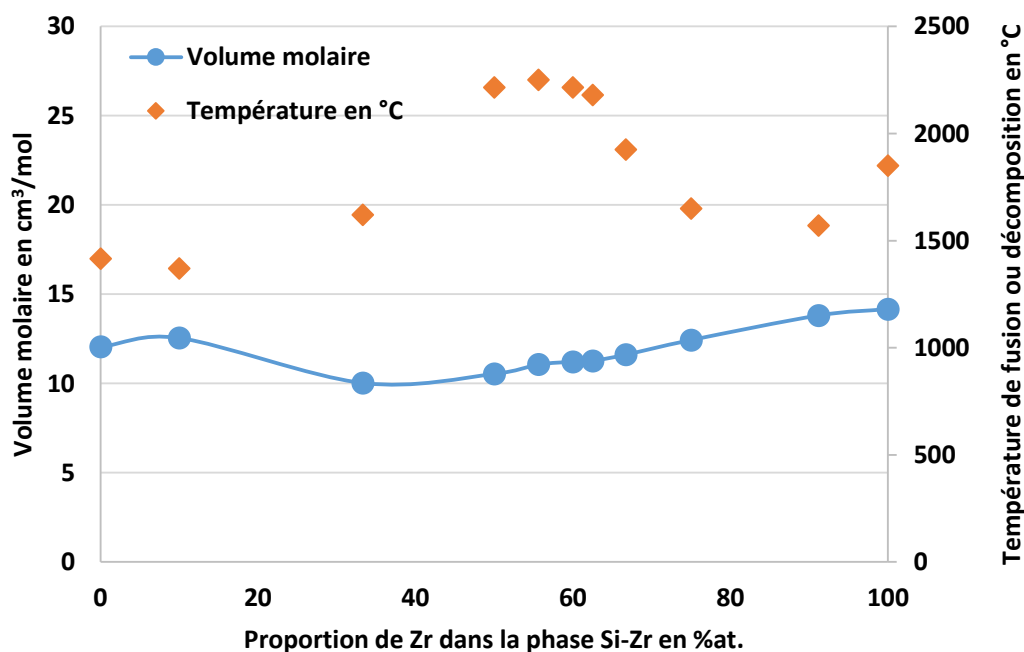


Figure 97 : Volume molaire et température de fusion ou de décomposition des composés intermétalliques du diagramme de phase binaire Si-Zr en fonction de la proportion de Zr.

Après RMI sur des échantillons comblés par des poudres réactives (SiB₆ ou B₄C), aucune phase métallique n'est identifiée à cœur du fait de la transformation totale de celle-ci en phases carbures. L'effet « choking off » semble être provoqué préférentiellement par l'expansion volumique associée aux réactions de formations des phases solides de type borures et carbures à partir des poudres.

L'état de fissuration post-élaboration des composites C_f/C-UHTC diffère suivant le système considéré. Les matrices obtenues après densification par RMI de Zr présentent de nombreuses fissures (Figure 98-a). La fissuration dans la matrice semble moins importante après RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} (Figure 98-c et d). La différence entre les coefficients de dilatation thermique des phases solides est importante et peut être à l'origine de la fissuration. L'observation de l'interface PyC/matrice dans les zones infiltrées indique la présence d'une décohésion lorsque ZrC est formé en surface du PyC matriciel (Figure 98-b). Les contraintes d'origine thermique ne sont pas accommodées et conduisent à la relaxation de ces contraintes par fissuration dans la matrice et à l'interface PyC/matrice. Il apparaît nécessaire de limiter la quantité de ZrC formée à la surface du PyC matriciel pour assurer la cohésion de la matrice au renfort fibreux.

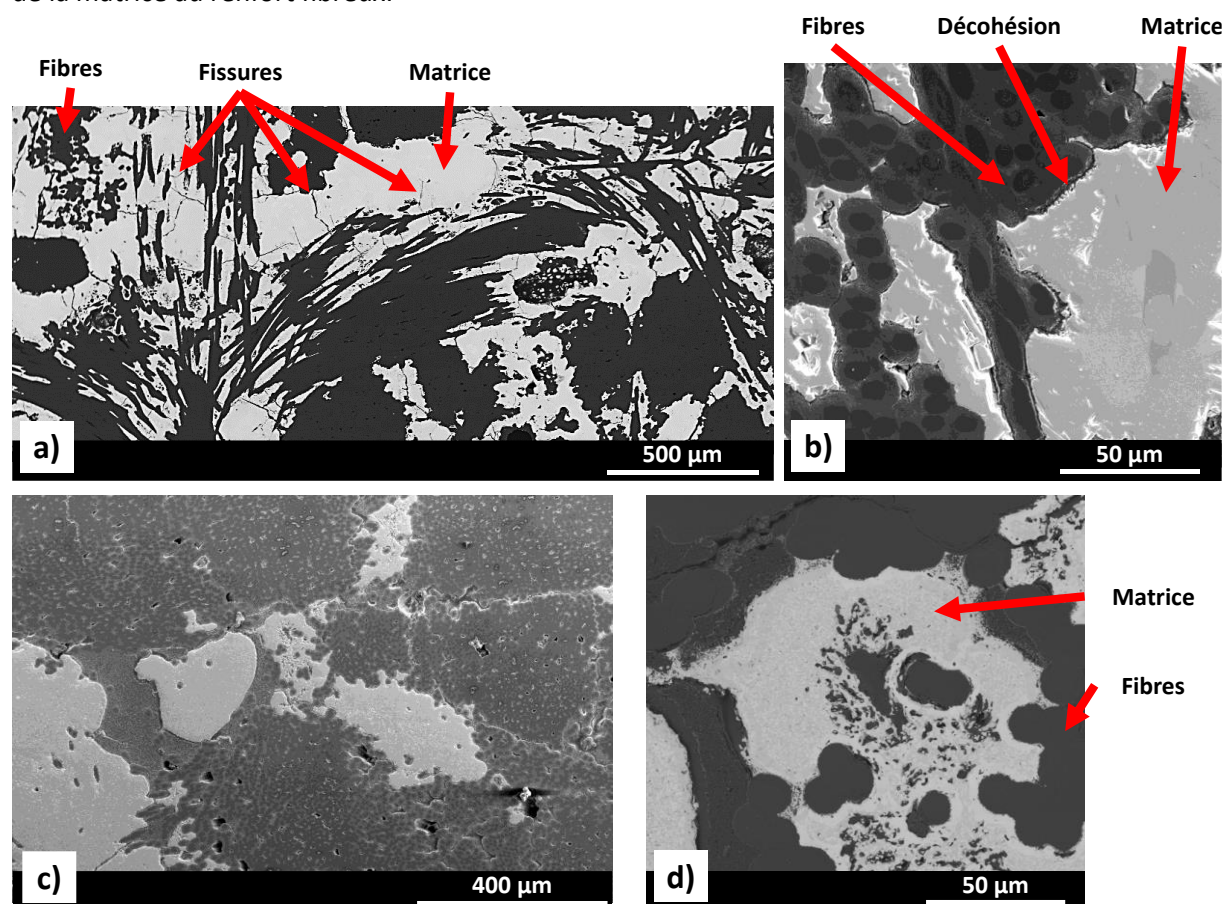


Figure 98 : Clichés MEB d'un composite C_f/C comblé à 13%vol. par SiB₆ après RMI de Zr : a) électrons rétrodiffusés, au cœur de l'échantillon ; et b) électrons secondaires, zoom sur une interface PyC/matrice. Clichés MEB d'un composite C_f/C comblé à 44%vol. par B₄C après RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} : c) en électrons secondaires, au cœur d'une zone infiltrée par le métal liquide ; et d) en électrons rétrodiffusés, zoom sur une interface PyC/matrice.

Conclusion intermédiaire :

Quel que soit le système poudre/métal initial, les composites obtenus présentent toujours une composition chimique de matrice constituée des phases ZrB₂, SiC et ZrC lorsque tous les éléments du système (B;C;Si;Zr) sont introduits. Quelle que soit la nature des poudres introduites par APS ou la

composition de la phase métallique Si-Zr pour la RMI, aucune trace de métal résiduel n'est retrouvée dans les zones infiltrées. De plus, les fibres ne sont pas dégradées par réaction avec le métal liquide, bien que le PyC matriciel ait diffusé et été consommé pour la formation des phases SiC et ZrC.

Les essais de RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} et de Zr après imprégnation par APS uniquement de SiB₆ ou B₄C ont montré que les conditions de « choking off » déterminées théoriquement sont sous-estimées. En effet, les réactions de carburation de la phase métallique par diffusion du C (PyC) se produisent simultanément aux réactions avec les poudres réactives. Localement, à l'intérieur d'un pore, différentes surfaces réactionnelles sont disponibles simultanément. Le métal est en contact à la fois avec les poudres et à la fois avec le pyrocarbone. Les taux de comblement obtenus par APS, de l'ordre de 44±10%vol., ne permettent pas d'obtenir une infiltration homogène dans toute l'épaisseur. Le temps nécessaire à la formation des phases solides, certainement bien inférieur aux 2h de palier en température, peut expliquer la limitation de la profondeur d'infiltration.

Outre l'effet « choking off », les évolutions de composition de la phase métallique en surface peuvent également limiter l'infiltration de la porosité. En effet, la présence de phases métalliques résiduelles plus réfractaires que le métal introduit initialement témoigne d'une évolution de la composition de l'alliage. De ce fait, si la température de RMI n'est pas suffisamment élevée, alors la quantité de phase métallique liquide peut être limitée.

Au vu de ces résultats, plusieurs voies d'améliorations ont été envisagées :

- **Diminuer la réactivité des poudres ou le taux de comblement :**

La réactivité des poudres est très importante vis-à-vis du métal Si-Zr introduit par RMI. La diminution du taux de comblement par APS a conduit à une infiltration plus profonde. Cependant, la répartition des poudres n'est pas optimale. L'utilisation de poudres « porogènes » (fugitives) pourrait permettre de créer une augmentation de la porosité via un traitement de décomposition avant RMI ou lors de la montée en température. La solution retenue consiste à mélanger les poudres réactives SiB₆ et B₄C avec une poudre inerte, dans le cas présent ZrB₂. En effet, ZrB₂ est considéré inerte vis-à-vis des phases métalliques sélectionnées.

- **Abaisser la réfractarité des phases métalliques formées :**

D'après les équilibres thermodynamiques, la phase métallique résiduelle obtenue lors d'une RMI de ZrSi₂ tend à s'enrichir en Si lors des réactions préférentielles de Zr avec C ou B. L'infiltration de ZrSi₂ est donc évaluée afin d'améliorer l'infiltration à cœur grâce à une quantité plus importante de phase liquide recomposée. Néanmoins, il faudra s'assurer que la consommation du PyC est limitée.

- **Favoriser l'infiltration des phases métalliques liquides par activation thermique :**

Si un alliage de type Si-Zr est utilisé, sa composition peut évoluer en cours de RMI. Lors de l'infiltration de Zr_{0,912}Si_{0,088}, la formation de ZrC diminue la proportion de Zr dans l'alliage conduisant à la formation de la phase Zr₂Si. La température de décomposition péritectique de cette phase est d'environ 1925°C. Ainsi une température de RMI supérieure à 1925°C pourrait favoriser son passage en phase liquide. Il s'agit de maintenir une quantité de métal liquide suffisante afin d'infiltrer les composites en profondeur. Dans le cas du composé ZrSi₂, il faudra dépasser la température de liquidus puisque la fusion non-congruente implique la formation d'un mélange bi-phasique liquide-solide {(xZr+ySi)_(l) et ZrSi_(s)}. Une température de l'ordre de 1950°C semble adaptée.

III.2.b. Comblement par un mélange de 2 composés pulvérulents : ZrB₂+SiB₆ ou ZrB₂+B₄C

L'évaluation des risques de « choking off » est réalisée pour différents mélanges de poudres de type ZrB₂+SiB₆ ou ZrB₂+B₄C, au travers du calcul des taux de comblement « critique » et « de sécurité » (Tableau 42). L'apparition de l'effet « choking off » est théoriquement retardé avec l'augmentation de la proportion de poudre inerte (ZrB₂) dans le mélange pulvérulent introduit par APS.

Les résultats précédents ont montré que les systèmes contenant une poudre de B₄C sont également représentatifs des systèmes contenant une poudre de SiB₆ (du fait de la formation de B₄C dans la porosité par réaction de SiB₆ avec C lors des montées en température). L'influence de l'apport d'une charge inerte sur l'amélioration de l'infiltration est tout d'abord évaluée expérimentalement par imprégnation de mélanges de poudres contenant 75%vol. de ZrB₂ et 25%vol. de SiB₆ ou B₄C par APS (combinaisons N°3*, 6*, 9* et N°12*, 15*, 18*). Les taux de comblement « critique » et de « sécurité » sont suffisamment élevés pour être compatibles avec les taux de comblement obtenus par APS. Pour comparaison, des essais d'infiltration sont également réalisés sur des préformes C_f/C imprégnées uniquement par ZrB₂, c'est-à-dire 100%vol. de charge inerte (combinaisons 1,2 et 3 du Tableau 32 page 163).

Tableau 42 : Combinaisons poudres/métal et les taux de comblement « critique » et « de sécurité » associés à l'apparition de l'effet « choking off ».

N°	Poudre réactive	Proportion de ZrB ₂ en %vol.	Métal introduit par RMI	Taux de comblement en %vol.	
				Choking off Taux CRITIQUE	Choking off Taux DE SECURITE
1*	SiB ₆	25	ZrSi ₂	45,7	36,0
2*		50		55,8	45,8
3*		75		71,6	62,8
4*		25	Zr _{0,912} Si _{0,088}	66,9	50,6
5*		50		75,2	60,6
6*		75		85,8	75,4
7*		25	Zr	68,5	54,9
8*		50		76,5	64,6
9*		75		86,7	78,5
10*	B ₄ C	25	ZrSi ₂	36,0	32,7
11*		50		45,8	42,2
12*		75		62,8	59,3
13*		25	Zr _{0,912} Si _{0,088}	49,9	39,3
14*		50		59,9	49,3
15*		75		74,9	66,0
16*		25	Zr	49,2	41,2
17*		50		59,2	51,2
18*		75		74,4	67,7

Le traitement thermique de RMI est identique pour toutes les phases métalliques (Tableau 43). Un palier à 1950°C devrait permettre de maintenir une quantité de phase liquide plus importante grâce à la fusion des composés métalliques recomposés en cours de réaction (voir le diagramme de phase Si-Zr Figure 76 : ZrSi₂ avec une température de RMI supérieure au liquidus pour la composition de départ ZrSi₂, Zr₂Si avec T_{fusion(Zr₂Si)}=1925°C et Zr₃Si avec T_{fusion(Zr₃Si)}=1650°C).

Tableau 43 : Conditions fixées pour l'infiltration réactive de ZrSi₂, Zr_{0,912}Si_{0,088} et Zr.

Métal	Montée et descente en T°C en °C/min	Température de palier en °C	Durée du palier en min	Atmosphère
ZrSi ₂ ou Zr _{0,912} Si _{0,088} ou Zr	20	1950	60	Vide 2 nd aire

Comme précédemment, la capacité d'infiltration est évaluée en fonction de la profondeur d'infiltration atteinte par le métal au centre des échantillons (Tableau 44). Les résultats obtenus indiquent que les préformes imprégnées uniquement par ZrB₂ sont infiltrées sur toute l'épaisseur (5mm), quelle que soit la phase métallique Si-Zr. Pour les mélanges de poudres réactive/inerte, la capacité d'infiltration reste variable et perfectible. Néanmoins, les profondeurs d'infiltration pour ces nouveaux systèmes atteignent au moins 1,6mm (profondeurs supérieures à celles atteintes dans le cas de l'imprégnation par une poudre réactive uniquement).

Tableau 44 : Profondeurs d'infiltration à partir de la surface en contact avec la source de métal liquide en fonction des systèmes poudres/métal évalués (mesures réalisées par microscopie optique).

Métal introduit par RMI	Profondeurs d'infiltration en fonction des poudres introduites par APS en mm		
	25%vol. SiB ₆ + 75%vol. ZrB ₂	25%vol. B ₄ C + 75%vol. ZrB ₂	100%vol. ZrB ₂
ZrSi ₂	< 3,5	< 2,9	= 5
Zr _{0,912} Si _{0,088}	= 5	< 1,6	= 5
Zr	< 2,4	= 5 (combement <<15%vol.)	= 5

Un seul système mélangeant une poudre réactive et une poudre inerte permet l'infiltration des pores sur les 5mm d'épaisseur des échantillons. Il s'agit de l'imprégnation par APS d'un mélange 25%vol. SiB₆ + 75%vol. ZrB₂ (avec un taux de comblement d'environ 30%vol.) et de l'infiltration réactive de Zr_{0,912}Si_{0,088} (Figure 99-a). Pour comparaison, avec le même taux de comblement, l'imprégnation d'un mélange 25%vol. B₄C + 75%vol. ZrB₂ conduit à une profondeur d'infiltration inférieure à 2mm (Figure 99-b). La proportion de B₄C pouvant réagir au sein de ces 2 systèmes pulvérulents est différente. Après réaction avec le carbone, le mélange initial 25%vol. SiB₆ + 75%vol. ZrB₂ correspond théoriquement à un mélange 75%vol. ZrB₂ + 5,4%vol. SiC + 19,6%vol. B₄C. Dans ces conditions, la proportion de charge réactive diminue, le taux de comblement par APS est bien inférieur au taux de comblement « critique » estimé à 72,7%vol.

Les analyses DRX réalisées sur la section des échantillons indiquent uniquement la présence des phases attendues : ZrB₂, SiC, ZrC et C. Une composition sous-stœchiométrique peut également être identifiée pour la phase ZrC : ZrC_{0,6}, ZrC_{0,7} et ZrC_{0,85}. Les observations MEB et les identifications par EDX permettent de constater l'absence de phase métallique résiduelle dans les zones infiltrées (quelle que soit la position dans l'épaisseur des échantillons).

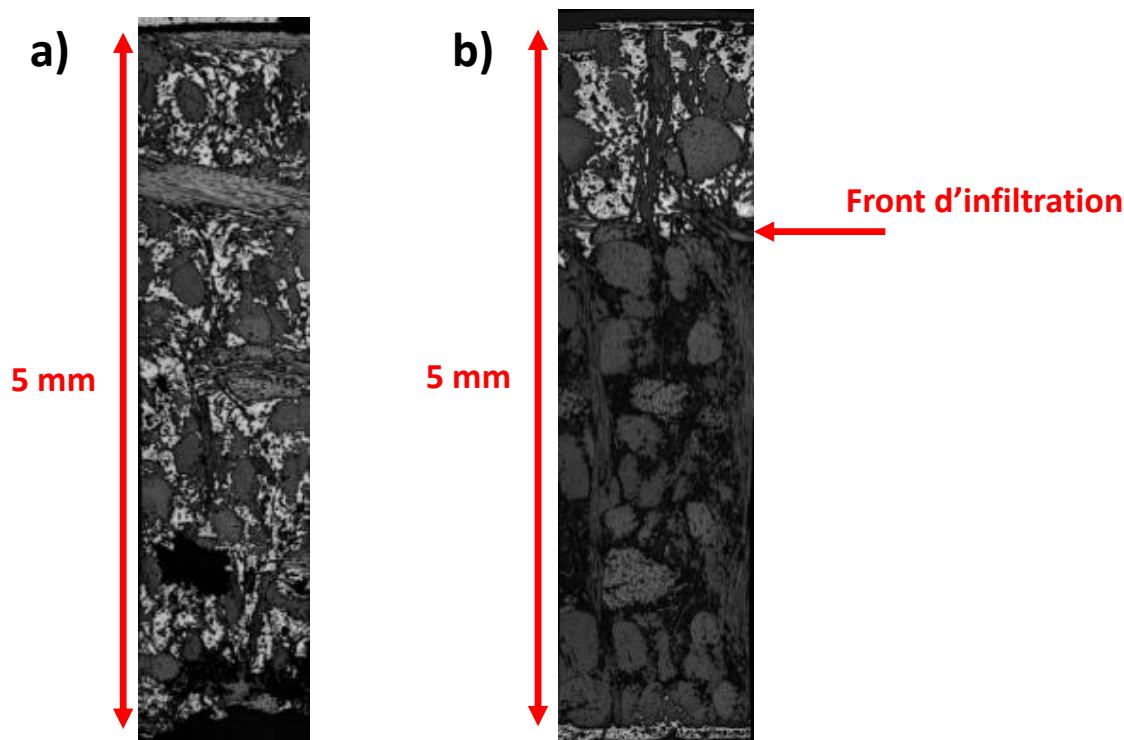


Figure 99 : Clichés MO en section au niveau de la zone centrale après RMI de $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ sur des préformes C_f/C comblées à environ 30%vol. par APS : a) d'un mélange 25%vol. SiB₆ + 75%vol. ZrB₂; et b) d'un mélange 25%vol. B₄C + 75%vol. ZrB₂.

Dans les zones infiltrées par la phase métallique, la densification reste incomplète puisque de nombreux pores subsistent, le plus souvent situés au centre des pores initiaux (Figure 100-a et -b). L'état de fissuration de la matrice reste également important. Les fissures traversent également les torons de fibres. Ces fissures sont probablement induites lors de la descente en température puisque ni métal, ni phase carbure ne sont présentes au sein des fissures traversant les torons de fibres.

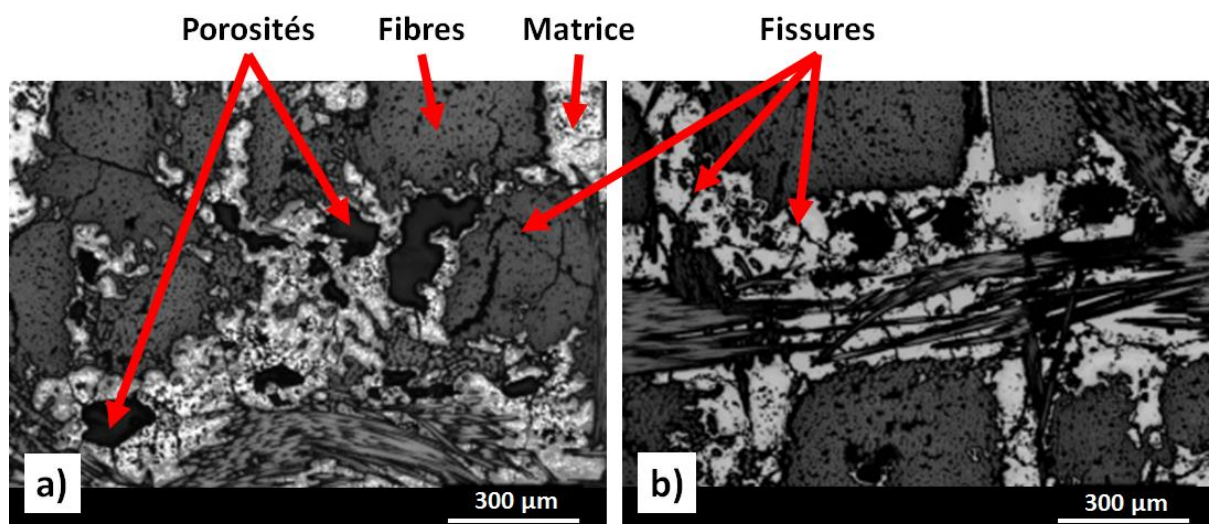


Figure 100 : Clichés MO en section d'une zone infiltrée au centre de préformes C_f/C comblées à 30%vol. par APS par un mélange 25%vol. SiB₆ + 75%vol. ZrB₂ après RMI de : a) ZrSi₂ et b) $Zr_{0,912}Si_{0,088}$.

Selon le système réactionnel mis en jeu, l'interface PyC/matrice peut être continue ou discontinue. Bien que des fissures matricielles puissent se prolonger à l'interface PyC/matrice, la continuité à l'interface est principalement attribuée à la présence de SiC au contact du PyC (Figure 101-a). Lorsque la quantité de SiC formée au contact du PyC est suffisante pour devenir une couche continue, alors

l'adhésion à l'interface PyC/matrice est maintenue (Figure 101-b). Dans le cas d'une quantité trop faible ou nulle de SiC formée, une décohésion de l'ordre de 2 à 5µm de largeur entre le PyC et la matrice apparaît (Figure 102). Les analyses élémentaires par EDX permettent d'identifier ZrC comme phase principale au bord de la décohésion.

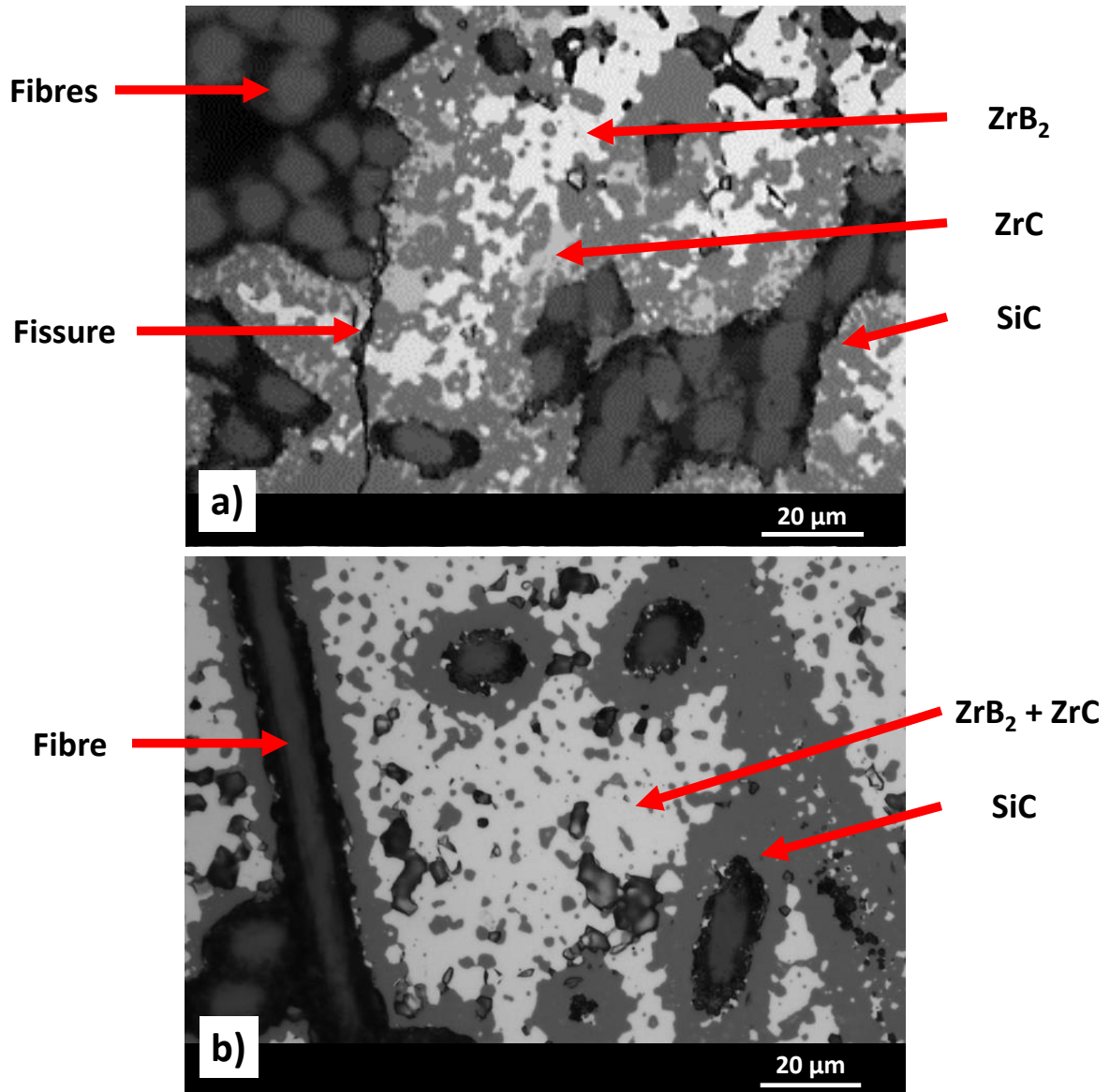


Figure 101 : Clichés MO en section après RMI de ZrSi₂ sur des préformes C_f/C imprégnées par APS : a) d'un mélange de 75%vol. ZrB₂ + 25%vol. SiB₆ (taux de comblement 30%vol.) ; et b) d'un mélange de 75%vol. ZrB₂ + 25%vol. B₄C (taux de comblement 50%vol.).

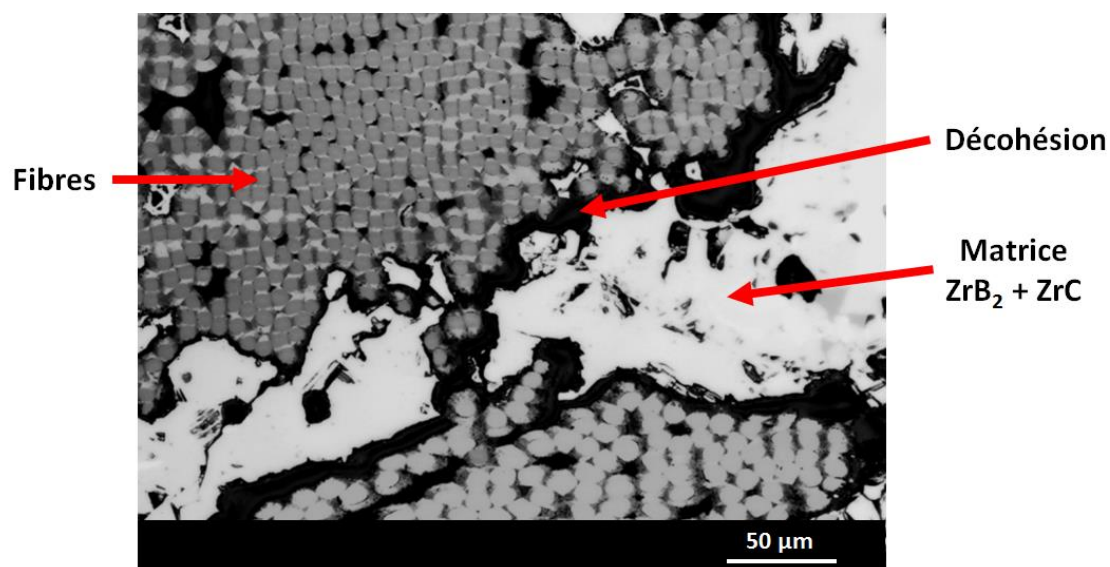


Figure 102 : Cliché MO en section après RMI de Zr sur une préforme C_f/C imprégnée par APS d'un mélange de 75%vol. ZrB₂ + 25%vol. B₄C (taux de comblement d'environ 15%vol.).

La différence de coefficient de dilatation thermique semble fortement contribuer à l'apparition de la décohésion lors du refroidissement des échantillons (Tableau 45). Le coefficient de dilatation thermique de SiC possède une valeur d'environ $4-5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, intermédiaire entre celle du carbone et du ZrC. La présence de SiC entre PyC et ZrC permet de créer un gradient de coefficient de dilatation thermique et limite certainement la création d'une décohésion en atténuant l'état de contrainte créé à l'interface PyC/matrice.

Tableau 45 : Coefficients de dilatation thermique de ZrC, SiC et C [QUET, 2007].

	Coefficient de dilatation thermique (en K ⁻¹)
ZrC	$7-8 \cdot 10^{-6}$
SiC	$4-5 \cdot 10^{-6}$
C	$1,5 \cdot 10^{-6}$

En plus des effets thermomécaniques, l'effet « Kirkendall » pourrait être à l'origine d'une zone de faiblesse mécanique. Cet effet est relatif à la diffusion unidirectionnelle de matière qui entraîne la diffusion de lacunes dans le sens inverse, dans ce cas, il s'agirait de cavités qui se localiseraient à l'interface PyC/carbure. La diffusion du métal est bien plus lente que celle de C à travers ZrC [ADELSBERG, 1966]. La diffusion du carbone à travers ZrC est donc prédominante. Les coefficients de diffusion du carbone dans SiC et dans ZrC sont regroupés dans le Tableau 46 et montrent que la diffusion du carbone est plus lente dans SiC que dans ZrC.

Lorsque la quantité de B disponible ne permet pas la consommation totale du Zr, alors le Zr résiduel est totalement transformé en ZrC. En accord avec l'effet « Kirkendall », la consommation de carbone (PyC matriciel) peut affaiblir la liaison à l'interface ZrC/PyC. Lors du refroidissement, la relaxation des contraintes amènera donc une fissuration préférentielle le long de l'interface PyC/ZrC, d'autant plus favorisée que la différence entre les coefficients de dilatation thermique est importante. Dans le cas d'une interface SiC/PyC, la liaison reste suffisamment forte pour permettre la cohésion à l'interface matrice/PyC.

Tableau 46 : Coefficients de diffusion de C dans SiC et ZrC [ADELSBERG, 1966 ; HON, 1979].

	Température en °C	Coefficient de diffusion en cm ² .s ⁻¹
Diffusion de C dans ZrC	1900	1,2.10 ⁻⁸
Diffusion de C dans SiC	2100	7,2.10 ⁻¹¹

La vitesse de refroidissement a été fixée à 20°C/min. Cette vitesse semble trop rapide pour permettre une relaxation suffisante des contraintes. Des essais complémentaires avec une vitesse de refroidissement de 5°C/min n'ont pas permis d'éliminer totalement les fissures au sein de la matrice et des torons de fibres. Des travaux antérieurs corroborent le fait que la réduction de la vitesse de refroidissement ne permet pas d'améliorer l'état de l'interface PyC/ZrC (variation de la vitesse de refroidissement entre 1 et 25°C/min, après l'infiltration de préformes C_f/C par Zr à 1900°C [QUET, 2007]). Une vitesse de refroidissement fixée à 5°C/min pourra néanmoins limiter l'état de contrainte dans les composites.

Conclusion intermédiaire :

Limiter la quantité de poudres réactives (SiB₆ ou B₄C) introduite par APS permettrait théoriquement d'améliorer l'infiltration lors de l'étape de RMI en abaissant le risque d'effet « choking off ». Mais en pratique, la technique d'imprégnation par APS ne permet pas de maîtriser la répartition des poudres dans les pores pour de faibles taux de comblement. ZrB₂ étant inerte vis-à-vis des phases métalliques introduites par RMI, des mélanges de poudres de type SiB₆ + ZrB₂ ou B₄C + ZrB₂ permettent de diminuer la proportion de poudre réactive. Ces mélanges rendent possible la diminution de la quantité de phase réactive tout en conservant un remplissage homogène des pores par APS.

Les mélanges de poudres évalués contiennent 75%vol. de poudre inerte et 25%vol. de poudre réactive. Ces nouveaux systèmes poudres/métal permettent d'améliorer la profondeur d'infiltration de la phase métallique tout en modulant la composition chimique finale de la matrice, et sans dégrader les fibres de carbone. Néanmoins, l'infiltration reste fortement limitée dans le cas de l'introduction de B₄C. Une proportion de 25%vol. dans le mélange ZrB₂+B₄C conduit à l'effet « choking off » malgré des taux de comblement par APS plus faibles que les taux de comblement « de sécurité » estimés par calcul. L'infiltration de Zr et ZrSi₂ est également limitée après APS d'un mélange 25%vol. SiB₆ + 75%vol. ZrB₂.

Seules 4 combinaisons permettent d'obtenir une infiltration homogène pour des taux de comblement communément obtenus par APS (environ 40%vol.) :

- Combinaison 1 (Tableau 32) : APS ZrB₂ + RMI ZrSi₂ ;
- Combinaison 2 (Tableau 32) : APS ZrB₂ + RMI Zr_{0,912}Si_{0,088} ;
- Combinaison 3 (Tableau 32) : APS ZrB₂ + RMI Zr ;
- Combinaison 6* (Tableau 34) : APS (75%vol. ZrB₂ + 25%vol. SiB₆) + RMI Zr_{0,912}Si_{0,088}.

Néanmoins, la combinaison 3 (Tableau 32 : APS ZrB₂ + RMI Zr) conduit à un état de fissuration important de la matrice et à une décohésion importante entre le PyC et la matrice. Il apparaît que la formation de ZrC au contact du PyC matriciel entraîne un état de contrainte d'origine thermique important associé à une différence de CTE élevée. Ce système n'est donc pas retenu pour la suite des travaux.

Les autres systèmes évalués montrent que la cohésion à l'interface PyC/matrice peut être assurée par la présence d'une couche de SiC. Cette couche est formée grâce au silicium contenu dans les phases pulvérulentes introduites par APS et/ou dans le métal infiltré par RMI. Cette couche sera d'autant plus continue que la quantité de silicium introduite est importante. Une couche continue et homogène permet de limiter les écarts entre les coefficients de dilatation thermique. Ainsi, les combinaisons peuvent être classées en fonction de l'état de cohésion PyC/matrice :

 Cohésion PyC/matrice ↗

Combinaison 2 < Combinaison 6* < Combinaison 1

Dans le paragraphe suivant, les observations et les analyses chimiques réalisées à l'échelle des macroporosités révèlent l'influence de chacun des précurseurs de la matrice sur la microstructure finale, c'est-à-dire sur la répartition de chacune des phases dans le composite. Il s'agira ensuite d'identifier les mécanismes d'infiltration qui permettent d'atteindre des taux de densification élevés.

III.3. Influence des précurseurs sur la microstructure des composites obtenus après densification par RMI

L'étape d'introduction des composés, par APS et/ou RMI, joue un rôle essentiel sur l'ordre des réactions possibles. En effet, les réactions peuvent avoir lieu successivement ou simultanément et permettent de moduler la microstructure finale. Il est aussi possible d'évaluer l'influence de la nature des poudres (réactive ou inerte) introduites par APS et l'influence de la composition de la phase métallique sur la microstructure finale. Pour cela, 3 systèmes sont comparés :

- APS ZrB₂ + RMI Zr_{0,912}Si_{0,088} – Combinaison 2 (Figure 103) ;
- APS ZrB₂ + RMI ZrSi₂ – Combinaison 1 (Figure 104) ;
- APS (75%vol. ZrB₂ + 25%vol. SiB₆) + RMI Zr_{0,912}Si_{0,088} – Combinaison 6* (Figure 105).

Les microstructures sont observées à cœur des macropores (porosité initiale de la préforme C_f/C avant élaboration) proche de la surface d'entrée du flux de métal, à cœur et proche de la surface opposée à l'entrée du flux de métal. Le renfort fibreux n'est pas endommagé quelle que soit la zone d'observation. Les phases ZrB₂, SiC et ZrC sont réparties en fonction de l'ordre des réactions ayant eu lieu lors de la montée en température et pendant l'infiltration du métal liquide ($T_{\text{traitement RMI}} > T_{\text{fusion métal}}$).

III.3.a. Influence de la proportion de Si dans l'alliage Si-Zr infiltré par RMI

La comparaison des combinaisons n°2 {APS ZrB₂ + RMI Zr_{0,912}Si_{0,088}} et n°1 {APS ZrB₂ + RMI ZrSi₂} permet d'évaluer l'influence de la proportion de silicium introduite lors de l'étape de RMI sur la microstructure, sachant que ZrB₂ est une phase inerte (Figure 103 et Figure 104).

Lorsqu'une quantité trop faible de silicium est introduite par RMI, telle que la composition eutectique riche en zirconium (8,8%at. Si), SiC est formé au contact du PyC mais n'est pas réparti de manière homogène à la surface du PyC matriciel (Figure 103).

Une quantité plus importante de Si est apportée avec la composition $ZrSi_2$ (à hauteur de 33,3%at.), mais la couche de SiC n'est toujours pas homogène à la surface du PyC. Dans ce cas, la compétition entre les réactions de carburation du silicium et du zirconium implique une alternance des phases carbures ZrC et SiC le long de la surface de PyC matriciel. En revanche, ces phases sont réparties de manière homogène dans l'ensemble du volume matriciel (Figure 104).

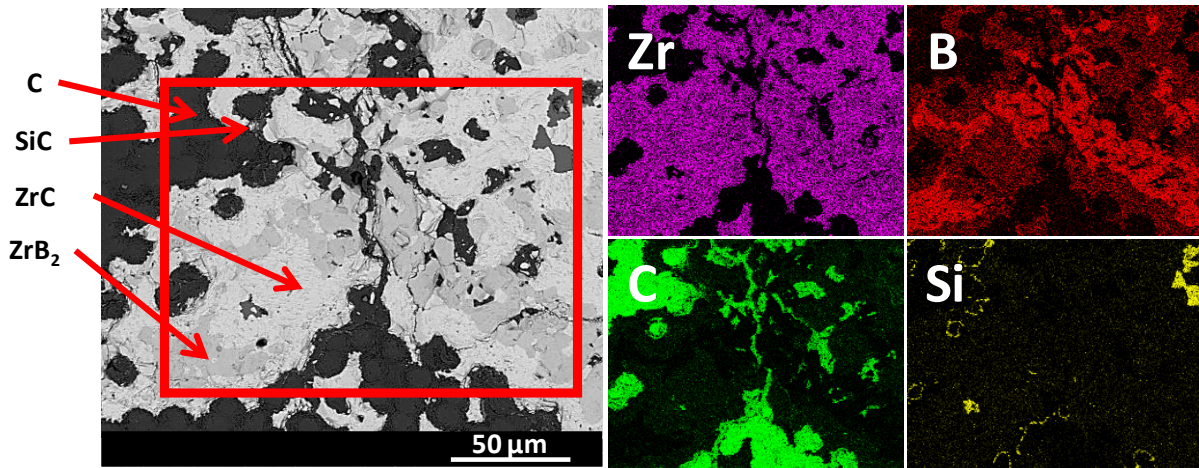


Figure 103 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au niveau du centre d'un composite C_f/C obtenu par APS de ZrB_2 (taux de comblement 34%vol.) et RMI de $Zr_{0,912}Si_{0,088}$, et cartographies EDX de la zone encadrée (éléments B, C Si et Zr).

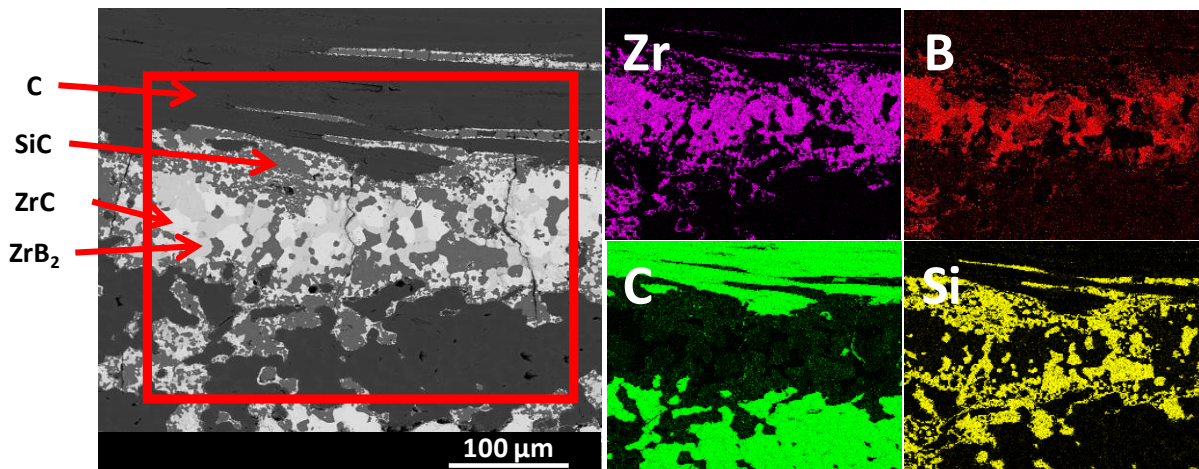


Figure 104 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au niveau de la face inférieure d'un composite C_f/C obtenu par APS ZrB_2 (taux de comblement de 27%vol.) et RMI de $ZrSi_2$, et cartographies EDX de la zone encadrée (éléments B, C Si et Zr).

III.3.b. Influence de l'étape d'apport de Si lors de l'élaboration

Le silicium peut être apporté en proportions variables par l'intermédiaire : (i) d'une poudre lors de l'imprégnation par APS ; et (ii) d'une phase métallique lors de la densification par RMI. La comparaison des combinaisons n°2 {APS ZrB_2 + RMI $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ } et n°6* {APS (75%vol. ZrB_2 + 25%vol. SiB_6) + RMI $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ } permet d'évaluer l'influence de l'étape d'apport du silicium (Figure 103 et Figure 105).

Comme montré précédemment, et malgré la faible proportion de SiB_6 (25%vol.) mélangée à ZrB_2 , la dissociation de SiB_6 par réaction avec le carbone de la matrice PyC permet la formation de SiC et B_4C lors de la montée en température du TT de RMI. Bien que l'apport de Si soit limité avec l'alliage

Zr_{0,912}Si_{0,088}, la couche de SiC formée en amont de l'infiltration du métal fondu semble suffisamment consolidée par le SiC formé à partir de la phase métallique. SiC forme une couche continue et homogène à la surface du PyC matriciel. Cette couche permet une protection efficace du PyC matriciel et des fibres ex-PAN sous-jacentes puisque le métal ne semble pas attaquer ou dégrader la couche de SiC. L'apport de Si en amont de l'étape de RMI permet de recouvrir la surface du PyC par SiC dans l'ensemble du composite.

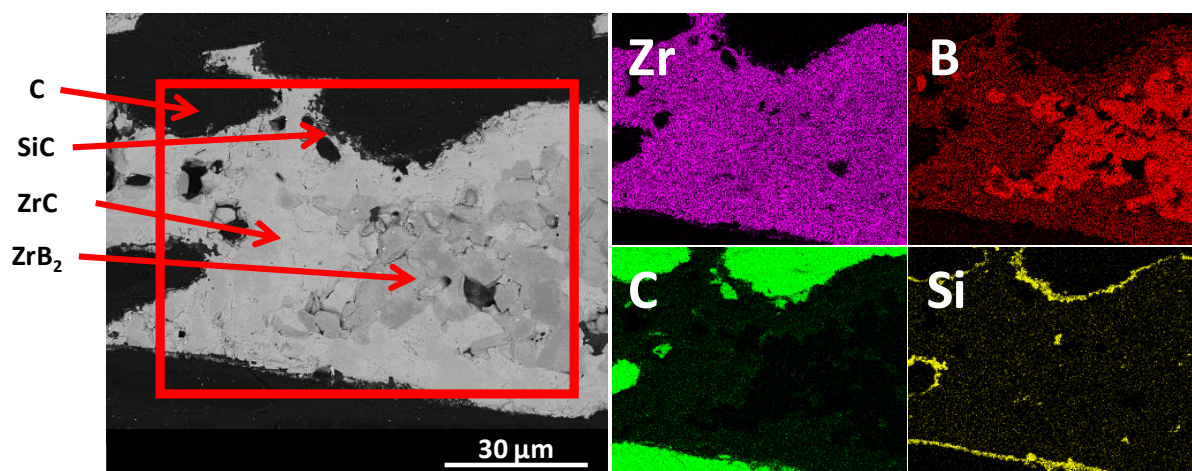


Figure 105 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au niveau de la surface supérieure d'un composite C_f/C obtenu par APS d'un mélange ZrB₂ + 25%vol. SiB₆ (taux de comblement de 30%vol.) et RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088}, et cartographie EDX de la zone encadrée pour les éléments B, C Si et Zr.

Après RMI, la couche de SiC est conservée malgré la présence de Zr. D'après les équilibres thermodynamiques, Zr devrait réagir avec Si et C pouvant par exemple former le composé ternaire Zr₅Si₃C_x (Figure 106). La source de carbone étant en excès, la réaction de formation de SiC est entretenue bien que ZrC puisse se former à partir de SiC. Finalement, les chemins de diffusion permettent la formation de la séquence C/SiC/ZrC et expliquent également la présence de SiC au contact du PyC matriciel dans le cas où le silicium est uniquement apporté par la phase métallique (Figure 103 et Figure 104).

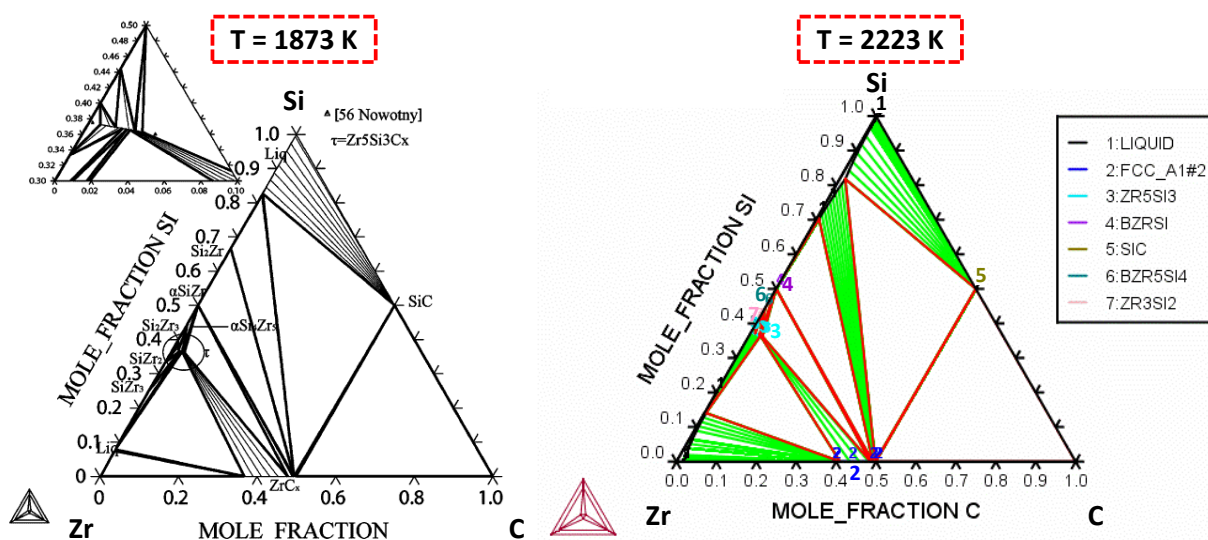


Figure 106 : Coupes isothermes du diagramme ternaire C-Si-Zr calculé par l'intermédiaire du logiciel Thermo-Calc par la méthode CALPHAD à T=1873K où les 2 triangles correspondent au minimum et au maximum de carbone contenu dans le composé Zr₅Si₃C_x [CHEN, 2009] ; et à T=2223K (calcul réalisé par J. ROGER au LCTS).

III.3.c. Influence de l'apport de ZrB₂ sous la forme de poudre par APS

ZrB₂ est une phase stable thermodynamiquement vis-à-vis des composés métalliques issus du système Si-Zr d'après le calcul des équilibres thermodynamiques. Le caractère inerte de ce composé ZrB₂ est également vérifié expérimentalement.

Après RMI, les grains de ZrB₂ introduits par APS sont localisés au centre de la porosité initiale (cartographies EDX du bore, Figure 107). Après RMI la granulométrie des particules est similaire à la distribution granulométrique avant RMI. Lors de l'infiltration du métal, la formation des phases carbures semble avoir lieu en bordure de porosité, proche de la source de carbone. Ainsi la réactivité de ZrB₂ étant fortement limitée avec ces phases liquides ou solides, les particules semblent repoussées au centre des porosités.

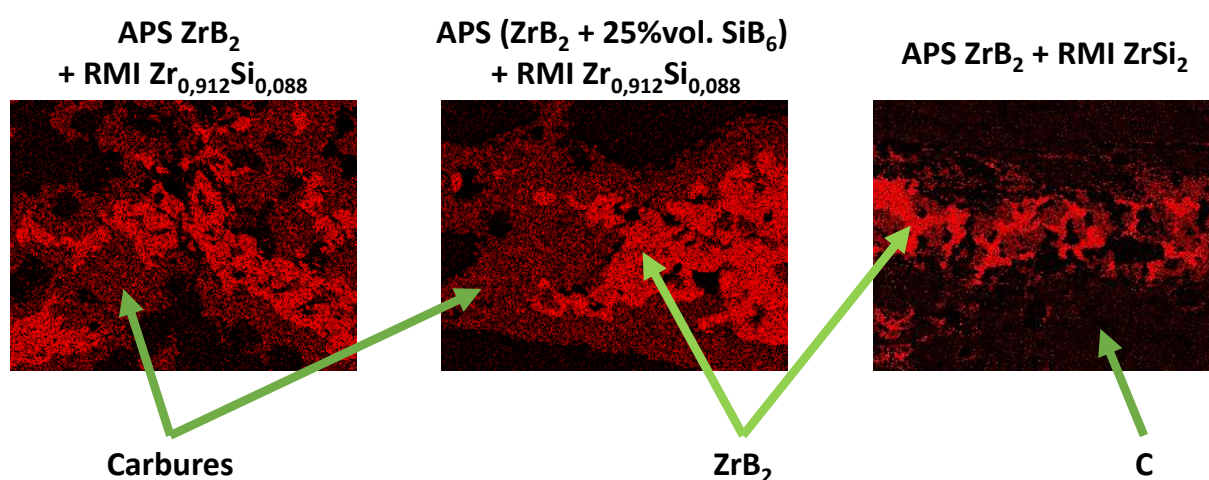


Figure 107 : Cartographies EDX de l'élément B issues des cartographies de : la Figure 103, la Figure 104 et la Figure 105 .

Au bilan, les observations ont révélé une forte influence de l'étape d'apport de chaque précurseur (APS et RMI) sur la répartition des phases après RMI. L'ordre des réactions est directement lié à l'étape d'apport des différents éléments mis en jeu, mais également aux compétitions pouvant avoir lieu selon les proportions introduites. Pour chaque système réactionnel, une disposition similaire des phases est constatée du renfort fibreux vers le cœur de la matrice : PyC-SiC-(Zr-B-C)-ZrB₂.

La répartition des différentes phases au sein des zones infiltrées par le métal aide à comprendre comment les phases sont formées lorsque le métal a infiltré la porosité. Dans le cas des échantillons présentant une infiltration partielle, l'observation du front d'infiltration du métal liquide permet de visualiser comment le métal liquide s'infiltré dans les porosités. Dans la partie suivante, en s'appuyant à la fois sur les échantillons complètement densifiés et à la fois sur les échantillons partiellement densifiés, des mécanismes d'infiltration sont proposés. Il s'agira ensuite de justifier ces mécanismes à l'aide d'essais expérimentaux adaptés.

IV. Phénomènes mis en jeu lors de l'infiltration

Dans un premier temps, des scénarii d'infiltration de la porosité par une phase métallique Si-Zr à l'état liquide sont proposés par rapport à la répartition des phases solides et de la porosité résiduelle au sein des composites partiellement et totalement infiltrés par RMI. Un lien est établi entre les informations issues de ces observations et les mesures d'angle de mouillage des phases métalliques liquides sur des substrats de pyrocarbone.

IV.1. Scénarii d'infiltration

IV.1.a. Porosité résiduelle après RMI

Un taux de porosité ouverte de l'ordre de 5 à 10%vol. a été estimé sur différents échantillons présentant une infiltration complète sur toute l'épaisseur après RMI (estimation par porosimétrie à eau – méthode d'Archimède). Les observations en section des échantillons permettent de localiser la porosité résiduelle.

La fissuration créée par les variations volumiques lors du refroidissement après RMI est une source de porosité ouverte (du fait des différences de coefficients de dilatation thermique entre les composés solides). Les fissures peuvent traverser l'interface PyC/matrice, la matrice et/ou les fils de fibres (Figure 108).

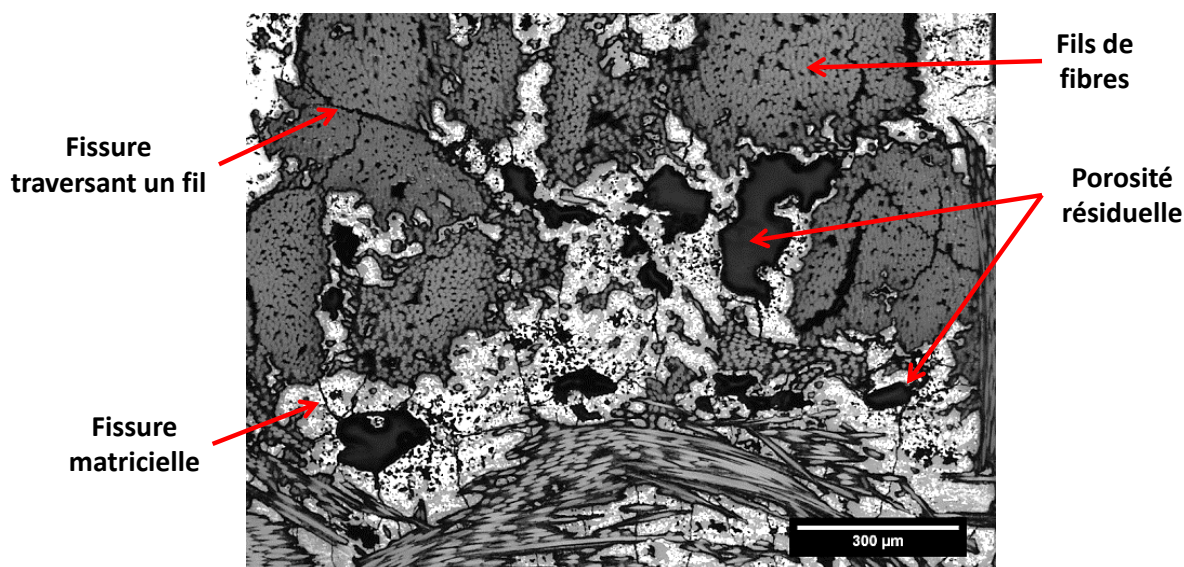


Figure 108 : Cliché MO en section d'un échantillon C_f/C comblé par APS d'un mélange (ZrB₂ + 25%vol. SiB₆) après RMI de ZrSi₂ (réalisée à 1950°C pendant 1h sous vide secondaire, vitesse de montée et descente en température de 20°C/min).

De la porosité fermée est également observée. La porosité intra-fils initialement présente dans les composites C_f/C est considérée comme inaccessible par le métal liquide. Ces porosités fermées sont donc présentes dans les composites finaux. Dans les zones où le métal liquide a traversé les porosités initiales de part en part, des porosités résiduelles fermées peuvent se trouver au centre (Figure 108). La présence d'espèces gazeuses au sein du matériau pendant l'infiltration du métal liquide et les

variations importantes de la vitesse d'alimentation en métal liquide peuvent être à l'origine du développement de porosités résiduelles dans la matrice [ICHARD, 2002].

Des espèces gazeuses peuvent être piégées dans la matrice en fonction de la vitesse d'infiltration du métal. Les mécanismes d'infiltration de pores présentés en suivant, tiennent compte de la géométrie complexe des porosités inter-fils dans lesquelles le métal s'infiltré. En effet, le plus souvent, l'entrée du pore a un diamètre plus faible que le diamètre du cœur de la porosité.

Lorsque la vitesse d'infiltration du métal liquide est suffisamment lente, les espèces gazeuses peuvent être évacuées (Figure 109). Dans certains cas, l'utilisation d'un drain peut permettre de ralentir l'infiltration en apportant de façon indirecte le métal liquide jusqu'à l'échantillon à densifier.

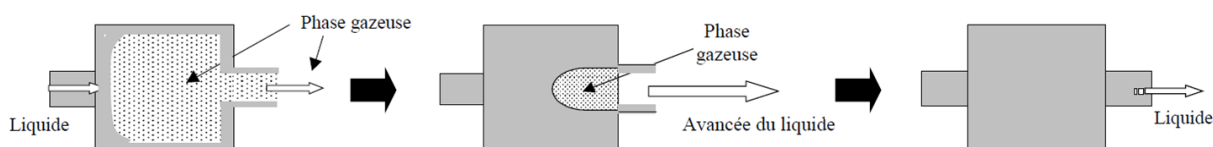


Figure 109 : Mécanisme de colonisation totale du volume des pores (vitesse d'infiltration lente) [ICHARD, 2002].

Lorsque la vitesse d'infiltration des pores est trop rapide, les gaz peuvent rester piégés en grande quantité dès lors que l'extrémité opposée à celle de l'entrée du métal est obstruée (Figure 110). Dans ce cas, le liquide migre plus rapidement par les parois des pores que par le centre. La migration plus rapide par les parois peut être accélérée si la rugosité de surface est importante [ICHARD, 2002]. La structure lamellaire du pyrocarbone pourrait donc favoriser l'adsorption du métal liquide à sa surface. De plus, le diamètre d'entrée des pores joue également un rôle important dans le remplissage complet des porosités. Une taille d'entrée de pore suffisamment faible entraîne une diminution du débit volumique de métal liquide. Le ralentissement de l'obstruction des pores permet l'obtention d'un meilleur taux de remplissage des pores.

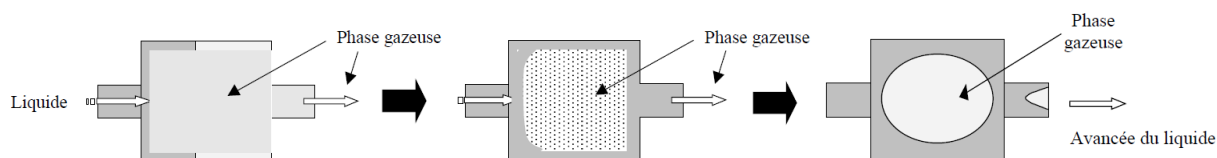


Figure 110 : Mécanisme d'emprisonnement d'espèces gazeuses au centre des porosités traversées par un métal liquide (vitesse d'infiltration rapide) [ICHARD, 2002].

Des travaux antérieurs ont montré que l'atmosphère avec laquelle l'infiltration est réalisée, a un rôle important. Par exemple, les infiltrations sous vide (vide secondaire dynamique) permettent d'atteindre des taux de densification supérieurs aux infiltrations réalisées sous balayage d'argon à pression atmosphérique [QUET, 2007]. Le choix des conditions d'infiltration utilisées au cours de ces travaux de thèse permet de se placer dans des conditions favorables à une densification améliorée.

Un traitement thermique adapté peut également permettre d'évacuer les espèces gazeuses avant d'infiltrer le métal liquide. Dans des matériaux composites de type SiC_f/SiC infiltré par $Si_{(l)}$ ou lors du brasage de composites $SiC-(Co,Cu)Si_2$, la présence d'une phase oxyde telle que SiO_2 sur SiC modifie les propriétés de surface et implique un mauvais mouillage du silicium liquide sur SiO_2 [ICHARD, 2002 ; GASSE, 1996]. Un palier de désoxydation en température permet l'évacuation de $SiO_{(g)}$. Pour les matériaux composites C_f/C -UHTC, la température de RMI est très élevée. La lente rampe de montée

en température pourrait suffire à évacuer les espèces oxydes gazeuses issues des poudres. La phase oxyde ZrO₂ est très stable en température, et peut être formée à partir des poudres de ZrB₂ ou des phases métalliques Si-Zr. Ces phases pourraient capter les espèces gazeuses lors de l'élaboration et limiterait la désoxydation des différents précurseurs. Les analyses DRX et EDX après RMI n'indiquent pas la présence d'espèces oxydées. Ces espèces sont absentes ou en trop faible quantité pour être détectées.

Bien que la présence d'espèces gazeuses soit limitée par l'action du vide secondaire dynamique, les réactions en bordure de porosité ont également une influence sur la progression du métal liquide. Sur le cliché de la Figure 111, le front d'infiltration du métal liquide ZrSi₂ est observable. Dans ce cas, le métal est solidifié sous forme de carbures lors de sa progression, et l'alimentation du métal liquide est stoppée par l'effet « choking off ». Le front d'infiltration progresse sur une seule ligne au sein des porosités entre les grains de poudre. Cependant, le développement d'une couche de SiC en surface du PyC matriciel est observable plus en profondeur. Cette présence de SiC peut indiquer que :

- (i) le métal progresse plus vite à la surface du PyC qu'au sein des blocs de poudres (où les réactions de formation des phases solides provoquent une expansion volumique conséquente et diminue le débit de métal liquide) ;
- (ii) et/ou qu'une volatilisation du silicium se produit devant le front et diffuse à travers les porosités pour finalement réagir avec les surfaces de C disponibles (consommation de Zr pour former ZrB₂, d'après les équilibres thermodynamiques).

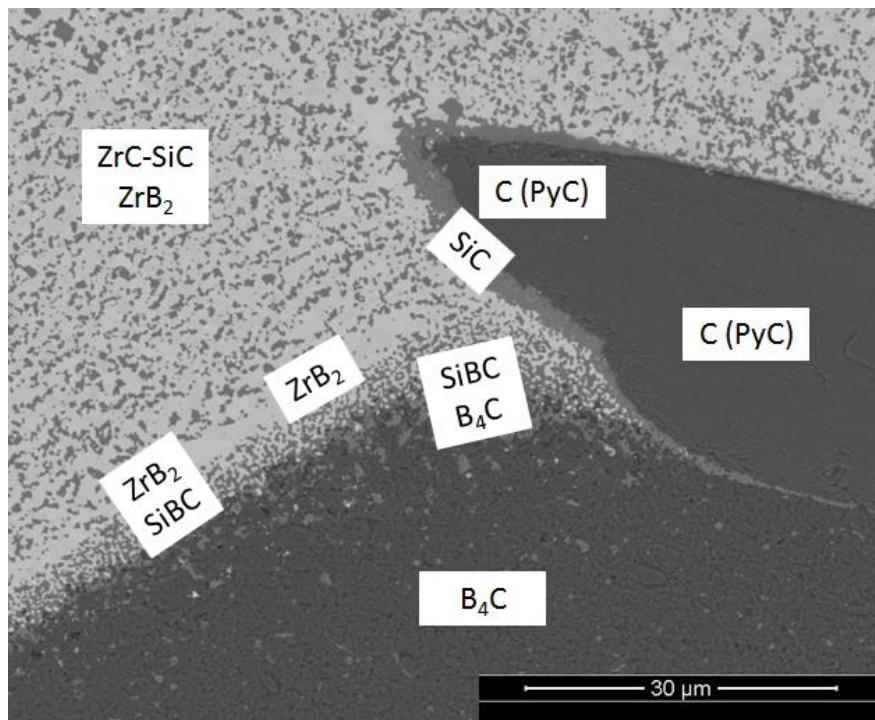


Figure 111 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés du front d'infiltration après refroidissement dans le cas d'une RMI de ZrSi₂ réalisée sur une préforme C_f/C comblée de B₄C par APS (taux de comblement d'environ 50%vol.).

La progression rapide du métal liquide le long de la bordure des pores est également visible sur le cliché MEB de la Figure 112. Dans ce cas, le métal réagit avec le PyC matriciel et la phase B₄C (formée par réaction du PyC matriciel avec SiB₆ lors de la montée en température). Une couche de type ZrB₂+ZrC+SiC d'environ 4,6±0,8µm est obtenue à la surface du PyC.

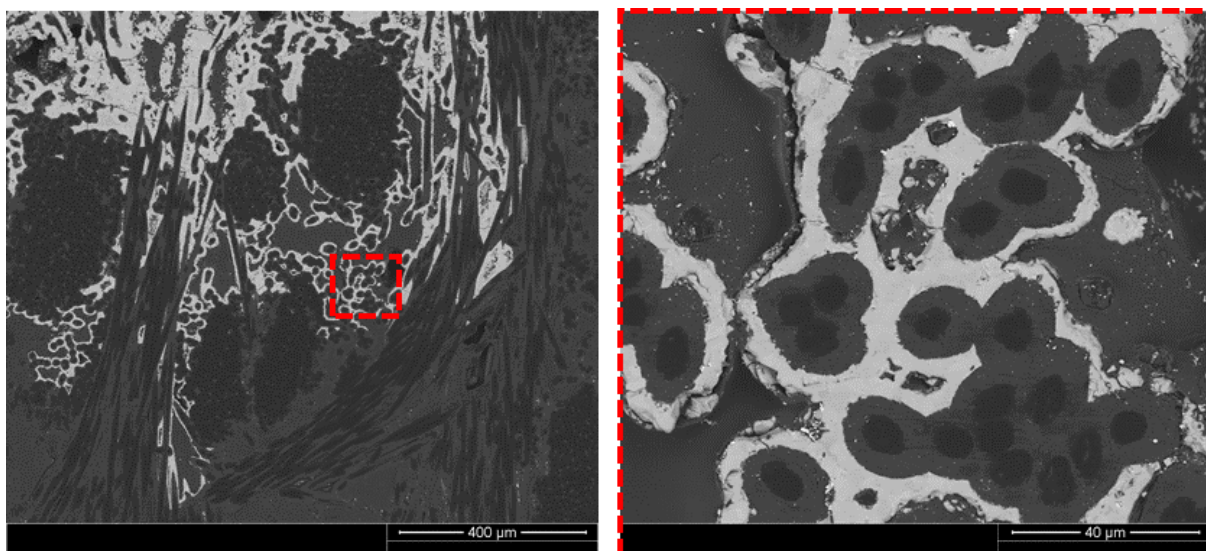


Figure 112 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone sous le front d'infiltration continu d'un échantillon C_f/C comblé par APS de SiB₆ et infiltré par RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088}.

Le mouillage de la surface des pores par le métal liquide est donc un paramètre essentiel à la progression du métal liquide au sein du composite. Les réactions pouvant avoir lieu en bordure de pores semblent diriger et améliorer l'infiltration. Le centre de la porosité n'est pas rempli par le métal liquide malgré son infiltration par les bordures de porosités.

Le procédé d'élaboration mixte en phase liquide implique que les échantillons soient comblés par des poudres inertes et/ou réactives avant RMI. La présence de charges pulvérulentes inertes conduit à un pré-remplissage de la porosité initiale avant RMI. Ainsi, lors de l'infiltration par RMI, le réseau poreux est modifié. Les tailles d'entrées des pores intra-blocs de poudres sont plus étroites et contribuent à réduire le débit de métal liquide. Le cliché de la Figure 113 montre une porosité totalement infiltrée, où seules des pores inter-grains semblent fermées et ne peuvent donc pas être infiltrées. Dans la littérature, la présence de nanoparticules inertes vis-à-vis du métal liquide améliore le remplissage des porosités par l'action des forces capillaires et le réarrangement des particules au sein de la porosité [ZHANG, 2014].

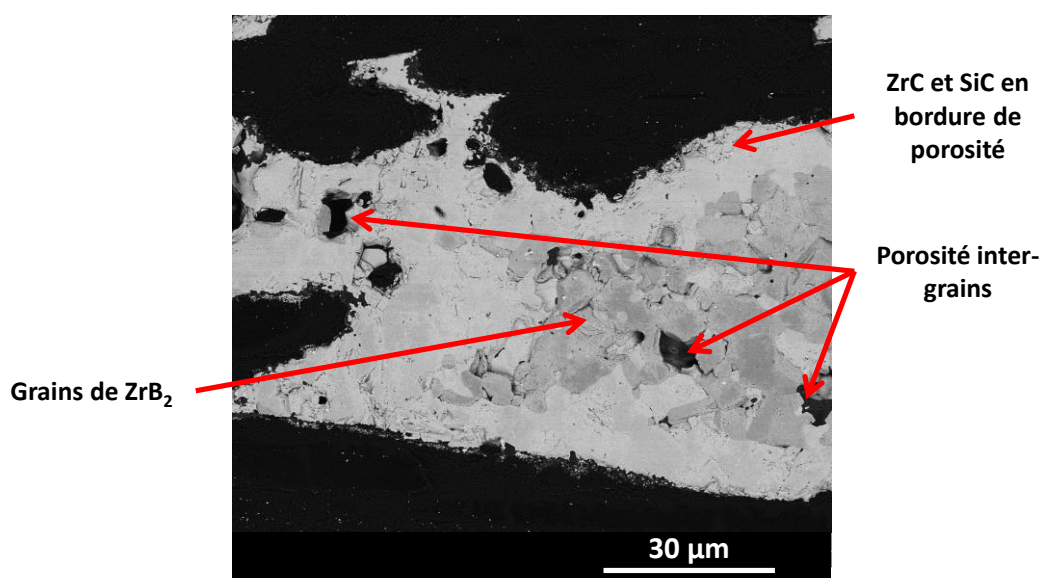


Figure 113 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au niveau de la surface supérieure d'un échantillon obtenu après APS d'un mélange ZrB₂ + 25%vol. SiB₆ (taux de comblement de 30%vol.) et RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088}.

Les charges pulvérulentes réactives conduisent à la formation de phases solides dont l'expansion volumique diminue également la taille d'entrée des porosités. Un comblement inhomogène et insuffisant par les poudres peut donc expliquer la présence de porosités résiduelles au centre des porosités initiales (absence de forces capillaires : cas de la Figure 108 et de la Figure 112). Au contraire, une quantité trop importante de phases réactives conduit à une obstruction accélérée des entrées de pores et donc à leur fermeture (effet « choking off » visible sur la Figure 111).

Au bilan, le métal liquide suit principalement les surfaces les plus réactives, principalement localisées en bordure des pores lors de l'infiltration des porosités. Lorsque la surface des porosités est composée de PyC ou de B₄C (cas de l'imprégnation par APS de SiB₆), la rugosité de surface et les réactions pouvant avoir lieu favorisent le mouillage du métal sur la paroi des porosités. À partir des observations réalisées au niveau des fronts d'infiltration de composites partiellement densifiés, et à l'échelle des pores initiaux de composites totalement densifiés après RMI, des scénarii d'infiltration sont proposés dans le paragraphe suivant. Ces scénarii tiennent compte des systèmes réactionnels mis en jeu et de la réactivité relative des phases en cours de RMI (Chapitre IV – paragraphe III.3).

IV.1.b. Scénarii d'infiltration en fonction des systèmes réactionnels

La porosité résiduelle après RMI étant principalement située au centre des macropores initiaux, l'infiltration de métal liquide au sein des porosités semble suivre la périphérie des porosités recouvertes initialement de PyC matriciel. La présence non négligeable de phases carbures en bordure de porosité après RMI, indique une réactivité accrue du PyC avec Zr et Si (et le cas échéant avec les phases réactives pouvant être présentes en bordure de porosité, exemple de B₄C formé à partir de SiB₆). Selon la nature des précurseurs et leur étape d'introduction, plusieurs scénarii d'infiltration sont proposés. Les schémas de la Figure 114 permettent de suivre les évolutions au niveau des interfaces PyC/matrice ainsi que la répartition finale des différentes phases en bordure et centre de porosité (considérée ici comme un cylindre de diamètre constant).

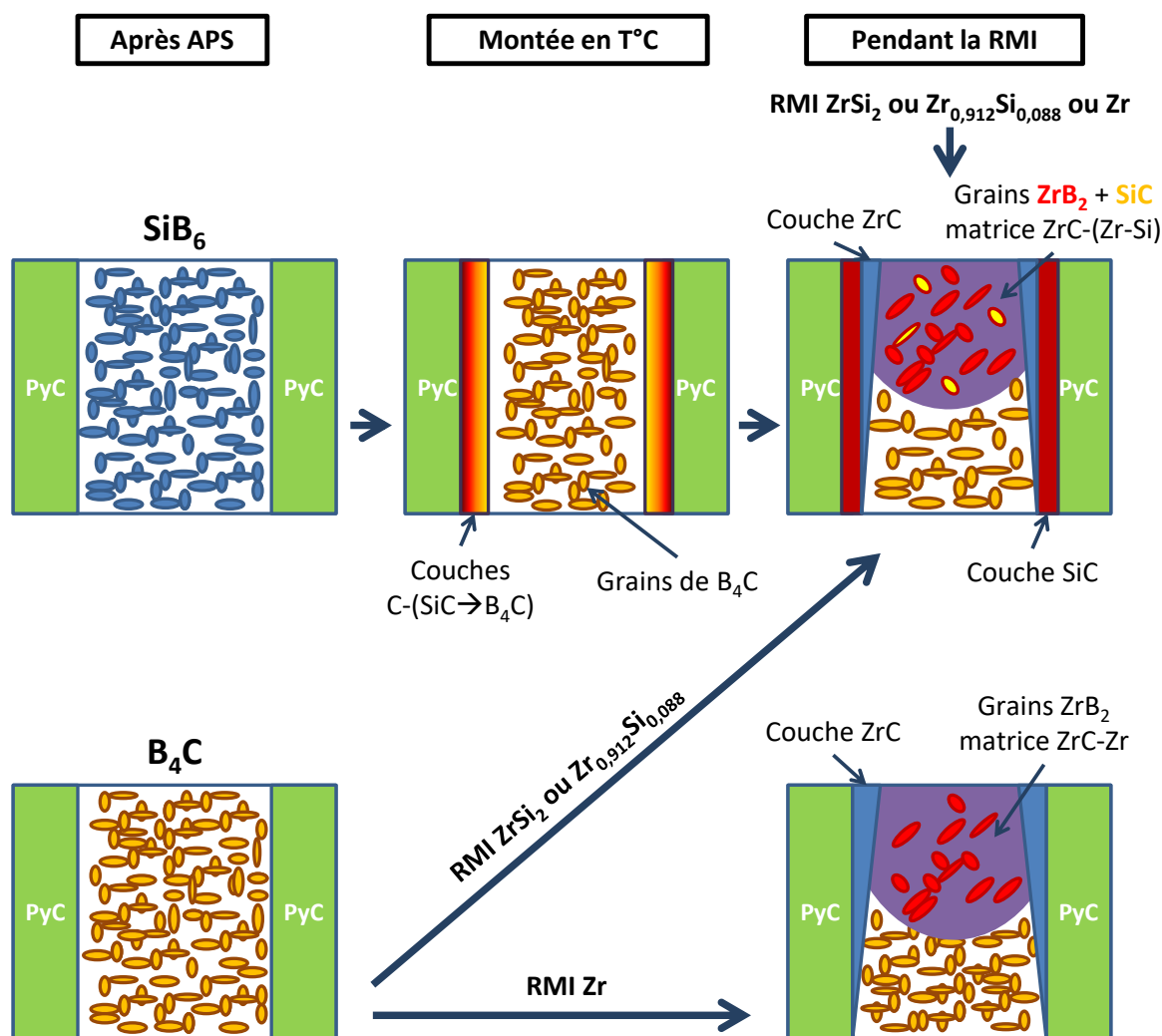


Figure 114 : Schémas des scénarii d'infiltration proposés dans le cas d'APS de SiB_6 ou B_4C suivie d'une RMI de $ZrSi_2$, $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ ou Zr .

IV.1.b.i. Cas général : introduction de poudres de B_4C ou ZrB_2

Lorsque la température de fusion ou décomposition du composé métallique est atteinte, le métal liquide commence à infiltrer les pores. Les parois des pores sont recouvertes de PyC, de structure lamellaire présentant une surface rugueuse. Les réactions entre la phase métallique et le carbone (PyC) conduisent à la formation d'une couche de ZrC (RMI de Zr) ou d'une couche ZrC/SiC (RMI de $ZrSi_2$ et $Zr_{0,912}Si_{0,088}$). La couche ZrC/SiC peut présenter une alternance de phase à la surface du PyC du fait la compétition entre les réactions $Zr+C$ et $Si+C$.

Le reste de la porosité est comblé par les poudres ZrB_2 et/ou B_4C . Les grains de ZrB_2 ne réagissent pas mais peuvent agir comme un drain. La formation des phases carbures à partir du PyC vers les grains de ZrB_2 peut contribuer à repousser ces grains vers le centre de la porosité. Les grains de B_4C agissent également comme un drain et réagissent avec le métal. ZrB_2 et un mélange ZrC/SiC sont formés en fonction des proportions de Si et Zr dans la phase métallique (réactions définies par les équilibres thermodynamiques). Un front d'infiltration continu (homogène en profondeur) est généralement observé après refroidissement pour les échantillons partiellement infiltrés/densifiés. Les pores intergranulaires semblent homogènes lorsque le taux de comblement est suffisamment élevé (meilleure compaction des poudres au sein des pores).

Si l'expansion volumique associée à la formation des phases solides ne permet pas de combler l'ensemble de la porosité, alors la source de métal liquide continue d'alimenter l'infiltration puisque les accès restent ouverts. Après réaction totale des poudres réactives, le métal résiduel présent se transforme progressivement en carbure (SiC et ZrC) notamment par diffusion du carbone (PyC) vers la matrice. Après refroidissement, si du silicium n'a pas été introduit, une couche de ZrC adjacente au PyC conduit à une décohésion PyC/matrice.

IV.1.b.ii. Cas particulier : introduction de poudres de SiB₆

Lorsque des poudres de SiB₆ sont introduites avec ou sans poudre de ZrB₂, une réaction intermédiaire doit être prise en compte lors du traitement thermique de RMI. Avant la fusion du composé métallique, lors de l'élévation de la température, la réaction de SiB₆ avec le PyC matriciel conduit à la formation de SiC et B₄C sous la forme d'une couche multi-phasée à la surface du PyC. Un gradient de composition existe au sein de cette couche avec une proportion accrue de B₄C en s'éloignant du PyC et des grains de B₄C se retrouvent dans la porosité initiale. L'infiltration se déroule ensuite comme dans le cas de l'introduction d'une phase pulvérulente de B₄C. Après refroidissement, l'interface PyC/matrice est généralement cohésive lorsque la quantité de silicium introduite durant l'ensemble du procédé (APS et/ou RMI) est suffisante pour former une couche continue majoritairement constituée de SiC à la surface du PyC matriciel.

Au bilan, les observations morphologiques et les analyses chimiques réalisées sur les composites après RMI montrent que l'infiltration est principalement dirigée par la rugosité des parois et la réactivité entre le métal et la surface de la porosité. Les scénarii d'infiltration reposent à la fois sur la répartition des phases solides, des porosités et sur l'observation du front d'infiltration le cas échéant. La mesure des angles de mouillage à l'interface PyC/métal liquide pour les différents composés métalliques utilisés est réalisée afin de classer les métaux en fonction de leur capacité d'infiltration.

IV.2. Capacité d'infiltration du métal liquide et angle de mouillage

L'évolution de l'angle de mouillage est suivie en fonction du temps pour les systèmes Zr_{0,912}Si_{0,088(l)}/PyC_(s) et ZrSi_{2(l)}/PyC_(s). Le système Zr_(l)/PyC_(s) n'a pas pu être évalué du fait d'une température de fusion trop élevée de Zr (T_{fusion} ≈ 1850°C) par rapport à la capacité du dispositif expérimental utilisé. Quels que soient les systèmes liquide/solide évalués, la valeur de l'angle de mouillage diminue en fonction du temps (Figure 115). Il s'agit de mouillage réactif, car à l'interface liquide/solide, les réactions entre Zr et/ou Si avec C peuvent se produire et former respectivement ZrC ou SiC (dans des proportions dépendantes de la composition d'alliage). Les valeurs faibles des temps de mise à l'équilibre, traduisent des cinétiques rapides aux interfaces liquide/solide (temps inférieurs à 90s). Les valeurs traduisent alors un bon mouillage, avec $\theta < 40^\circ$.

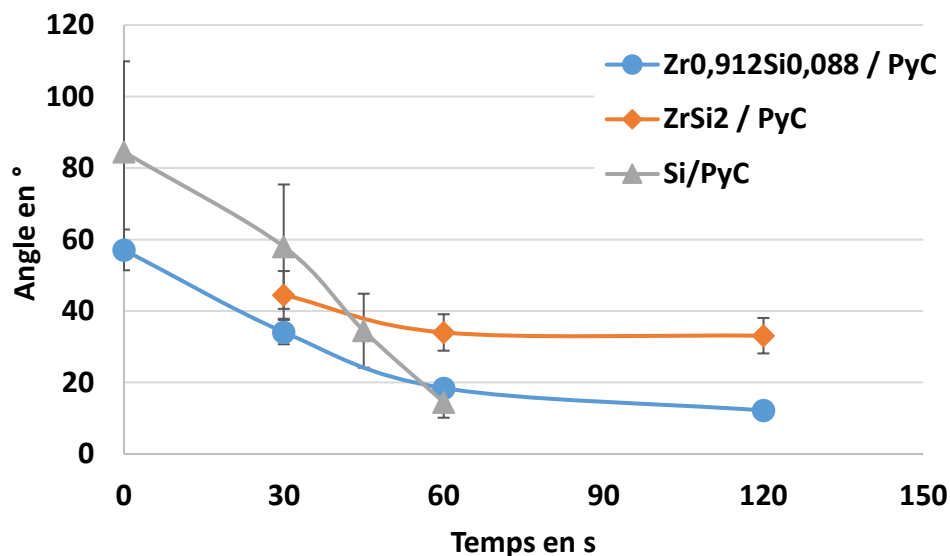


Figure 115 : Évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps pour les systèmes $Zr_{0,912}Si_{0,088(l)}/PyC_{(s)}$ (à 1650°C) et $ZrSi_{2(l)}/PyC_{(s)}$ (à 1670°C) comparés au système $Si_{(l)}/PyC_{(s)}$ (à 1450°C).

Dans le cas du $Si_{(l)}$, la formation de SiC permet d'améliorer l'état du mouillage. En effet, l'affinité est plus importante entre le silicium liquide et le carbure de silicium solide. Localement, la rugosité de la surface solide peut accélérer la vitesse de dissolution de la phase solide (ici le carbone) et conduire à une réactivité plus importante. La formation plus rapide de SiC permet alors d'améliorer le mouillage.

Pour les systèmes alliage $Si-Zr_{(l)}/PyC_{(s)}$ la proportion de chacun des éléments semble jouer un rôle important dans l'établissement de l'équilibre liquide/solide. Le composé $ZrSi_2$ possède l'angle de mouillage le plus élevé après 60s en palier (valeur d'environ $33 \pm 1^\circ$ à l'équilibre). L'alliage eutectique riche en zirconium $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ tend vers une valeur proche de celle du système $Si_{(l)}/PyC_{(s)}$ (angle d'environ $12 \pm 1^\circ$ à l'équilibre). Cette composition permet la formation d'une quantité plus importante de ZrC à l'interface. Dans la littérature, la détermination de l'angle de mouillage du système $Zr_{(l)}/ZrC_{(s)}$ a été réalisée à une température d'environ 1915°C et a montré un mouillage très rapide dès la fusion du zirconium sans qu'aucune valeur n'ait pu être relevée [McDEAVITT, 2001]. Par rapport au composé $ZrSi_2$, la compétition entre la formation de ZrC (thermodynamiquement plus favorable) et SiC (cinétiquement plus favorable) conduit à un angle à l'équilibre plus élevé que pour les systèmes $Si_{(l)}/PyC_{(l)}$ et $Zr_{(l)}/PyC_{(s)}$. Puisque la proportion de Si dans le liquide augmente vis-à-vis de celle de Zr (composition du liquidus à $T=1670^\circ C$: 53% $m. Zr$ et 47% $m. Si$; et composition initiale $ZrSi_2$: 62% $m. Zr$ et 38% $m. Si$), l'équilibre du système $Si_{(l)}/ZrC_{(s)}$ semble moins mouillant.

Néanmoins, les valeurs d'angle de mouillage sont toutes inférieures à 90° , et plus généralement inférieures à 40° , ce qui témoigne d'une bonne aptitude au mouillage. Le mouillage influe directement sur la capacité d'infiltration des composés métalliques liquides. Chacun des composés métalliques $Si-Zr$ semble permettre une infiltration efficace des composites grâce à un mouillage rapide du PyC . Expérimentalement, les infiltrations par RMI des différents composés métalliques utilisés au cours de ces travaux de thèse sont complètes et homogènes dans les préformes initiales C_f/C non comblées par des poudres.

Un classement qualitatif des composés métalliques en fonction de la capacité à mouiller le pyrocarbone peut être réalisé (classés de 1 à 4, respectivement de l'angle de mouillage le plus faible à l'angle le plus élevé) :

- 1) Zr (à 1915°C, littérature) ;
- 2) Si (à 1450°C, expérimental) ;
- 3) Zr_{0,912}Si_{0,088} (à 1650°C, expérimental) ;
- 4) ZrSi₂ (à 1670°C, expérimental).

Les valeurs d'angles de mouillage orientent le choix du métal vers Si ou Zr. La RMI de silicium permet l'obtention de composites denses mais ceux-ci présentent une quantité non négligeable de silicium résiduel. L'infiltration de Zr est préférée avec une température de fusion plus élevée (environ 1850°C). Bien que la formation de ZrC permette d'augmenter la proportion en phase UHTC dans les composites finaux, il est nécessaire de limiter sa formation à la surface du PyC puisque ZrC ne permet pas d'assurer la continuité à l'interface PyC/matrice.

Les alliages Si-Zr semblent donc plus adaptés afin d'apporter une quantité suffisante de Si dans le but d'équilibrer les coefficients de dilatation thermique entre C, ZrC et SiC et limiter les contraintes résiduelles d'origine thermique. Les composés ZrSi₂ et Zr_{0,912}Si_{0,088} peuvent permettre d'apporter le silicium en limitant la quantité de ZrC formée. De plus, leur température de passage à l'état liquide est plus faible que Zr, permettant ainsi de diminuer les températures de RMI. Bien que la quantité de silicium apportée par Zr_{0,912}Si_{0,088} soit faible, des essais d'infiltration sur C_i/C comblées de poudres réactives et ou inertes ont montré une capacité à mouiller les échantillons supérieure à celle de ZrSi₂ (les échantillons sont complètement recouverts par l'alliage eutectique riche en zirconium). Dans le cas de ZrSi₂, les réactions avec B et C sont tellement rapides que la recombinaison du métal entraîne la formation de ZrSi (T_{fusion}=2215°C) lorsque le métal n'a pas fondu dans sa totalité. Une quantité plus importante de ZrSi₂ doit être apportée contrairement à Zr_{0,912}Si_{0,088}.

Au bilan, le choix de l'alliage Si-Zr eutectique riche en zirconium Zr_{0,912}Si_{0,088} semble le plus adapté par rapport aux angles de mouillage et aux essais d'infiltration réalisés dans le but d'optimiser la composition chimique de la matrice et l'état de densification des composites. Dans la partie suivante, une ouverture sur l'optimisation des systèmes évalués en fonction des résultats obtenus est proposée.

V. Optimisation des proportions et de la répartition des phases matricielles

Les résultats obtenus précédemment ont montré l'importance de l'étape d'apport des différents éléments du système (B;C;Si;Zr) et de la réactivité des différents précurseurs sur l'état de densification et sur la répartition des phases solides après RMI. Dans ce même système réactionnel des évolutions sont proposées en termes de précurseurs et d'étape d'apport. La composition finale de la matrice souhaitée vise à atteindre un rapport entre les volumes de phases UHTC (ZrB₂ + ZrC) et SiC de l'ordre de 4, au regard de la composition de référence 80%vol. ZrB₂ + 20%vol. SiC.

- **Etape d'imprégnation par APS :**

Pour obtenir une interface PyC/matrice continue, l'apport de silicium par le composé SiB₆ lors de l'étape d'APS permet la formation d'une couche de SiC à la surface du PyC lors de la montée en température du traitement de RMI. Néanmoins, sa réaction avec le métal liquide de type Si-Zr s'accompagne d'une trop forte expansion volumique qui conduit rapidement à l'effet « choking off ». Il a ainsi été proposé de diminuer la proportion de SiB₆ en le mélangeant à ZrB₂, un composé inerte. Un mélange de type 75%vol.ZrB₂+25%vol.SiB₆ a permis d'améliorer la profondeur d'infiltration du métal liquide. Une proportion supérieure à 25%vol. de SiB₆ pourra être introduite dans le mélange pour se rapprocher de la fraction limite de SiB₆ dans ce système pulvérulent, pour accroître la quantité finale de ZrB₂.

Selon le métal infiltré, la quantité de Si introduite n'est pas suffisante pour améliorer l'adhésion PyC/matrice. Il est donc également proposé d'introduire un mélange plus complexe de type ZrB₂+SiB₆+Si lors de l'APS. La proportion de Si pourrait être augmentée sans accroître celle de SiB₆. L'effet « choking off » induit par les réactions entre la phase métallique et le carbure de bore issu de SiB₆ sera limité. Avec la fusion du silicium dès 1415°C, la formation de SiC aura lieu avant d'atteindre la température de fusion de la composition eutectique riche en zirconium (T_{fusion}≈1570°C), c'est-à-dire lors de la montée en température. La réaction de SiB₆ pourra être simultanée ou successive à celle de Si avec le PyC matriciel.

- **Etape de densification par RMI :**

Afin de contrôler l'apport de silicium lors de la RMI, les phases Zr et Zr_{0,912}Si_{0,088} peuvent être envisagée (ZrSi₂ apportant une quantité trop importante de silicium). La RMI de Zr conduit souvent à une infiltration limitée à cause de réactions rapides avec SiB₆ et PyC, dont les expansions volumiques sont élevées. Avec une RMI de l'alliage eutectique Si-Zr riche en Zr, la profondeur d'infiltration est augmentée. Son infiltration débutera dès 1570°C en accord avec son bas point de fusion.

Plusieurs mélanges pulvérulents ZrB₂, SiB₆ et/ou Si sont évalués (Tableau 47). Les risques de « choking off » semblent limités pour les proportions de phases pulvérulentes considérées, puisque le calcul des taux de comblement « de sécurité » annonce des taux de comblement supérieurs à 60%vol., qui ne sont en pratique jamais atteints avec le procédé d'APS. Théoriquement, l'infiltration des composites lors de la RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} devrait être homogène. Il s'agit de vérifier expérimentalement si l'augmentation des charges réactives et/ou l'introduction de Si n'est pas préjudiciable pour la densification (combinaisons 1** à 5**).

Tableau 47 : Proportions des mélanges de poudres ZrB₂ + Si + SiB₆ pour l'imprégnation APS suivie d'une RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} et les taux de comblement « de sécurité » évalués vis-à-vis de l'apparition de l'effet « choking off ».

	N°	Composé pulvérulent			Taux de comblement
		SiB ₆	Si	ZrB ₂	DE SECURITE en %vol.
Proportion de poudre en %vol. dans le mélange	Référence	25	-	75	75,4
	1**	35	-	65	68,7
	2**	25	10	65	75,4
	3**	35	15	50	68,7
	4**	25	25	50	75,4
	5**	50	-	50	60,6

En fonction des proportions de charges réactives (combinaisons 1** à 5**), le calcul de la composition chimique finale des composites pour un taux de comblement de l'ordre de 40%vol. montre une augmentation de la quantité de SiC, tandis que la quantité de ZrB₂ diminue (Tableau 48). La proportion de ZrC est dépendante de celle de Zr_{0,912}Si_{0,088} pouvant réagir avec le PyC après réaction avec les poudres. Lorsque la quantité de SiB₆ augmente dans le mélange pulvérulent, la quantité de ZrC formée diminue. Bien que le ratio ZrB₂/SiC diminue fortement, la proportion des phases UHTC (ZrB₂ + ZrC) par rapport au SiC reste supérieure au ratio initialement visé de 4 (pour V_{ZrB₂}/V_{SiC}). Un taux de comblement par APS supérieur provoquerait une augmentation de la proportion de ZrB₂ et SiC au détriment de ZrC. Parmi les 5 compositions optimisées évaluées théoriquement, les compositions 3**, 4** et 5** sont les plus intéressantes pour obtenir au final une proportion de phases UHTC (ZrB₂+ZrC) vis-à-vis de la proportion de SiC supérieure au rapport de 4 (V_(ZrC+ZrB₂)/V_{SiC}).

Tableau 48 : Compositions chimiques après RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} en fonction des mélanges pulvérulents ZrB₂+Si+SiB₆ introduits par APS avec un taux de comblement de 40%vol., et rapports volumiques V_(ZrB₂+ZrC)/V_{SiC} et V_{ZrB₂}/V_{SiC}.

N°	Composition chimique finale la matrice			Rapports volumiques	
	ZrB ₂	SiC	ZrC	(ZrB ₂ +ZrC)/SiC	ZrB ₂ /SiC
Référence	33,3	7,7	59,0	11,9	4,3
1**	34,9	8,8	56,3	10,4	4,0
2**	29,7	10,7	59,6	8,3	2,8
3**	29,4	13,3	57,4	6,5	2,2
4**	24,5	15,0	60,5	5,7	1,6
5**	25,9	16,1	58,0	5,2	1,6

Expérimentalement, l'observation en section des échantillons après RMI montre une profondeur d'infiltration atteignant 5mm. Néanmoins, l'infiltration n'est pas homogène dans l'ensemble de la porosité (Figure 116). La porosité résiduelle se situe au centre des macropores des préformes C_f/C. Malgré des taux de comblement supérieurs à 50%vol., l'infiltration ne permet pas un remplissage homogène des pores. Dans le cas des mélanges pulvérulents de 3 composés, ZrB₂+SiB₆+Si, une proportion plus importante de porosité est observée (Figure 116-b).

En effet, des zones de matrice non infiltrées par le métal liquide sont observées proches de ces pores (Figure 117). Les zones matricielles non infiltrées ont un aspect à la fois poreux et granulaire qui semble toutefois en partie consolidées. L'infiltration ayant eu lieu dans des zones matricielles adjacentes, il semble que l'infiltration n'ait pas pu progresser correctement dans l'ensemble des macropores.

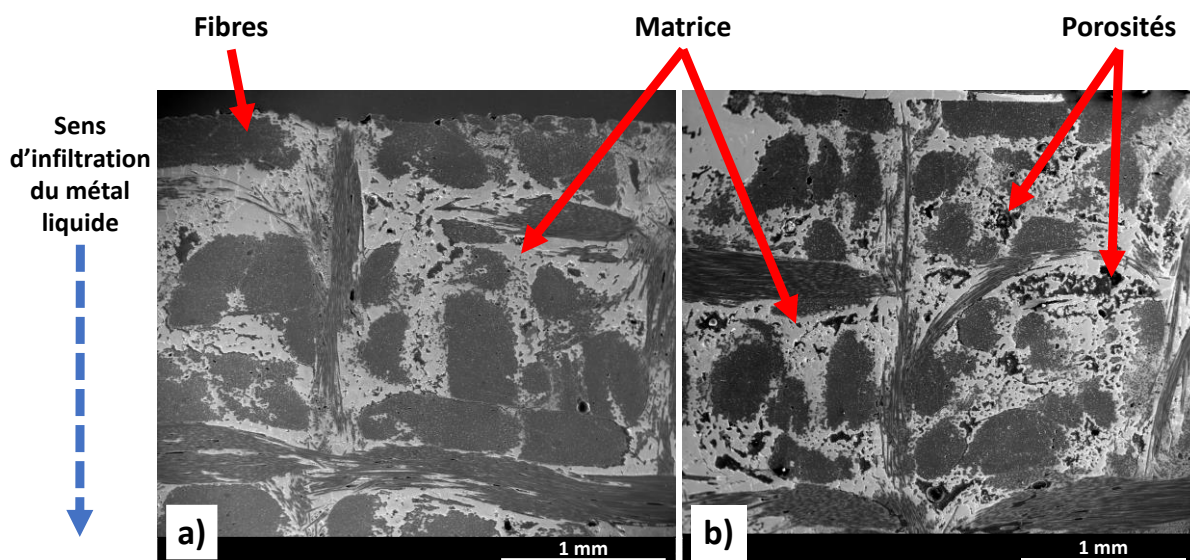


Figure 116 : Clichés MEB en électrons secondaires en section de composites C_f/C après RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} imprégnés par APS par un mélange pulvérulent : a) 50%vol.ZrB₂+50%vol.SiB₆ (taux de comblement d'environ 58%vol.) ; et b) 50%vol.ZrB₂+25%vol.SiB₆+25%vol.Si (taux de comblement d'environ 55%vol.).

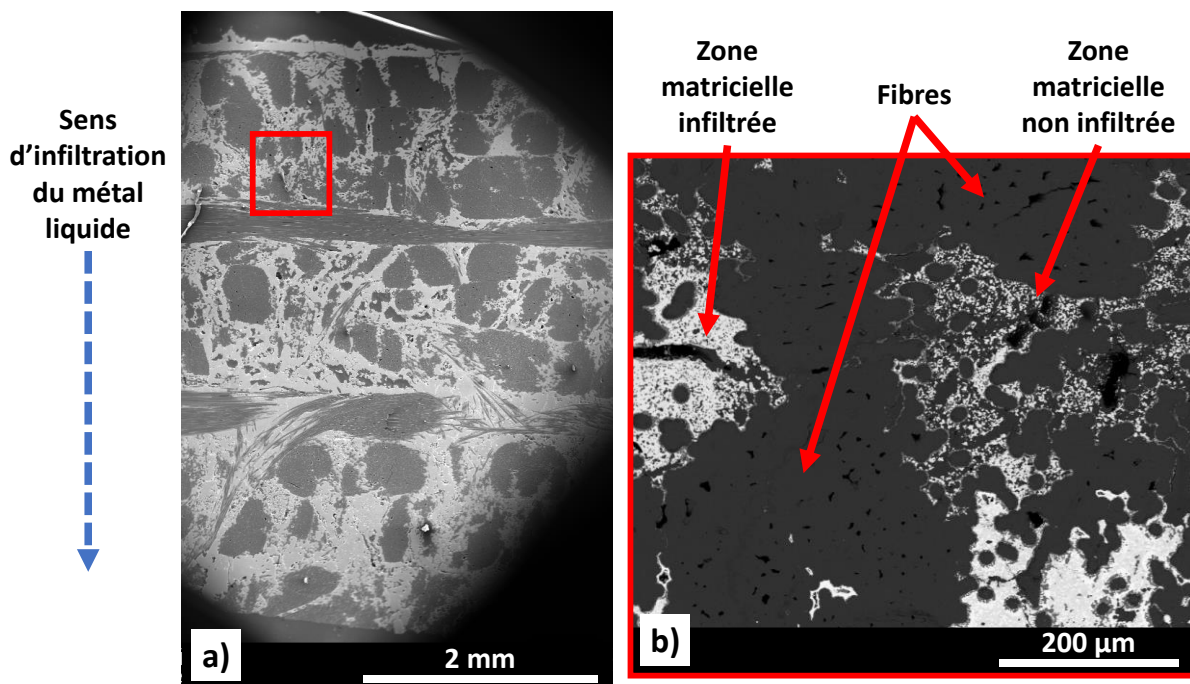


Figure 117 : Clichés MEB en section d'un composite C_f/C imprégné par un mélange 50%vol.ZrB₂+35%vol.SiB₆+15%vol.Si par APS (taux de comblement d'environ 50%vol.) et infiltré par RMI de Zr_{0,912}Si_{0,088} : a) vue globale de toute l'épaisseur de l'échantillon en électrons secondaires ; et b) zoom sur une zone matricielle infiltrée présentant une zone matricielle non infiltrée par le métal liquide en électrons rétrodiffusés.

À l'échelle de la porosité, les phases solides sont bien cohésives (Figure 118-a et -b). Le silicium présent initialement dans le mélange pulvérulent semble avoir fondu et aurait permis de napper les grains de ZrB₂ présents dans la porosité. La diffusion du carbone aurait ensuite favorisé la formation de SiC et B₄C par réaction avec le silicium et l'hexaborure de silicium. Bien que la variation volumique des réactions indique un retrait volumique, la formation de ces phases solides entraîne une consolidation du milieu pulvérulent et un bouchage de la porosité inter-granulaire par pontage. Comme expliqué précédemment, le métal liquide s'infiltré à la fois par l'intermédiaire de la porosité inter-granulaire grâce aux forces de capillarité du milieu poreux, et par mouillage des surfaces recouvertes de PyC.

Cependant, les phases solides formées lors de la montée en température sous la forme de parois « imperméables » peuvent ainsi contribuer à bloquer les entrées des macropores de la préforme C_f/C . Lorsque le métal ne peut pas pénétrer à l'intérieur des porosités, les parois restent constituées de $SiC/B_4C/ZrB_2$.

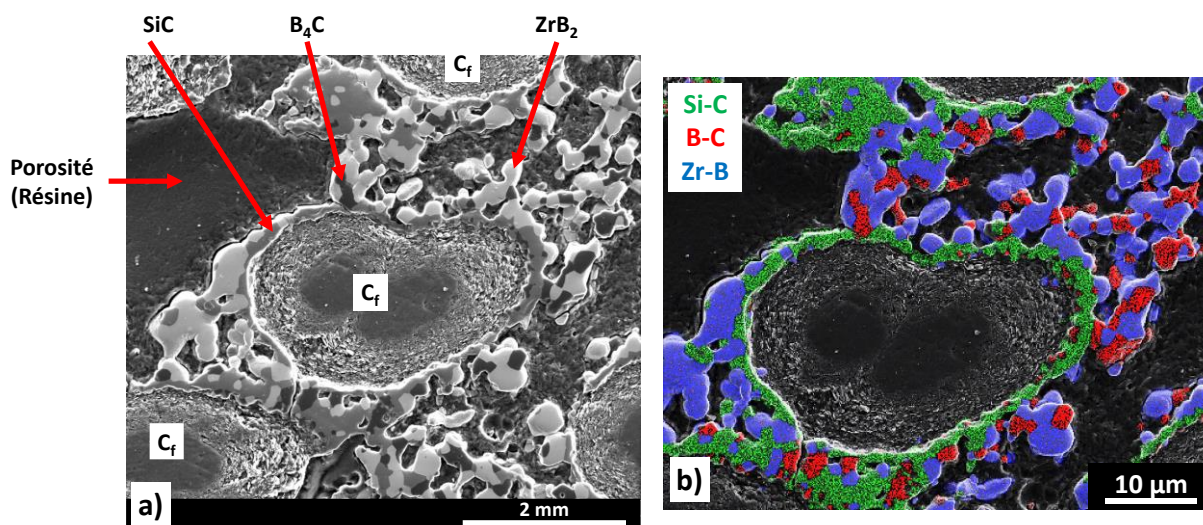


Figure 118 : Clichés MEB d'une zone matricielle non infiltrée par le métal liquide d'un composite C_f/C imprégné par un mélange 50%vol. ZrB_2 +35%vol. SiB_6 +15%vol.Si par APS (taux de comblement d'environ 50%vol.) et infiltré par RMI de $Zr_{0,912}Si_{0,088}$: a) en électrons secondaires ; et b) reconstitution de la cartographie élémentaire par EDX (réalisée à l'aide du logiciel DigitalMicrograph par J. DANET au LCTS).

Les mélanges pulvérulents 3** et 4** sont composés de différentes proportions de Si et SiB_6 (Tableau 49). Au sein de la porosité, les poudres sont en contact intime. En s'appuyant sur le diagramme de phase binaire B-Si, ces composés peuvent réagir ensemble (Figure 119). Lors de la montée en température de l'étape de RMI, la formation de SiB_3 est possible. Ce composé étant instable au-dessus de $1400^\circ C$, il se décompose rapidement sous la forme d'un mélange $Si_{(l)}-SiB_{6(s)}$ [OLESINSKI, 1984]. La réaction préférentielle de C avec B permet de libérer une proportion plus importante de Si sous forme liquide ou gazeuse en fonction de la température atteinte. Une consolidation de l'ensemble est ainsi possible par la formation de SiC issu de la réaction de C avec Si.

Tableau 49 : Compositions des mélanges Si- SiB_6 et température de liquidus extraite du diagramme de phase.

N°	Composition globale	Composition Si- SiB_6	Composition Si-B	Température de liquidus en °C
3**	50%vol. ZrB_2 35%vol. SiB_6 15%vol. Si	70%vol. SiB_6 30%vol. Si	76,2%at. B 23,8%at. Si	≈ 1960
4**	50%vol. ZrB_2 25%vol. SiB_6 25%vol. Si	50%vol. SiB_6 50%vol. Si	66,5%at. B 33,5%at. Si	≈ 1860

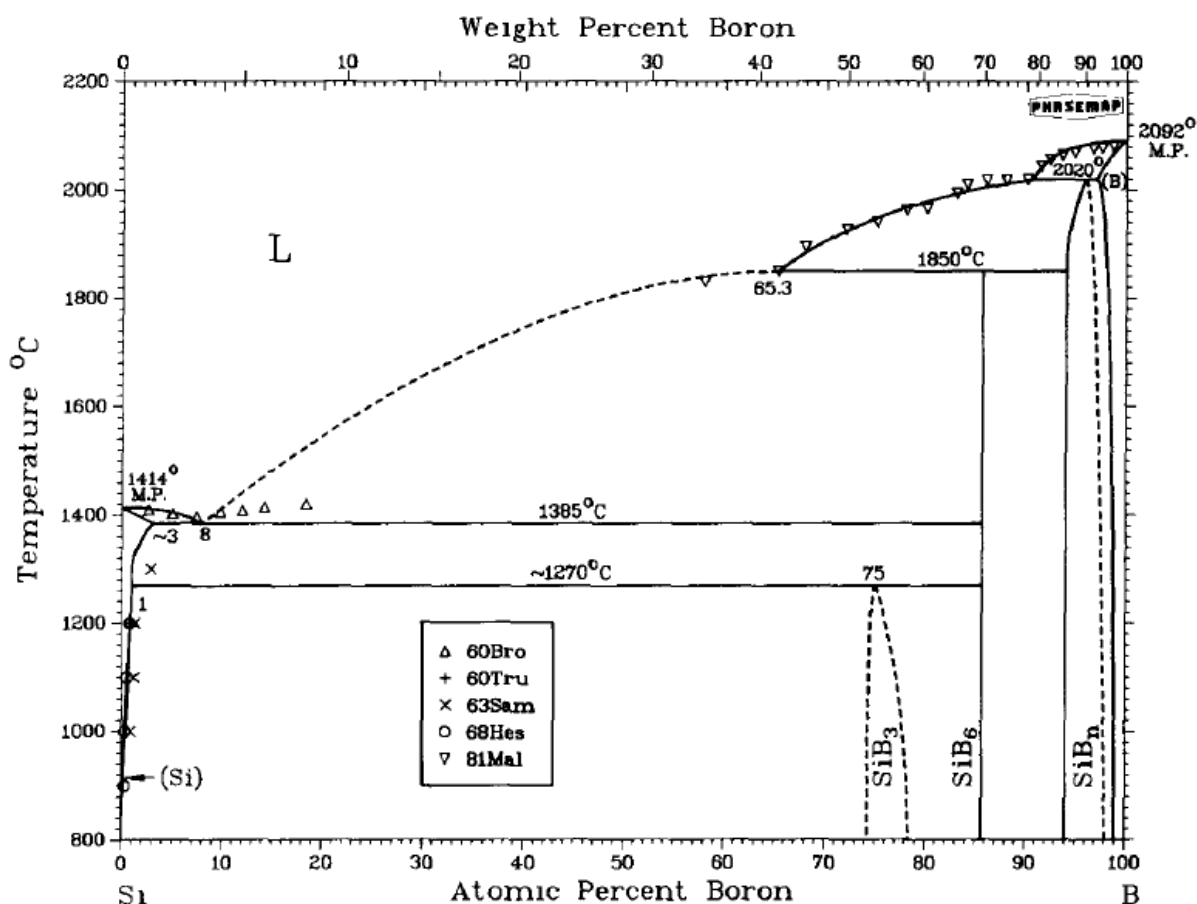


Figure 119 : Diagramme de phase binaire B-Si [OLESINSKI, 1984].

Conclusion intermédiaire :

Dans le cas des mélanges pulvérulents ZrB_2+SiB_6+Si , l'infiltration est limitée par la consolidation du milieu pulvérulent par la formation des phases SiC et B_4C sous la forme de parois qui ferment l'entrée des macroporosités des préformes C_f/C . La microstructure obtenue présente bien une interface PyC/matrice continue et cohésive grâce à la formation de SiC au contact du PyC. Les échantillons élaborés à partir des combinaisons 3**, 4** et 5** sont infiltrés par le métal liquide dans toute l'épaisseur. Les combinaisons 3** et 4** présentent quelques zones matricielles non infiltrées par le métal liquide avec une faible proportion de porosité fermée. Néanmoins, la porosité ouverte est fortement limitée, ce qui limitera l'accès des espèces oxydantes et corrosives au sein des composites. L'évaluation du comportement en conditions de propulsion sur ces matériaux permettra de déterminer l'efficacité de la protection apportée par les différentes phases matricielles.

VI. Conclusion

De nouvelles associations entre des charges pulvérulentes introduites par APS et une phase métallique introduite par RMI du système (B;C;Si;Zr) ont été envisagées afin d'améliorer l'état de densification et de modifier la composition chimique des matrices protectrices pour des composites C_f/C. Plusieurs scénarii de densification sont possibles avec les procédés en phase liquide, mais la combinaison d'une imprégnation de poudre par APS et d'une densification par RMI permet une plus grande flexibilité dans le choix des combinaisons de précurseurs. Les composés **ZrB₂**, **B₄C**, **Si** et **SiB₆** sous forme pulvérulente, et les composés métalliques **ZrSi₂**, **Zr_{0,912}Si_{0,088}** et **Zr** ont été évalués.

Le calcul des équilibres thermodynamiques a permis d'identifier les réactions possibles lors de la densification par RMI. Les coefficients de variation volumique associés ont été calculés. La formation *in situ* des phases SiC, ZrB₂ et ZrC à partir des poudres réactives SiB₆ et B₄C réagissant avec les phases métalliques provoque une expansion volumique entre **1,45** et **2,38** fois le volume initial des poudres. Les réactions de formation de SiC et ZrC par réaction du PyC matriciel avec les phases métalliques provoquent une expansion volumique dans la porosité d'environ **2,20** à **2,72** fois le volume de PyC consommé. Sachant que le métal liquide s'infiltré uniquement si la porosité reste ouverte, la formation des phases solides peut remplir progressivement la porosité jusqu'à la boucher. Il s'agit de l'effet « choking off » qui stoppe l'infiltration.

Afin d'anticiper l'arrêt de l'alimentation en phase liquide ou la consommation trop importante de PyC pouvant dégrader les fibres de carbone, plusieurs systèmes favorables à l'infiltration homogène des porosités ont été déterminés théoriquement. Les calculs prennent en compte les taux de comblement pouvant être atteints par APS (de l'ordre de 30 à 50%vol. de comblement de la porosité initiale).

Expérimentalement, les essais d'infiltration ont permis de mettre en évidence la forte réactivité des précurseurs mis en jeu, notamment dans le cas de l'imprégnation de SiB₆ ou B₄C par APS avant RMI. L'imprégnation d'une préforme C_f/C uniquement de ZrB₂ par APS (phase inerte vis-à-vis des composés métalliques) ou d'un mélange SiB₆ ou B₄C avec ZrB₂ dans des proportions variables a permis d'identifier 3 systèmes permettant une infiltration améliorée des composites :

- APS **ZrB₂** + RMI **Zr_{0,912}Si_{0,088}** ;
- APS **ZrB₂** + RMI **ZrSi₂** ;
- APS (**75%vol. ZrB₂** + **25%vol. SiB₆**) + RMI **Zr_{0,912}Si_{0,088}**.

L'optimisation des systèmes réactionnels au vu des résultats obtenus, a conduit à sélectionner 3 autres systèmes permettant d'obtenir une infiltration homogène et une microstructure mieux contrôlée :

- APS (**50%vol. ZrB₂** + **25%vol. SiB₆** + **25%vol. Si**) + RMI **Zr_{0,912}Si_{0,088}** ;
- APS (**50%vol. ZrB₂** + **35%vol. SiB₆** + **15%vol. Si**) + RMI **Zr_{0,912}Si_{0,088}** ;
- APS (**50%vol. ZrB₂** + **50%vol. SiB₆**) + RMI **Zr_{0,912}Si_{0,088}**.

La répartition des phases après RMI a permis d'évaluer l'influence de chacun des précurseurs sur la microstructure obtenue à l'issue du procédé de RMI et sur les phénomènes mis en jeu lors de l'infiltration du métal liquide. Le métal liquide suit un front uniforme et continu au sein des blocs de poudres, et pénètre plus rapidement en s'étalant sur la paroi des porosités. Les phases solides sont

formées par réaction du métal avec les poudres réactives (SiB₆ ou B₄C) et avec le PyC qui constitue la paroi des porosités.

Dans le cas de l'imprégnation de SiB₆ (et/ou ZrB₂, avec ou sans Si), lors de la montée en température et avant d'atteindre la température de fusion de la phase métallique Si-Zr considérée, une couche multi-phasée de type SiC-B₄C se forme en surface du PyC. Cette couche permet l'obtention d'une interface PyC/matrice cohésive quelle que soit la phase métallique liquide infiltrée par la suite. Seule une décohésion est présente après refroidissement lorsqu'une quantité trop importante de ZrC est formée à la surface du PyC. La formation de SiC à la surface du PyC permet le développement d'un gradient de composition associé à un gradient de coefficient de dilatation thermique entre la préforme C_f/C et la matrice UHTC ; les contraintes thermiques sembleraient mieux accommodées. Le contrôle de la microstructure est donc dépendant de l'étape d'apport des précurseurs. Les proportions des mélanges pulvérulents ZrB₂+SiB₆+Si doivent être à nouveau optimisées dans le but de maximiser l'infiltration du métal liquide en limitant la consolidation du milieu pulvérulent.

Finalement, il est possible d'obtenir des matrices de type ZrB₂+ZrC+SiC sans métal résiduel et d'en moduler les proportions en fonction des combinaisons de précurseurs introduites par APS et par RMI. Une moindre fissuration et la cohésion PyC/matrice sont assurées par les gradients de composition de la microstructure aux interfaces entre la préforme C_f/C et la matrice UHTC. Les systèmes choisis précédemment ont été testés sous torche oxyacétylénique afin d'évaluer le comportement à ultra haute température en conditions proches de la propulsion spatiale. Il s'agira de déterminer l'influence de la composition et de la microstructure sur l'efficacité de la protection apportée au composite C_f/C. Les résultats de ces essais sont présentés dans le Chapitre V.

CHAPITRE V – ÉVALUATION DU COMPORTEMENT EN OXYDATION/CORROSION A $T > 2000^{\circ}\text{C}$ DE COMPOSITES C_f/C -UHTC OPTIMISÉS

Des essais d'oxydation/corrosion sous torche oxyacétylénique ont été réalisés sur des matériaux de référence de type monolithique SiC fritté et composite C_f/C -SiC, ainsi que sur des composites C_f/C - ZrB_2 -SiC-Si élaborés par APS et RMI. Ils ont permis de sélectionner des conditions d'essais sévères représentatives des conditions de propulsion spatiale (Chapitre III). Les matrices ZrB_2 -SiC-Si contiennent une quantité importante de SiC et de silicium résiduel (proportion SiC+Si pouvant être supérieure à 50%vol. dans la matrice). Bien que la protection apportée au composite C_f/C semble efficace pendant un temps d'au moins 6 minutes, il apparaît indispensable d'accroître la réfractarité de cette matrice en réduisant la quantité de Si. En effet, la quantité de phase liquide SiO_2 formée devient trop instable dans ces conditions de flux. La modification des systèmes réactionnels a permis de limiter la quantité de SiC et d'éliminer le silicium résiduel. Les matrices ainsi obtenues sont composées de proportions variables de ZrB_2 , SiC et ZrC (Chapitre IV). Il s'agit donc de comparer l'efficacité de la protection apportée par ces nouvelles compositions de matrices lors d'exposition sous torche oxyacétylénique. Ce dernier chapitre est consacré à l'évaluation du comportement en oxydation/corrosion des composites C_f/C -UHTC après différentes durées d'exposition ou après 2 cycles successifs d'exposition sous torche et refroidissement. Ces deux types d'essai permettent de mettre en évidence la capacité de protection des composites et leurs limites dans le cas d'une utilisation unique ou d'une possible réutilisation. Les mécanismes de dégradation/protection des matériaux sont déduits de la caractérisation physico-chimique des différentes phases oxydées et non-oxydées après les essais. Finalement, l'intérêt des différentes compositions de matrice est discuté à travers le classement de l'efficacité de la protection apportée au composite C_f/C .

I.	Introduction.....	215
II.	Tests sous haut flux à durée variable.....	216
II.1.	Comportement en température des matériaux.....	217
II.1.a.	Comportement général en cours d'essai	217
II.1.b.	Gradient de température et propriété de barrière thermique.....	221
II.2.	Évolution de la structure et de la microstructure des matériaux	223
II.2.a.	Comparaison de l'état de surface avant et après les essais.....	223
II.2.b.	Caractérisations structurale et morphologique des couches d'oxydes	223
II.2.c.	Influence de la composition initiale sur l'adhérence de la couche d'oxydes.....	226
II.2.d.	État des matériaux sous-jacents.....	232
II.3.	Efficacité de la protection apportée par la matrice ZrB ₂ -ZrC-SiC.....	233
II.3.a.	Épaisseurs consommées.....	233
II.3.b.	Épaisseurs des couches d'oxydes	237
II.3.c.	Comparaison entre les épaisseurs d'oxydes formées et de matériau consommées..	238
III.	Tests sous haut flux cyclés.....	241
III.1.	Comportement en température et histoire thermique	241
III.2.	Caractérisations structurale et morphologique des composites après des essais de 2 cycles successifs	243
III.2.a.	État de surface avant et après les cycles d'exposition sous torche	243
III.2.b.	Évolution de la composition des couches d'oxydes après les essais cyclés.....	245
III.2.b.i.	Couche d'oxydes ôtée après le cycle 1 : nouvelle couche d'oxydes formée.....	245
III.2.b.ii.	Couche d'oxydes conservée après le cycle 1 : évolutions au sein de la couche d'oxydes	247
III.2.c.	Matériaux sous la couche d'oxydes.....	250
III.3.	Capacité d'autoprotection des composites C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	251
III.3.a.	Épaisseurs consommées.....	251
III.3.b.	Épaisseurs de la couche globale d'oxydes.....	252
III.3.c.	Comparaison entre les épaisseurs d'oxydes formées et de matériau consommées..	254
IV.	Discussion sur la protection des composites C _f /C-ZrB ₂ -ZrC-SiC	255
IV.1.	Formation des phases oxydes et comportement à T>2000°C	255
IV.2.	Efficacité de la protection apportée par une matrice	260
IV.3.	Classement des compositions chimiques de matrice	262
V.	Conclusion	266

I. Introduction

Après avoir optimisé les paramètres d'élaboration afin d'obtenir des composites C_f/C à matrice UHTC denses et homogènes, le second objectif de la thèse consiste à évaluer le comportement de ces matériaux dans des conditions proches de l'application visée. La propulsion spatiale implique des températures de fonctionnement supérieures à 2000°C sous un flux gazeux oxydant et corrosif à haute vitesse. Les essais sous torche oxyacétylénique réalisés sur les composites de référence $\text{C}_f/\text{C}-\text{SiC}$ (élaborés par CVI et fournis par Safran Ceramics/ArianeGroup) ont permis de sélectionner des paramètres d'essais considérés comme suffisamment sévères pour détruire un revêtement protecteur en SiC en moins de 360s. Ces conditions d'essais ont été appliquées pour tester des composites $\text{C}_f/\text{C}-\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{Si}$ élaborés par APS et RMI.

Lors de la combustion, le mélange gazeux $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ sélectionné permet d'obtenir une flamme principalement constituée de CO_2 , C_2H_2 et H_2O . Le phénomène de volatilisation des oxydes présents en surface est observé et semble prépondérant par rapport à la formation des oxydes dans le cas d'une flamme contenant CO_2 et O_2 pour une quantité similaire d' H_2O . L'inclinaison à 65° de la torche par rapport à la surface testée permet d'augmenter la vitesse de balayage des gaz à la surface, afin d'exacerber le phénomène de volatilisation des oxydes et d'appliquer une force de cisaillement sur la couche d'oxydes. Les températures atteintes sur la face impactée par la flamme sont supérieures à 2000°C avec une distance torche-échantillon de 30mm. Une mesure de température en face arrière permet d'évaluer le gradient thermique au sein du composite. La capacité des matériaux à jouer le rôle de barrière thermique est ainsi mise en évidence. Le caractère de barrière de diffusion aux espèces oxydantes et corrosives est évalué par l'observation en section des couches d'oxydes formées en surface des composites testés et la mesure des épaisseurs consommées de matériau sain. Ces deux propriétés doivent être apportées par la matrice UHTC pour améliorer la protection des C_f/C .

Dans ce chapitre, les comportements en oxydation/corrosion de nouvelles compositions de matrice dans le système (B;C;Si;Zr) (Tableau 50), se voulant plus réfractaires que les matrices $\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{Si}$, sont évaluées. Tous les échantillons de ce chapitre sont testés avec les conditions de mélange gazeux, d'inclinaison et de distance torche-échantillon citées dans le paragraphe précédent (ces conditions sont également exposées au Chapitre II – paragraphe VI.3). Les différences de compositions entre les échantillons testés permettent d'évaluer l'influence de la proportion des phases ZrB_2 , ZrC ou SiC dans la matrice. L'influence du rapport entre ZrC et SiC dans la matrice peut par exemple être mise en évidence grâce à la comparaison des combinaisons 1 et 2, puisque la proportion de ZrB_2 est équivalente. De la même manière, l'influence du rapport entre ZrB_2 et SiC (composés principaux visés pour ces travaux de thèse) pourra être évaluée à partir des combinaisons 6*, 3** et 4**, puisque la proportion de ZrC reste équivalente.

Dans une première partie, des essais d'oxydation/corrosion sont réalisés pendant 260 et 360s. Les résultats de ces essais permettent d'évaluer les vitesses de dégradation des matériaux. Dans une seconde partie, des essais de 2 cycles successifs de 260s sont réalisés. La couche d'oxydes formée est alors conservée ou ôtée manuellement au cours du refroidissement entre les 2 cycles. Ainsi, la capacité d'autoprotection des matériaux dans le cas d'un endommagement prématuré (fissure, découpe...) et la possible réutilisation des matériaux sont évaluées. Des hypothèses sur la propagation de l'oxydation et la capacité de protection des matériaux sont finalement proposées.

Tableau 50 : Composition chimique des matrices des composites C_f/C -ZrB₂-ZrC-SiC testés sous torche oxyacétylénique dans le cas d'un comblement par APS de 45%vol. (compositions calculées).

Echantillons C_f/C -UHTC			Composition de la matrice en %vol.		
N° combinaison	Composés introduits par APS	Phase métallique introduite par RMI	ZrB ₂	SiC	ZrC
1	100%vol. ZrB ₂	ZrSi ₂	32	42	26
2	100%vol. ZrB ₂	Zr _{0,912} Si _{0,088}	34	5	61
6*	75%vol. ZrB ₂ + 25%vol. SiB ₆	Zr _{0,912} Si _{0,088}	38	8	54
3**	50%vol. ZrB ₂ + 35%vol. SiB ₆ + 15%vol. Si	Zr _{0,912} Si _{0,088}	34	14	52
4**	50%vol. ZrB ₂ + 25%vol. SiB ₆ + 25%vol. Si	Zr _{0,912} Si _{0,088}	28	16	56
5**	50%vol. ZrB ₂ + 50%vol. SiB ₆	Zr _{0,912} Si _{0,088}	43	11	46

II. Tests sous haut flux à durée variable

L'établissement d'un front d'oxydation a été mis en évidence sur les composites de type C_f/C -ZrB₂-SiC-Si élaborés par APS et RMI. Le développement de plusieurs couches d'oxydes constituées de SiO₂ et ZrO₂ a été observé en surface. Ces couches d'oxydes permettent de limiter la propagation de l'oxydation. Ces mêmes oxydes seront toujours formés avec les nouvelles compositions de matrice pour les composites C_f/C -UHTC, puisque les phases principales sont ZrB₂, SiC et ZrC. Les essais d'oxydation/corrosion sous torche oxyacétylénique permettent d'estimer l'efficacité de la protection apportée au composite C_f/C pour différents temps d'exposition (260s ou 360s) dans les conditions citées en introduction (paragraphe I). En se basant sur les caractérisations morphologiques et structurales réalisées de la surface jusqu'au cœur des échantillons, des hypothèses sur le développement des couches d'oxydes en cours d'essai sont proposées. L'adhérence de la couche d'oxydes à l'interface oxydes/matériau sain pendant les essais et après refroidissement est discutée. Les mesures de température en face avant et arrière en cours d'essai aident également à évaluer le caractère protecteur des couches d'oxydes formées sur le matériau.

Pour rappel, les échantillons testés dans ce chapitre présentent des microstructures similaires (Chapitre IV – paragraphe III.3), seules les proportions des composés varient. Il s'agit de juger si la synergie créée par les différentes phases entraîne une amélioration de la protection. Un exemple représentatif des microstructures est présenté sur la Figure 120 : les grains de ZrB₂ introduits par APS sont regroupés au centre de la porosité initiale et une couche plus ou moins continue de SiC est présente en surface du PyC. Une phase composée par ZrC et ZrB₂ constitue la liaison entre le PyC et la matrice.

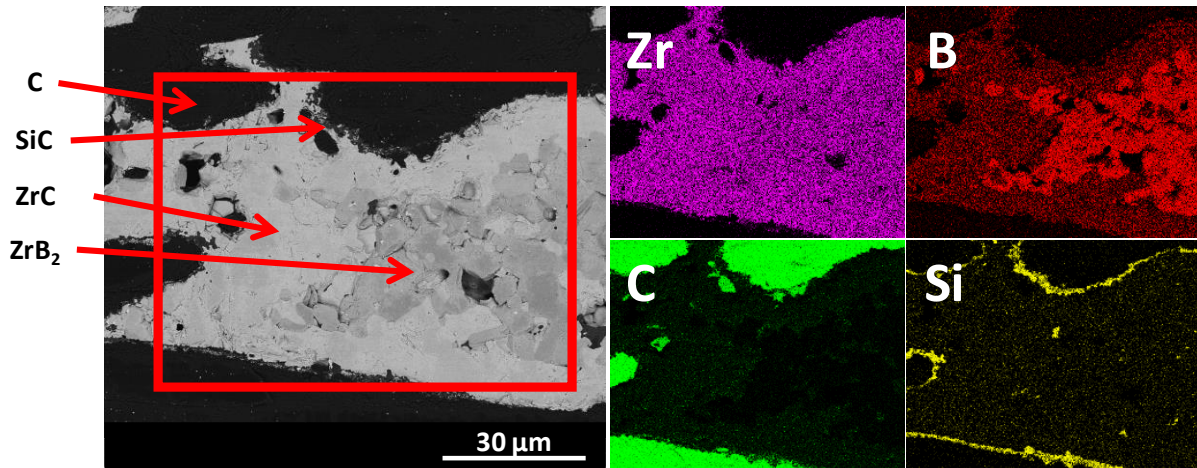


Figure 120 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés en section d'un composite C_f/C imprégné par APS d'un mélange 75%vol. ZrB_2 + 25%vol. SiB_6 (taux de comblement 32%vol.) et après RMI de $\text{Zr}_{0,912}\text{Si}_{0,088}$ et les cartographies EDX associées aux éléments B, C, Si et Zr

II.1. Comportement en température des matériaux

Lors des tests sous torche oxyacétylénique, la température est mesurée en face avant par l'intermédiaire d'une caméra thermique (dont l'émissivité est fixée à 0,75 par rapport aux compositions riches en ZrC et ZrB_2 [BANSAL, 2005 ; SCATTEIA, 2008]), et de manière ponctuelle par l'intermédiaire d'un pyromètre bichromatique. La mesure de température est également réalisée en face arrière pour chacune des compositions de matrice testées (mesure avec un pyromètre bichromatique). Ces mesures permettent de suivre les variations de température en cours d'essai, notamment liées aux évolutions de compositions par oxydation/corrosion en surface des matériaux.

II.1.a. Comportement général en cours d'essai

- **Température maximale atteinte en face avant :**

La moyenne des températures maximales atteintes en face avant à la fin des essais est de l'ordre de 2400°C pour les essais de 260s et de 2500°C pour les essais de 360s (Tableau 51).

Tableau 51 : Température maximale mesurée par caméra thermique (avec $\epsilon=0,75$) pendant les essais sous torche oxyacétylénique de 260s et 360s pour chaque composite C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC . #moyenne sur 2 campagnes d'essais. ##une seule mesure a été réalisée.

N° combinaison	Température maximale en $^\circ\text{C}$	
	Durée de 260s	Durée de 360s
1	2402 ± 184 #	2519 ± 3 ##
2	2419 ± 272 #	2401 ± 4 ##
6*	2344 ± 306 #	2574 ± 2 ##
3**	2347 ± 25	-
4**	2364 ± 12	-
5**	2393 ± 6	-

La température maximale ne semble pas être reliée aux différences de conductivité thermique correspondant aux différences de composition chimique des matrices. Aucune tendance ou loi n'est suivie lorsque les températures maximales sont tracées par exemple en fonction de la quantité de SiC, de phases UHTC ($\text{ZrC}+\text{ZrB}_2$) ou de carbone et de PyC présents dans le composite.

Les écarts types calculés pour les combinaisons 1, 2 et 6* sont importants, sachant que les enregistrements de température pour ces compositions sont issus de plusieurs campagnes d'essais. Ces écarts sont à relier à l'état de surface des matériaux en début de test. Une couche de carbure est formée lors du procédé de RMI. Cette couche est inhérente au procédé durant lequel le métal est apporté en large excès au contact des échantillons. Ainsi, les variations importantes de la température maximale entre les essais de reproductibilité peuvent être expliquées par la consommation de cette couche en cours d'essai. Par ailleurs, le positionnement des appareils de mesure peut être remis en cause et peut potentiellement induire des erreurs de mesures. L'état des matériaux avant et après les essais est détaillé en termes de compositions chimiques dans la partie suivante (II.2).

L'observation de la température en fonction du temps montre une augmentation continue et progressive de la température sous flux incident constant (Figure 121). Il faut tenir compte des modifications de composition en surface, mais également de la consommation progressive du matériau qui peut entraîner une diminution de l'épaisseur de l'échantillon et une modification de la topographie de surface. Toutes ces modifications au sein de la zone de mesure de la température peuvent être sources d'erreur pour la mesure.

La superposition des courbes pour les essais de 260s et 360s montrent une bonne reproductibilité des conditions d'essai pour chaque type d'échantillon (résultats issus d'une même campagne d'essais).

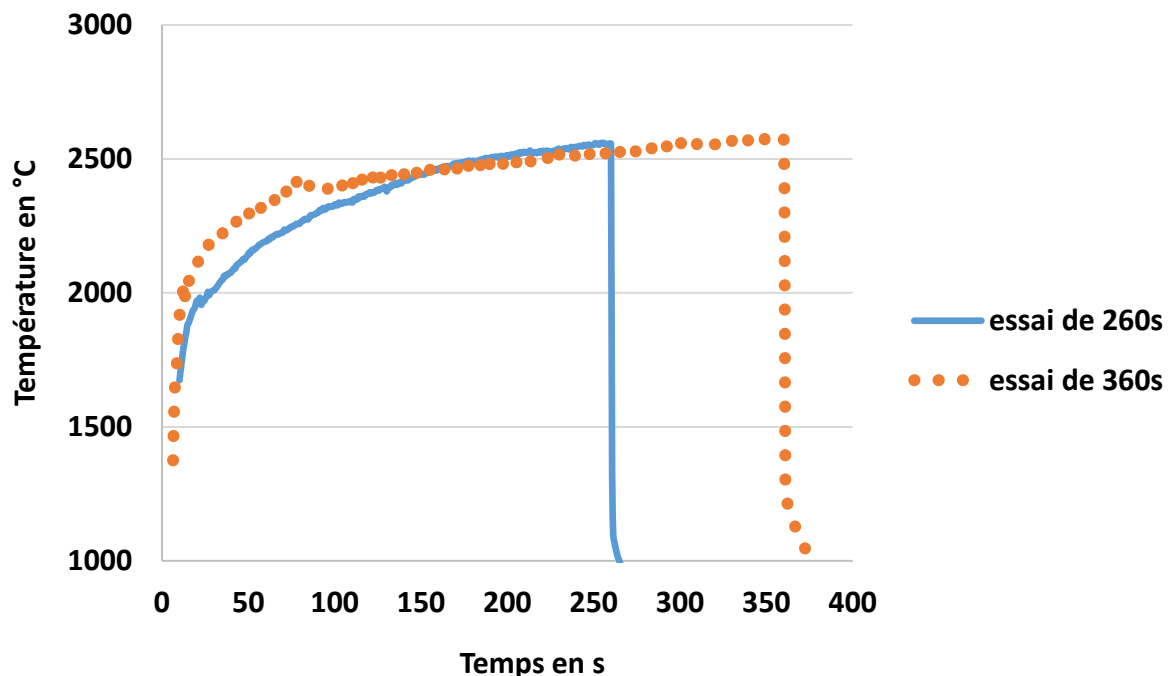


Figure 121 : Enregistrements de la température par caméra thermique ($\epsilon=0,75$) pour des composites C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC de la combinaison 6* pendant des essais de 260s et 360s sous torche oxyacétylénique.

- **Position de l'impact de la torche sur la surface testée :**

L'influence du positionnement de la torche a également été évaluée sur des essais de 260s (Figure 122). Que l'impact de la torche soit positionné au centre (essais 2 et 3), ou excentré proche d'un angle de l'échantillon (essai 1), les courbes de températures en fonction du temps pour une même composition (composition 3**, voir Figure 122) se superposent. La position de la torche sur l'échantillon n'a donc pas d'influence sur l'évolution de la température maximale et n'induit pas de variations notables lors de l'échauffement des échantillons (dimensions constantes : $20 \times 20 \times 5 \text{mm}^3$).

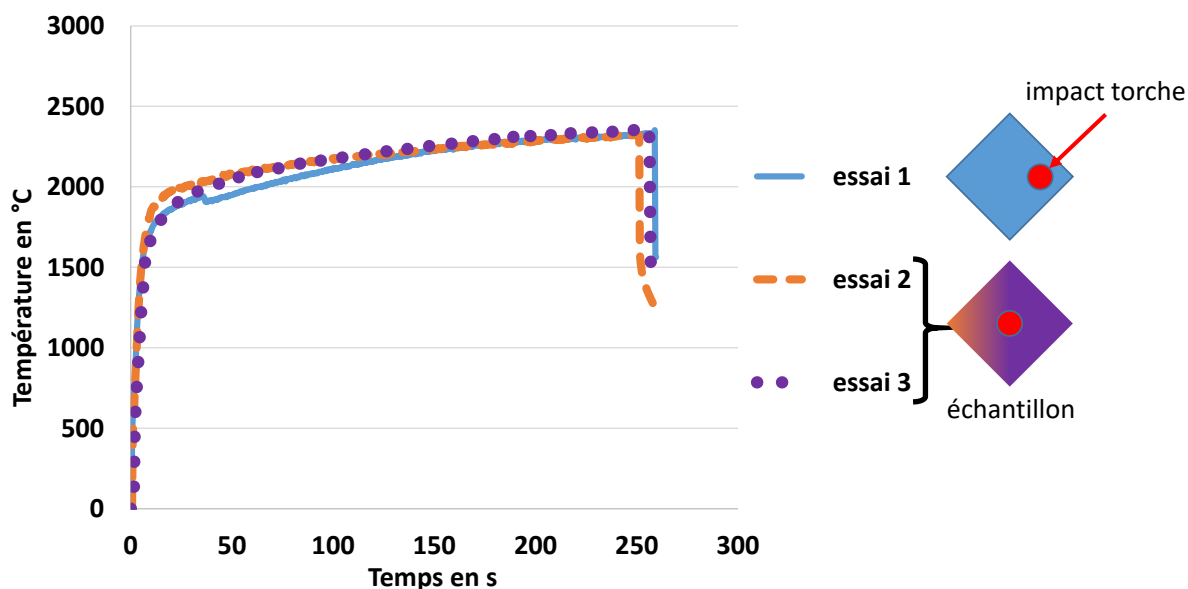


Figure 122 : Enregistrements de la température par caméra thermique ($\epsilon=0,75$) pour des composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 3** pendant des essais sous torche oxyacétylénique de 260s.

- **Montée en température :**

Lors des essais, le temps de montée en température est similaire pour toutes les compositions de matrice testées. Une température supérieure à 2000°C est atteinte en moyenne après 65s d'exposition au flux (Tableau 52). Ainsi, lors d'un essai de 260s, la durée de maintien au-dessus de 2000°C est légèrement inférieure à 200s (le temps d'utilisation minimal requis pour l'application étant d'environ 180s au total).

Tableau 52 : Temps de montée en température entre les enregistrements du pyromètre bichromatique et de la caméra thermique ($\epsilon=0,75$) pour une même campagne d'essai sous torche oxyacétylénique sur des composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$.

N° combinaison	Temps moyen de montée en température pour $T > 2000^\circ\text{C}$ en s	Temps de montée en température en s Pyromètre bichromatique	Temps de montée en température en s Caméra thermique
1	$44,5 \pm 49$	$5,4 \pm 3$	$83,7 \pm 53$
2	$64,5 \pm 35$	$43,1 \pm 3$	$85,9 \pm 41$
6*	$92,6 \pm 115$	$27,3 \pm 20$	$157,9 \pm 30$
3**	$55,6 \pm 60$	$9,8 \pm 5$	$101,4 \pm 55$
4**	$51,3 \pm 43$	$9,3 \pm 5$	$93,3 \pm 28$
5**	$76,8 \pm 77$	$13,5 \pm 13$	$140,2 \pm 11$

- **Variation de l'émissivité à la surface des échantillons :**

Une différence importante est notable entre les valeurs de températures extraites des enregistrements de la caméra thermique et du pyromètre bichromatique. En effet, les enregistrements présentent un décalage en température au cours du temps (Figure 123).

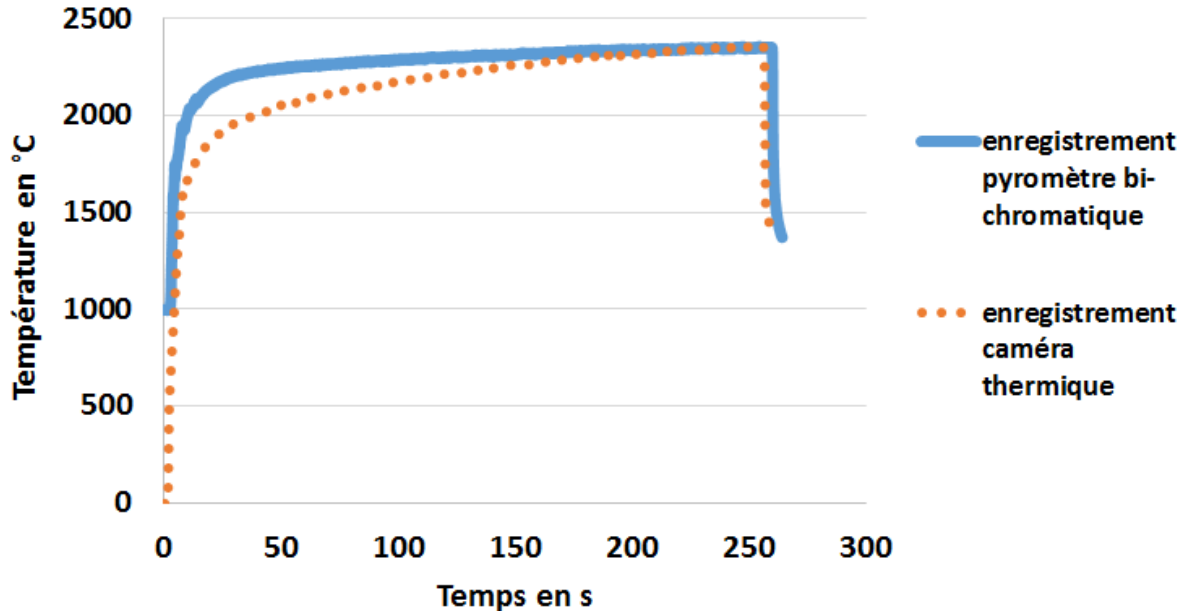


Figure 123 : Enregistrements simultanés de la température en face avant par caméra thermique et pyromètre bichromatique pour un composite C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC de la combinaison 3** durant un essai sous torche de 260s.

La mesure donnée par le pyromètre bichromatique s'appuie sur des valeurs d'émissivité ϵ_1 et ϵ_2 identiques dans les 2 gammes de longueurs d'ondes de mesure. La caméra thermique considère une seule émissivité, fixée à 0,75 pour les essais d'après les valeurs d'émissivité issues de la littérature pour une composition chimique de type ZrB₂+SiC [BANSAL, 2005 ; SCATTEIA, 2008]. La caméra thermique ne tient pas compte des variations d'émissivité en cours d'essai, tandis que les mesures réalisées avec le pyromètre permettent de prendre en compte ces possibles variations, amenant certainement à une mesure de température plus fiable.

Les variations de compositions chimiques de la surface testées, associées à la dégradation progressive des échantillons (rugosité, épaisseur...), entraînent ces évolutions d'émissivité. Après environ 175s, les échantillons semblent atteindre un état d'équilibre. Les courbes de températures mesurées par les 2 moyens se superposent.

La loi de Stefan-Boltzmann (Équation 60) permet de calculer l'émissivité totale d'un matériau.

$$\epsilon = \frac{M}{\sigma T^4} \quad \text{Équation 60}$$

Où M est l'émittance énergétique spectrale en W.m⁻², σ est la constante de Stefan-Boltzmann en W.m⁻².K⁻⁴, T est la température en K et ϵ est l'émissivité ($1 \geq \epsilon \geq 0$).

En considérant, une puissance rayonnée constante (également définie comme l'émittance énergétique spectrale) reçue par les 2 moyens de mesure, l'émissivité du pyromètre bichromatique est calculée à partir de la valeur de température et de l'émissivité fixée pour la caméra thermique (Équation 61).

$$\varepsilon_{pyromètre} = \frac{\varepsilon_{cam\ th} T_{cam\ th}^4}{T_{pyromètre}^4} \quad \text{Équation 61}$$

Où $\varepsilon_{pyromètre}$ et $\varepsilon_{cam\ th}$ sont respectivement les émissivités du pyromètre et de la caméra thermique, $T_{pyromètre}$ et $T_{cam\ th}$ sont respectivement les températures du pyromètre et de la caméra thermique en K.

En considérant les données de la Figure 123, le calcul de l'émissivité du pyromètre montre une augmentation de l'émissivité d'environ 0,52 à 0,75 (Tableau 53). Dans la littérature, l'émissivité de matériaux ZrB₂+20%vol.SiC à l'état non oxydé a été évaluée à environ 0,56 [BANSAL, 2005] et une valeur d'environ 0,7 correspondrait à un état oxydé (présence majoritaire de ZrO₂) [SCATTEIA, 2008]. Les valeurs calculées issues des essais sous torche sont proches des données de la littérature. Les caractérisations structurales et morphologiques permettront de se rendre compte des modifications de surface subies par les matériaux en cours d'essai (voir partie II.2, plus loin dans ce chapitre).

Tableau 53 : Émissivité du pyromètre bichromatique calculée à partir des enregistrements de la Figure 123 correspondant à un composite C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC de la combinaison 3** durant un essai sous torche oxyacétylénique de 260s.

Temps de l'essai en s	Emissivité calculée
40	0,52
80	0,60
150	0,69
200	0,72
250	0,75

II.1.b. Gradient de température et propriété de barrière thermique

Les enregistrements simultanés de la température en face avant et arrière montrent l'établissement d'un important gradient de température à travers les 5mm d'épaisseur initiale des échantillons. En effet, la température en face avant atteint des valeurs supérieures à 2000°C pour l'ensemble des échantillons, tandis que celle en face arrière atteint une valeur moyenne d'environ 1450°C (minimum de 1340°C et maximum 1580°C, valeurs mesurées avec le pyromètre bichromatique).

Tableau 54 : Valeurs de la température maximale atteinte en face arrière en cours d'essai sous torche oxyacétylénique pour des composites C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC des combinaisons 1, 2 et 6*.

N° combinaison	Température en face arrière en °C
1	1455 ± 35
2	1463 ± 118
6*	1439 ± 16

Les enregistrements en face avant et arrière réalisés avec le pyromètre bichromatique indiquent une augmentation progressive de ces 2 températures tout au long des essais (Figure 124). Un gradient de température s'établit dès le début de l'exposition à la torche et peut atteindre, dans ce cas, environ 800°C d'écart après 200s de test.

Pour l'ensemble des échantillons, la différence de température est toujours supérieure à 550°C . La diffusion de la chaleur au sein des échantillons se fait progressivement. En effet, un temps de mise à l'équilibre est nécessaire dans les 30 à 60 premières secondes des essais, avant d'atteindre un écart constant entre face avant et face arrière. Cet important gradient thermique indique une accumulation de chaleur en face avant avec un transfert fortement limité à travers l'échantillon. Ces observations sont typiques de l'effet de barrière thermique pouvant être créé par une couche d'oxydes réfractaires formée en surface (effet accru pour un matériau poreux). L'influence de la composition de la matrice n'apparaît pas significative sur les échantillons testés.

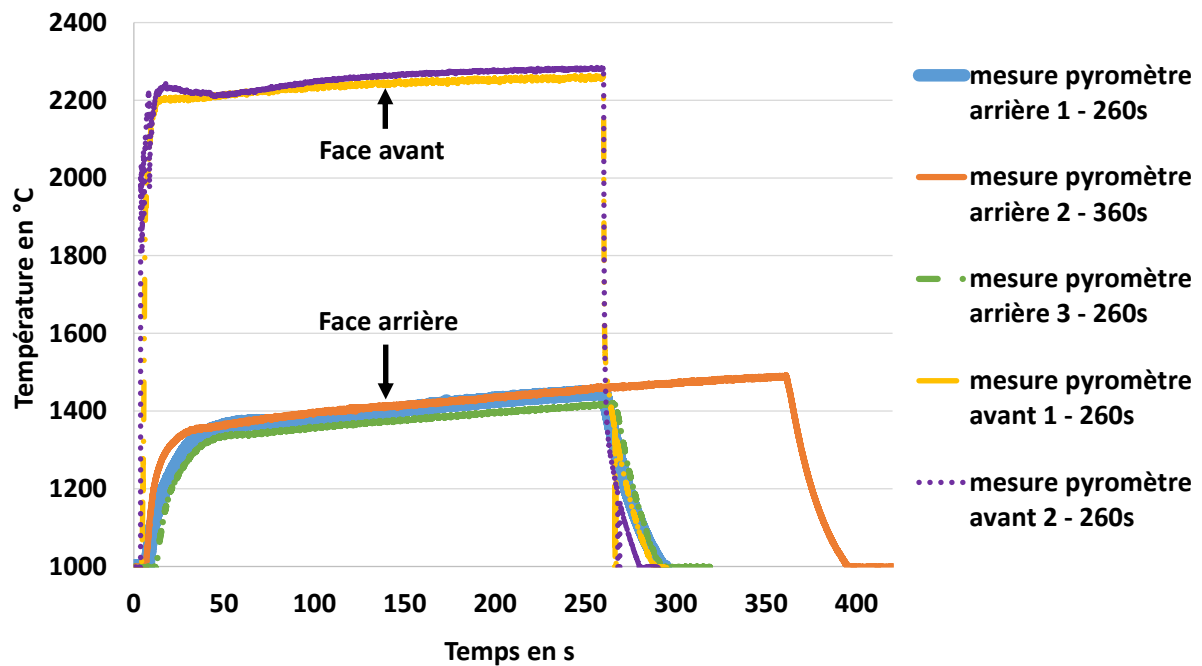


Figure 124 : Enregistrements en face avant et arrière par le pyromètre bichromatique pour des essais de 260s et 360s (la température en face avant pour les essais des 360s n'a pas été mesurée avec le pyromètre).

Conclusion intermédiaire :

Les paramètres d'essai sous torche utilisés ont permis d'atteindre des températures supérieures à 2000°C . Les températures maximales atteintes en face avant et arrière ne semblent pas dépendre de la composition de la matrice. Néanmoins, le caractère de barrière thermique des couches d'oxydes superficielles est mis en évidence par l'intermédiaire des mesures simultanées de température en face avant et arrière en cours d'essai. Un gradient thermique d'au moins 550°C est observé sur tous les échantillons, dont l'épaisseur initiale est d'environ 5mm.

La mesure de la température en face avant à l'aide d'une caméra thermique et d'un pyromètre bichromatique a permis de mettre en évidence les variations d'émissivités en cours d'essai. Les évolutions de compositions chimiques attendues et la dégradation progressive des matériaux entraînent ces variations. Les analyses structurales et morphologiques sont donc réalisées sur les matériaux afin d'expliquer le comportement des matériaux.

II.2. Évolution de la structure et de la microstructure des matériaux

Dans cette partie, les analyses structurales et morphologiques réalisées sur les composites après les essais d'oxydation/corrosion sous torche oxyacétylénique permettent de décrire les évolutions des matériaux qui sont à relier au comportement des matériaux en cours d'essai.

II.2.a. Comparaison de l'état de surface avant et après les essais

Après élaboration, la surface des échantillons est recouverte d'une couche principalement composée de phases carbures, notamment ZrC et SiC . Cette couche est inhérente au procédé de RMI durant lequel le métal s'infiltré à cœur du composite et s'étale également à la surface des échantillons. La diffusion du carbone vers la surface permet alors la transformation totale du métal en carbure(s).

Les photographies de la surface des échantillons avant essai sous torche oxyacétylénique montrent la présence de cette couche superficielle d'aspect plus ou moins rugueux (Figure 125). La surface impactée par la flamme n'est pas plane et peut induire des turbulences dans le flux gazeux balayant la surface. Dans la quasi-totalité des cas, la couche d'oxydes formée lors des essais se décolle au refroidissement lorsque la couche de carbures est présente en surface. Lorsque cette couche de carbures est absente ou très fine, tout ou partie de la couche oxydée peut être conservée.

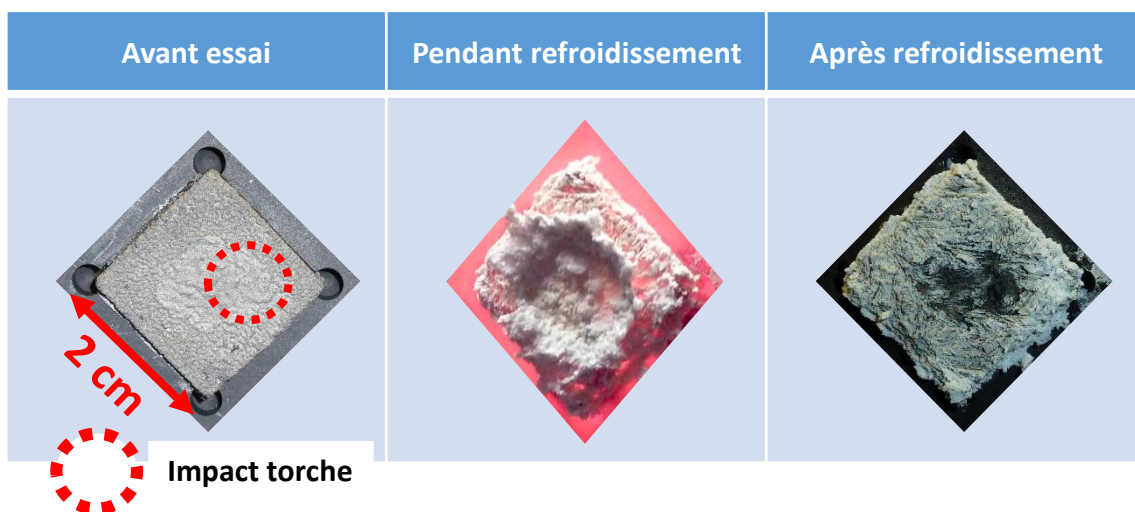


Figure 125 : Photographies de la surface d'un échantillon de la combinaison 6*, avant l'essai, pendant le refroidissement et après refroidissement à T_{amb} (test sous torche oxyacétylénique d'une durée totale de 360s).

Dans les paragraphes suivants, les résultats de la caractérisation structurale et morphologique des couches d'oxydes formées en surface pendant les essais permettent de comprendre comment les matériaux réagissent face à la sollicitation thermique et environnementale.

II.2.b. Caractérisations structurale et morphologique des couches d'oxydes

Seuls les échantillons ayant conservé une partie de leur couche d'oxydes ont été caractérisés. Des analyses par diffraction des rayons X sont réalisées en surface puis en section (une fois les échantillons enrobés, découpés et polis) en focalisant le faisceau de rayons X sur la zone d'impact de la flamme (T_{max}). Quelle que soit la combinaison testée ou la durée d'essai, les phases identifiées dans

la couche d'oxydes sont principalement ZrO_2 monoclinique, et de façon très minoritaire ZrO_2 sous forme quadratique. Au vu des températures atteintes en surface lors des essais sous torche, la zirconite devait être sous sa forme cubique. Malgré un refroidissement rapide, la phase majoritaire de la zirconite est la phase basse température, monoclinique, peu de phase quadratique subsiste. Sur les diffractogrammes, une zone pouvant s'apparenter à une phase peu cristallisée voire amorphe peut également être détectée. Cette phase est identifiée comme SiO_2 par analyse EDX (en section). Dans le cas des échantillons de la combinaison 1 (APS de ZrB_2 et RMI de ZrSi_2), une phase supplémentaire est identifiée au sein de la couche d'oxydes en surface par DRX et EDX, il s'agit de la phase SiC .

Des observations aux microscopes optique et électronique à balayage permettent de visualiser la morphologie des couches d'oxydes. Des macropores ($\varnothing > 500\mu\text{m}$) sont observés au sein de ces couches. Les clichés de la Figure 126 révèlent que le développement de ces macroporosités se fait préférentiellement au niveau des fils de fibres de carbone. Les observations à plus fort grandissement révèlent que la zirconite est poreuse. Cette porosité semble faciliter l'accès et le transport des espèces oxydantes et corrosives à travers la couche. Lors de la progression du front d'oxydation, le carbone s'oxyde de manière active en formant des oxydes gazeux (principalement CO et CO_2). Respectivement, cette porosité aide à limiter l'accumulation de ces gaz dans ou sous la couche d'oxydes et semble prévenir les risques d'éclatement de la couche.

La zirconite formée lors des essais garde un aspect granulaire, du fait de l'oxydation de particules de ZrB_2 à partir desquelles elle est principalement formée. Au sein des grains, la zirconite s'est développée sous forme colonnaire (Figure 127).

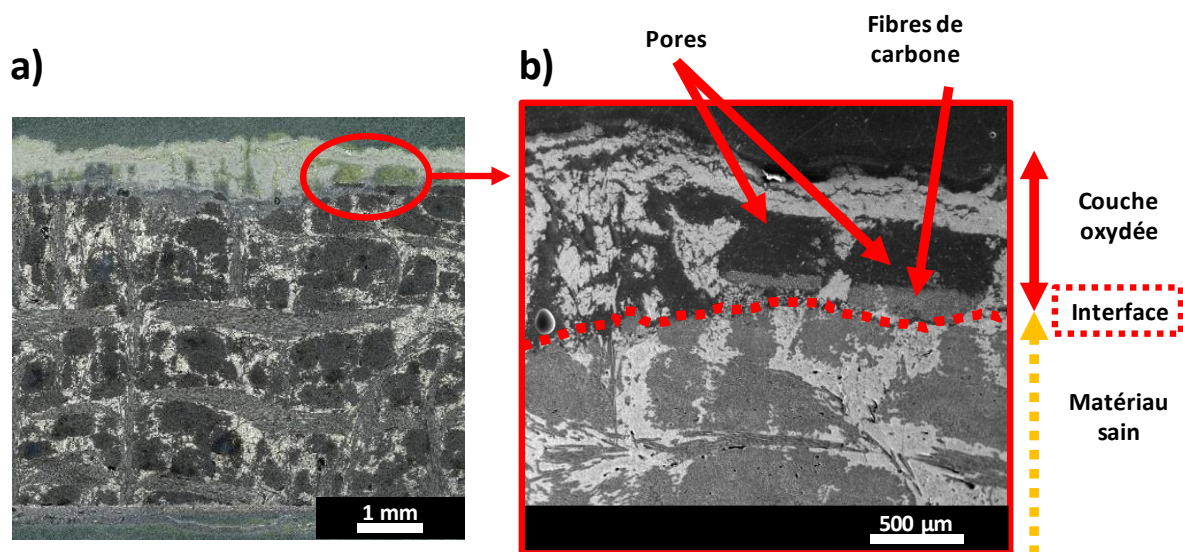


Figure 126 : Micrographies en section d'un composite C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC de la combinaison 2 au niveau de la zone d'impact de la torche : a) cliché MO sur toute l'épaisseur ; et b) cliché MEB en électrons secondaires de l'interface couche oxydée/matériau sain.

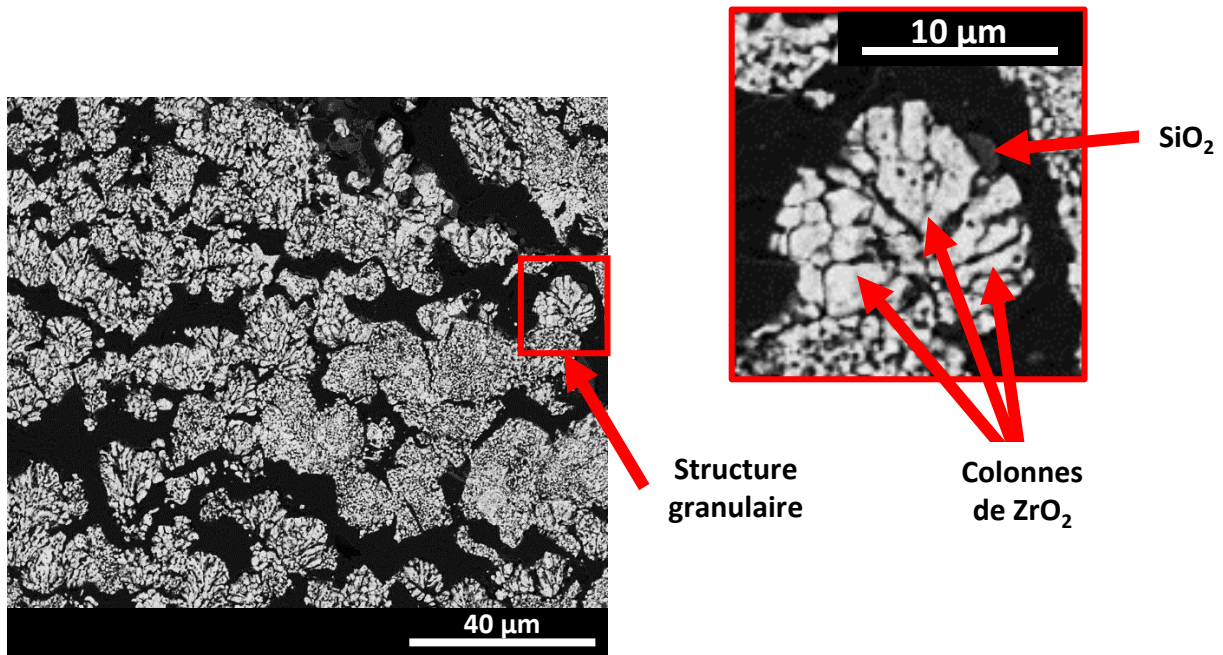


Figure 127 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la couche externe principalement constituée de zircon d'un échantillon de la combinaison 1 après essai sous torche.

La présence majoritaire d'eau dans la flamme provoque une volatilisation importante de la silice. Néanmoins, des traces de silice sont identifiées notamment entre les fines colonnes de ZrO_2 . La silice liquide doit s'écouler dans les espaces inter-colonnaires de la zircon. La surface de silice en contact avec les espèces oxydantes et corrosives est fortement réduite, et sa volatilisation semble donc limitée dans la couche externe poreuse de zircon. La quantité de SiO_2 dépend fortement de la proportion de SiC pouvant être oxydée, sachant que la vitesse de formation doit être supérieure à la vitesse de volatilisation de l'oxyde. Dans le cas des échantillons des combinaisons 2, 6*, 3**, 4** et 5** (avec $\text{SiC} < 20\% \text{vol.}$), la silice n'est pas observable en extrême surface, mais peut être ponctuellement localisée au sein des grains de ZrO_2 entre les colonnes. Cependant, pour les échantillons de la combinaison 1, une sous-couche constituée de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SiC}$ est observée. Ce cas sera abordé plus en détails dans la partie suivante.

De la silice peut être retrouvée en très faible proportion au niveau de l'interface oxydes/matériau sain. Il peut s'agir d'une transition entre l'oxydation active et passive du SiC , lorsque $\text{SiO}_{(g)}$ peut diffuser jusqu'à la surface et réagir à nouveau pour former $\text{SiO}_{2(s,l)}$. La silice peut donc être présente au niveau des bordures de fils non protégés par une couche d'oxydes solides et débouchant en surface. Le carbure de silicium est initialement présent à la surface du PyC après élaboration, et peut donc être oxydé à son emplacement initial. Ces fils peuvent être mis à nu pendant les essais ou le refroidissement lorsque la couche d'oxydes s'écaille. L'étalement de la silice sur les fibres de carbone peut alors permettre de les protéger en limitant l'accès des espèces oxydantes et corrosives vers le PyC et les fibres (Figure 128).

Dans le paragraphe suivant, l'analyse de la composition chimique de la couche d'oxydes et la répartition des composés permettra de déterminer l'influence de la composition chimique initiale sur l'adhérence de la couche d'oxydes pendant et après refroidissement.

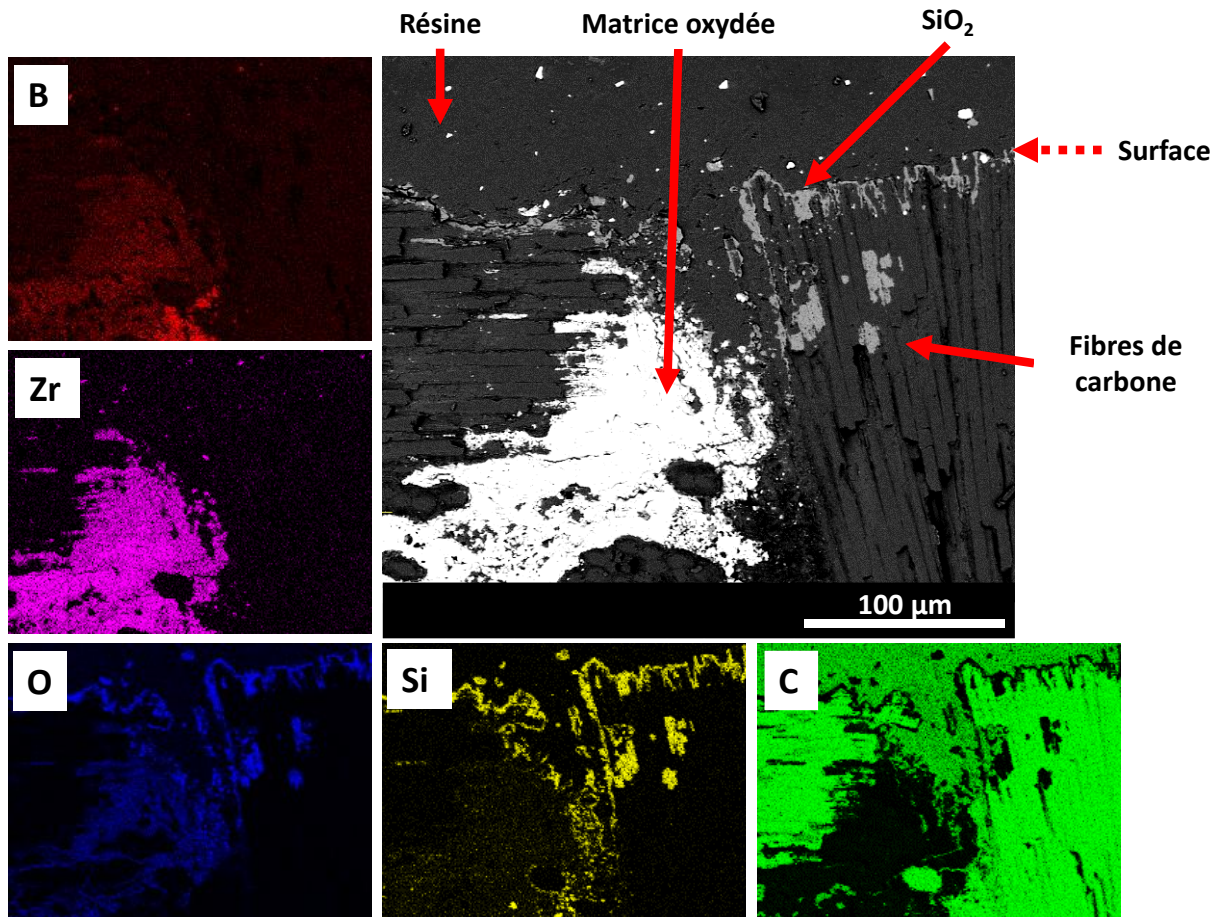


Figure 128 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés en section au niveau de la surface d'un composite C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC de la combinaison 6* et les cartographies EDX des éléments B, C, O, Si et Zr après un essai sous torche de 260s.

II.2.c. Influence de la composition initiale sur l'adhérence de la couche d'oxydes

Lorsque la couche de carbures n'induit pas le décollement de la couche d'oxydes, la couche oxydée est : (i) adhérente, ou (ii) écaillée au refroidissement. Le comportement semble dépendant de la proportion initiale de SiC , et notamment du rapport entre les quantités de SiO_2 et de ZrO_2 pouvant être formées.

- **Interface couche oxydée/matériau sous-jacent :**

Lorsque les couches oxydées sont au moins partiellement adhérentes après refroidissement, il est possible d'observer l'état de l'interface entre la couche d'oxydes et le composite sain. La limite se distingue par une discontinuité entre les phases présentes (exemple Figure 129). Le caractère poreux et peu dense de la couche oxydée accentue la discontinuité à l'interface (notamment pour les matériaux des combinaisons 2, 6*, 3**, 4** et 5**). Le contraste plus foncé de la résine d'enrobage permet de rendre compte de l'aspect poreux à l'interface. L'état de l'interface des matériaux de la combinaison 1 est abordé plus loin dans cette partie. Le front d'oxydation n'est pas totalement rectiligne, il semble dépendre principalement de l'architecture fibreuse. Cependant, les fluctuations du front d'oxydation ne semblent pas indiquer de chemins d'oxydation préférentiels ou de piqûration.

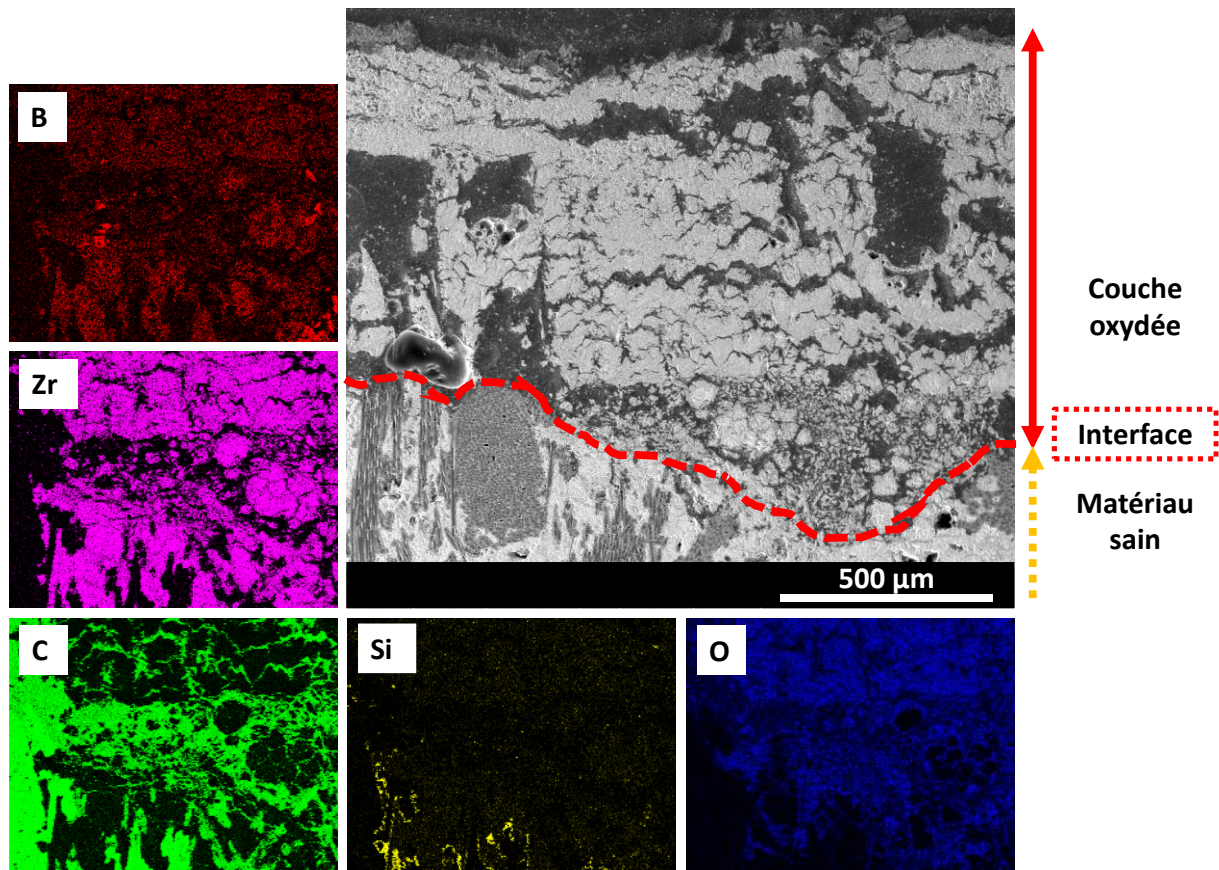


Figure 129 : Micrographie MEB en électrons secondaires et cartographies élémentaires par EDX des éléments B, C, O, Si, Zr ; au niveau de l'interface couche oxydée-matériau non-oxydé après un essai sous torche oxyacétylénique.

Sur les échantillons dépourvus de couche oxydée après refroidissement, l'interface est endommagée par l'écaillage de la couche (Figure 130). Des traces d'oxydes peuvent être détectées jusqu'à environ 200μm sous la surface du fait de l'ouverture de fissures ou de porosités dans le matériau sous-jacent, permettant aux espèces oxydantes et corrosives de pénétrer dans le matériau en cours de refroidissement. Sur le cliché de la Figure 130, des fissures sont visibles dans la matrice. Certaines traversent la bordure des torons de fibres et débouchent à la surface.

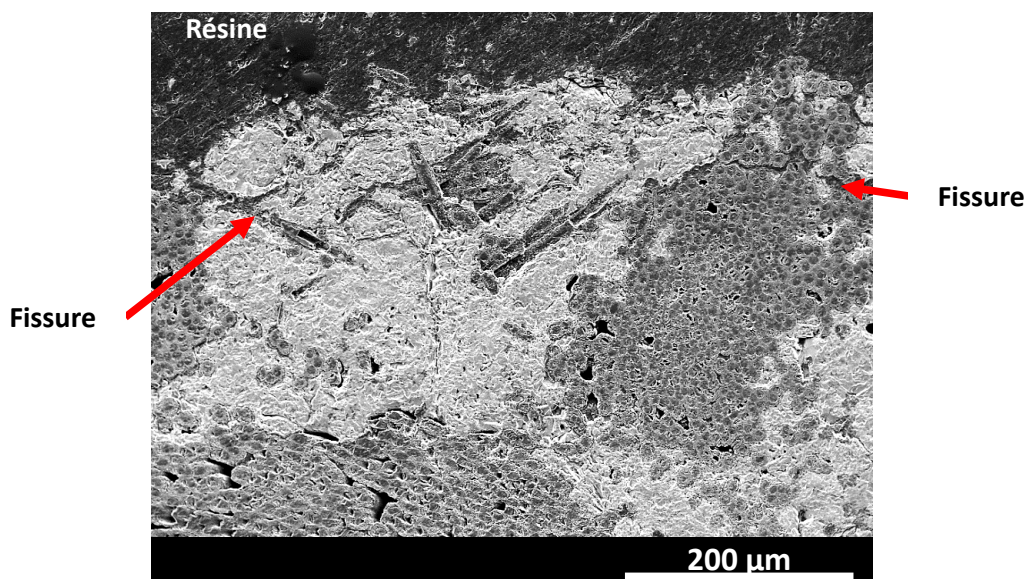
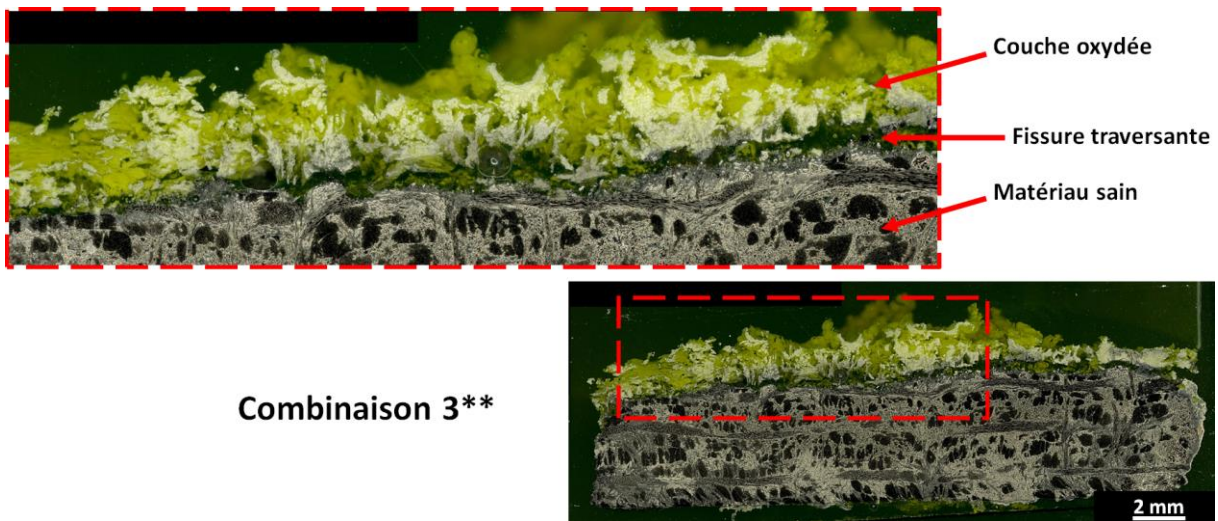


Figure 130 : Cliché MEB en électrons secondaires au niveau de la surface mise à nue par l'écaillage de la couche d'oxydes après une exposition sous torche de 260s sur un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 2.

Dans les paragraphes suivants, des hypothèses sont proposées quant à l'adhérence de la couche oxydée après refroidissement en s'appuyant sur les différences de comportement en fonction de la proportion initiale de SiC dans la matrice.

- **Couche d'oxydes écaillée : cas des compositions de matrice pauvres en SiC (<20%vol.)**

Les échantillons des combinaisons 2, 6*, 3**, 4** et 5** présentent une couche d'oxydes qui s'écaille à partir des bords avant de se détacher partiellement ou totalement (Figure 125, paragraphe II.2.a). Les observations en section de différents échantillons montrent la présence d'une fissure entre la couche d'oxydes et le matériau sous-jacent (Figure 131). La fissure traverse l'échantillon de part en part et crée ainsi une discontinuité entre la couche oxydée et le matériau sain.



Combinaison 3**

Figure 131 : Clichés MO de la section d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 3** après une exposition sous torche oxyacétylénique de 260s.

Dans le cas des échantillons des combinaisons 3**, 4** et 5**, cette fissuration est discontinue le long de l'interface. Des ponts d'oxydes fixent localement la couche d'oxydes au composite sain lorsque la proportion initiale de SiC croît dans la matrice. Respectivement, la quantité croissante de SiO_2 pouvant être formée permet de limiter l'écaillage de la couche d'oxydes (celle-ci reste facilement détachable lors de la manipulation des échantillons).

La zirconne a été identifiée par DRX et MEB-EDX comme la phase majoritaire au sein de la couche d'oxydes. Au cours du refroidissement, les matériaux subissent un choc thermique, supérieur à 1000°C en quelques secondes dès l'arrêt de l'alimentation en gaz de la torche. La zirconne est alors sujette à une transformation allotropique (de type martensitique) quasi instantanée aux alentours de 950°C passant de la phase quadratique à la phase monoclinique, et accompagnée d'une augmentation brutale de volume de l'ordre de 4,5% [MOULIN, 2008]. Par ailleurs, le coefficient d'expansion thermique de la zirconne passe d'environ 10 à $13 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ en phase cubique (partiellement à totalement stabilisée), à $7,5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ en phase monoclinique [MOULIN, 2008]. La couche d'oxydes se contracte beaucoup plus que le composite $\text{C}_f/\text{C-UHTC}$ (sachant que $\alpha_{\text{PYC}} \approx 2,5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1} < \alpha_{\text{Cf/C-UHTC}} < \alpha_{\text{ZrC}} \approx 7 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [TANG, 2017]). Malgré une variation importante du CET, la variation de volume induite lors du refroidissement est majoritairement attribuée à la transformation allotropique de la zirconne. Cette variation de volume provoque l'écaillage de la couche d'oxydes à l'interface avec le matériau sous-jacent par rupture des liaisons entre les oxydes et le composite sain. La fissuration est induite par la relaxation des contraintes et s'initie préférentiellement au niveau des surfaces libres (arêtes de

l'échantillon). La propagation du décollement à partir des bords conduit à une rupture le plus souvent totale des liaisons à l'interface oxydes/matériau sous-jacent.

En plus de l'effet d'arêtes, il faut également prendre en compte la présence de nombreux défauts, tels que des porosités, dans la couche d'oxydes et à l'interface oxydes/matériau sous-jacent qui facilitent la propagation des fissures [SANFELD, 1992] (Figure 132). Si trop peu de silice est formée, celle-ci se volatilise rapidement en cours d'essai et n'est pas suffisante pour combler la porosité créée dans la couche d'oxydes (volatilisation d'espèces oxydes comme B_2O_3 et consommation du carbone sous forme de CO et CO_2).

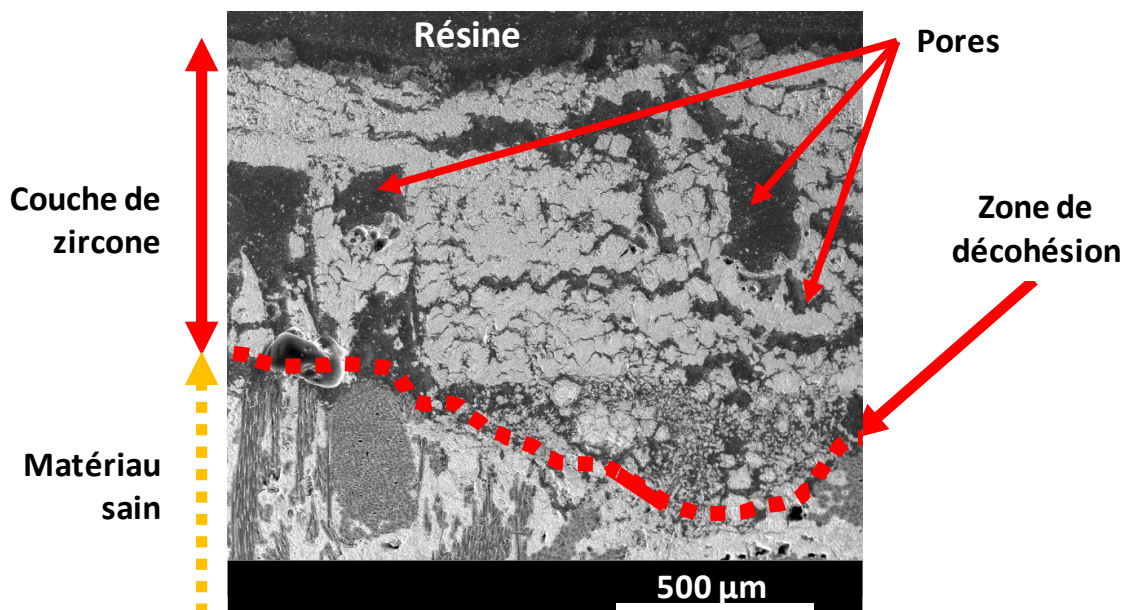


Figure 132 : Micrographie MEB en électrons secondaires en section à l'interface entre la couche de zircone et le matériau sain pour un composite C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC de la combinaison 1 après un essai sous torche oxyacétylénique de 360s.

Au contraire, les échantillons de la combinaison 1 présentent une proportion initiale en SiC supérieure à 35%vol. dans la matrice et ont conservé une couche d'oxydes adhérente après refroidissement. Les résultats de leur caractérisation sont présentés dans le paragraphe suivant.

- **Couche d'oxydes adhérente : cas des compositions de matrice riches en SiC (>35%vol.)**

Les échantillons densifiés par RMI de $ZrSi_2$ (combinaison 1) conservent une couche d'oxydes uniforme et suffisamment adhérente pour ne pas s'écailler au refroidissement. L'état de la surface après refroidissement montre un aspect similaire aux échantillons densifiés par RMI de silicium C_f/C - ZrB_2 - SiC - Si (Chapitre III – paragraphe IV.3.b). Une rugosité se développe en surface suivant l'alternance régulière entre les blocs de fibres et les blocs de matrice (Figure 133). Cette hétérogénéité en surface est reliée aux différents comportements en oxydation des composés de la matrice et des fibres de carbone proches de la surface. Dans les conditions de tests, le produit de l'oxydation de la matrice est principalement l'oxyde solide ZrO_2 , tandis que les fibres de carbone s'oxydent de manière active en formant des oxydes gazeux (CO et CO_2 notamment). La silice peut également être formée sous forme liquide mais se volatilise en SiO et également sous forme $SiOH$ sous haut flux gazeux en présence d'eau (conditions de volatilisation accélérée). Des porosités sont donc formées en lieu et place des fibres de carbone situées proches de la surface.

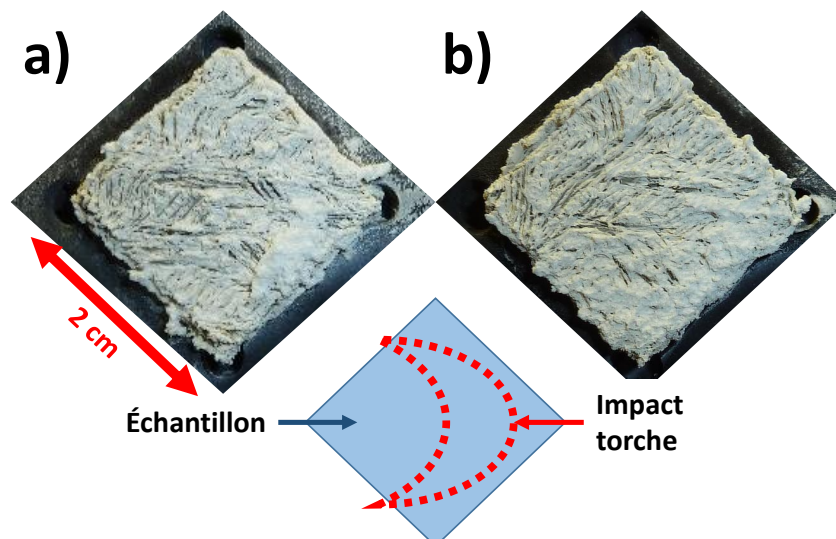


Figure 133 : Photographies de la surface de composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 1 après un essai sous torche oxyacétylénique pendant : a) 260s et b) 360s.

Les observations MO et MEB en section montrent la présence de plusieurs phases dans la couche d'oxydes (Figure 134). Aucune fissure traversante n'est observée à l'interface couche oxydée/matériau sous-jacent après refroidissement (pour des durées d'essai de 260 et 360s).

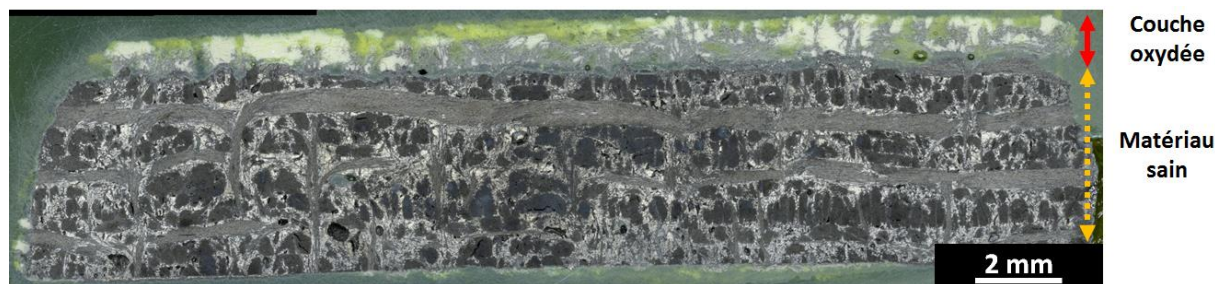


Figure 134 : Cliché MO de la section d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 1 après un essai de 260s sous torche oxyacétylénique.

La composition de la couche oxydée est complexe avec : (i) une couche externe formée par ZrO_2 , et (ii) une sous-couche contenant ZrO_2 et SiC partiellement oxydé en SiO_2 au-dessus du composite sain. Les cartographies élémentaires par EDX présentées Figure 135 permettent de distinguer le carbure de silicium. Une couche très fine de SiO_2 (inférieure à $2\mu\text{m}$) recouvre les grains de SiC . Les analyses DRX effectuées sur cette couche au niveau de la zone chaude confirment la présence de ZrO_2 (sous sa forme monoclinique) et de SiC (sous sa forme β). La présence de SiC partiellement oxydé au sein de ZrO_2 semble indiquer une diffusion ralentie des gaz oxydants et corrosifs à travers la couche d'oxydes, ou la présence d'une atmosphère gazeuse limitant localement l'oxydation active du SiC . La diminution de la température au sein de la couche par effet de barrière thermique apporté par la zirconne pourrait favoriser la stabilisation de SiC au sein de la couche $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SiC}$.

Les phases ZrB_2 et ZrC permettent la formation de ZrO_2 , mais également de B_2O_3 , CO et CO_2 . Ces derniers oxydes se volatilisent rapidement créant ainsi une porosité résiduelle dans la couche d'oxydes. La phase SiC étant abondante et répartie de manière homogène au sein de la matrice après RMI (avec $\text{SiC} > 35\%\text{vol.}$ pour la combinaison 1), son oxydation en $\text{SiO}_{2(l)}$ contribue à établir une continuité entre les différentes phases oxydes et non-oxydes par l'intermédiaire de pontages. La couche d'oxydes est localement dense. Le transport des espèces oxydantes de la couche oxydée jusqu'au matériau sain serait ainsi ralenti.

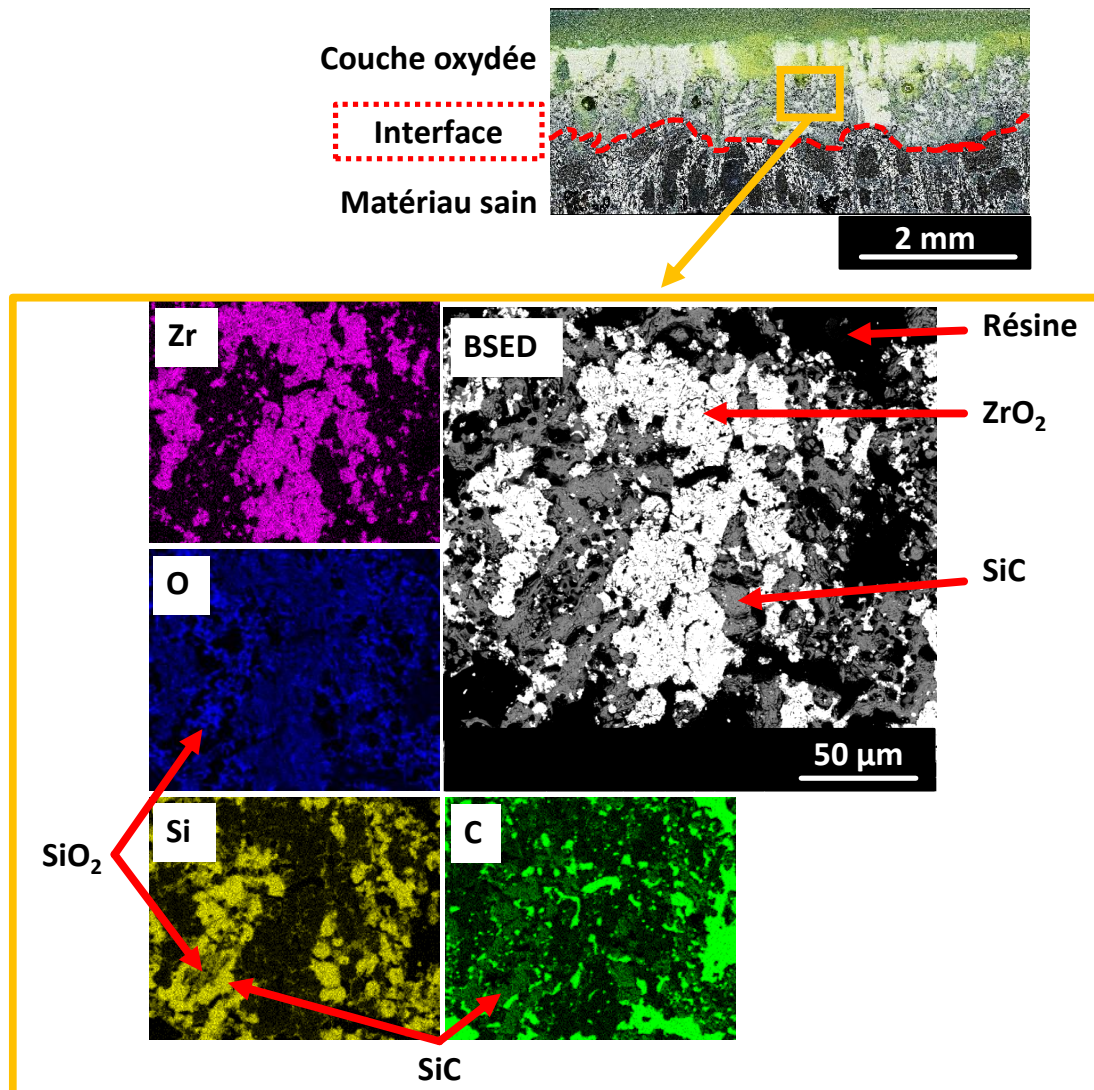


Figure 135 : Cliché MO de l'interface couche oxydée/matériau sain, zoom sur la sous-couche d'oxydes au MEB en électrons rétrodiffusés et les cartographies élémentaires par EDX associées aux éléments C, O, Si et Zr. Cas de la section d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 1 après un essai de 360s sous torche oxyacétylénique.

Conclusion intermédiaire :

La couche d'oxydes des composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ est majoritairement composée de zircone. Cette couche est globalement poreuse. Des macroporosités sont formées par oxydation des fibres de carbone, tandis que des microporosités sont créées dans la structure de la zircone formée principalement à partir de particules de ZrB_2 , où B_2O_3 est formé et rapidement volatilisé, et à partir de ZrC . La porosité a l'avantage de permettre aux oxydes gazeux formés de s'échapper facilement, évitant ainsi un éclatement prématuré, lié à l'accumulation sous pression de ces gaz dans la couche d'oxydes.

Aucune trace de silice n'est détectée en extrême surface et dans la couche d'oxyde externe (ZrO_2) dans le cas des échantillons contenant moins de 20%vol. de SiC dans la matrice (combinaisons 2, 6*, 3**, 4** et 5**). Les discontinuités à l'interface entre la couche oxydée et le composite sain deviennent des zones de fragilité préférentielles. Une fissuration est observée le long du front d'oxydation. Pendant le refroidissement, la différence de coefficient de dilatation thermique ainsi que les variations volumiques liées à la transformation allotropique de ZrO_2 (de la forme quadratique à monoclinique) contribuent au développement de fortes contraintes au niveau de l'interface et à la surface de façon étendue. La couche oxydée se décolle à partir des bords des échantillons jusqu'à s'écailler totalement.

Dans le cas des composites dont la proportion initiale en SiC est supérieure à 35%vol. dans la matrice (combinaison 1), la présence d'une sous-couche oxydée composée de ZrO_2 , SiC et SiO_2 favorise l'adhérence avec le composite par pontages et peut contribuer à l'accommodation des contraintes lors du refroidissement. L'écaillage de la couche oxydée est limité.

Afin de vérifier l'efficacité de la protection apportée par les matrices UHTC, des analyses morphologiques et structurales ont également été réalisées sous la couche oxydée, jusqu'à 1mm en profondeur.

II.2.d. État des matériaux sous-jacents

Les analyses DRX réalisées en section sous les couches d'oxydes et sous la zone impactée par la torche permettent d'identifier les mêmes phases que celles présentes initialement après RMI : ZrB_2 , ZrC (plus précisément $\text{ZrC}_{0,957}$ pour les combinaisons 1, 2 et 6* ; et $\text{ZrC}_{0,96}$ pour les combinaisons 3**, 4** et 5**), SiC et C. Des analyses élémentaires par EDX sous l'interface avec la couche oxydée, jusqu'à 1mm sous la couche oxydée, ne montrent pas d'évolution de composition chimique (Figure 136). Les microstructures sont également similaires à celles observées après élaboration des composites. Aucun changement morphologique n'est induit par les essais sous torche d'une durée de 260 ou 360s.

La protection apportée par les couches d'oxydes est donc efficace et permet de limiter la progression de l'oxydation sous la forme d'un front d'oxydation, au moins pendant des durées totales d'essai de 360s. Aucun chemin de dégradation préférentielle n'est révélé.

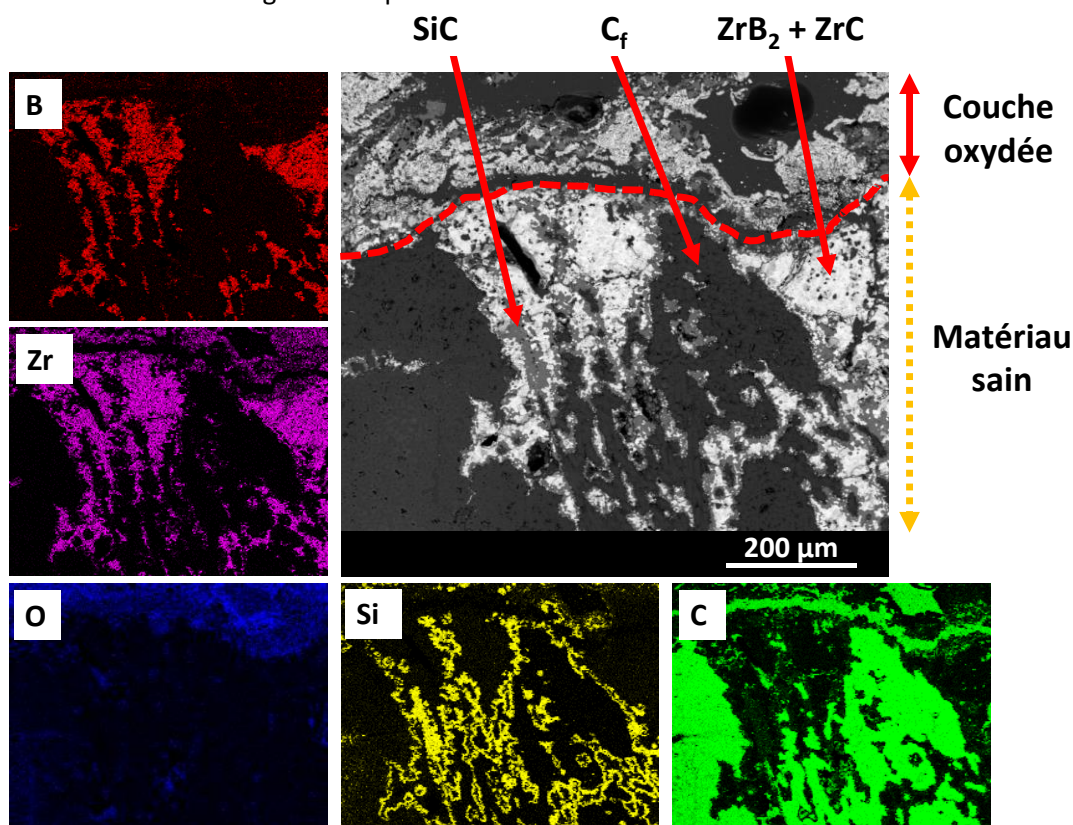


Figure 136 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés et les cartographies élémentaires par EDX des éléments B, C, O, Si et Zr, sous la couche oxydée en section d'un composite C_f/C - ZrB_2 - ZrC -SiC de la combinaison 1 après un essai sous torche oxyacétylénique de 360s.

Conclusion intermédiaire :

Les analyses élémentaires et les observations **(i)** de la couche d'oxydes, **(ii)** de l'interface couche oxydée/matériau sain et **(iii)** du matériau sous la couche oxydée ont permis de déterminer plusieurs causes possibles de l'écaillage et de l'adhérence des couches d'oxydes en cours de refroidissement. De plus, il est à noter que l'oxydation se propage sous la forme d'un front sous lequel les matériaux ne sont pas endommagés. La protection apportée par la matrice semble limiter la progression de l'oxydation/corrosion. Afin de quantifier l'efficacité de la protection en fonction du temps, la mesure des épaisseurs consommées et, le cas échéant, des épaisseurs d'oxydes sont réalisées.

II.3. Efficacité de la protection apportée par la matrice $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$

II.3.a. Épaisseurs consommées

Les épaisseurs des couches oxydées ne pouvant pas être mesurées sur la totalité des échantillons, l'épaisseur consommée de matériau est la seule valeur accessible systématiquement. Certaines mesures ne sont qu'indicatives compte tenu des décohésions et fissurations rendant les mesures difficiles. La mesure de l'épaisseur de matériau non oxydé restant est effectuée sur les sections polies par microscopie numérique au niveau de la zone d'impact de la torche (zone la plus chaude).

Avec l'augmentation de la durée d'essai (de 260 à 360s, Figure 137), l'évolution de l'épaisseur consommée apparaît relativement proportionnelle au temps. Les systèmes testés semblent posséder une résistance à l'oxydation accrue vis-à-vis d'un composite C_f/C (sans revêtement, ni matrice), sans afficher de consommation forte ou accélérée lors de la progression du front d'oxydation. La totalité des valeurs des épaisseurs consommées est regroupée dans le Tableau 55.

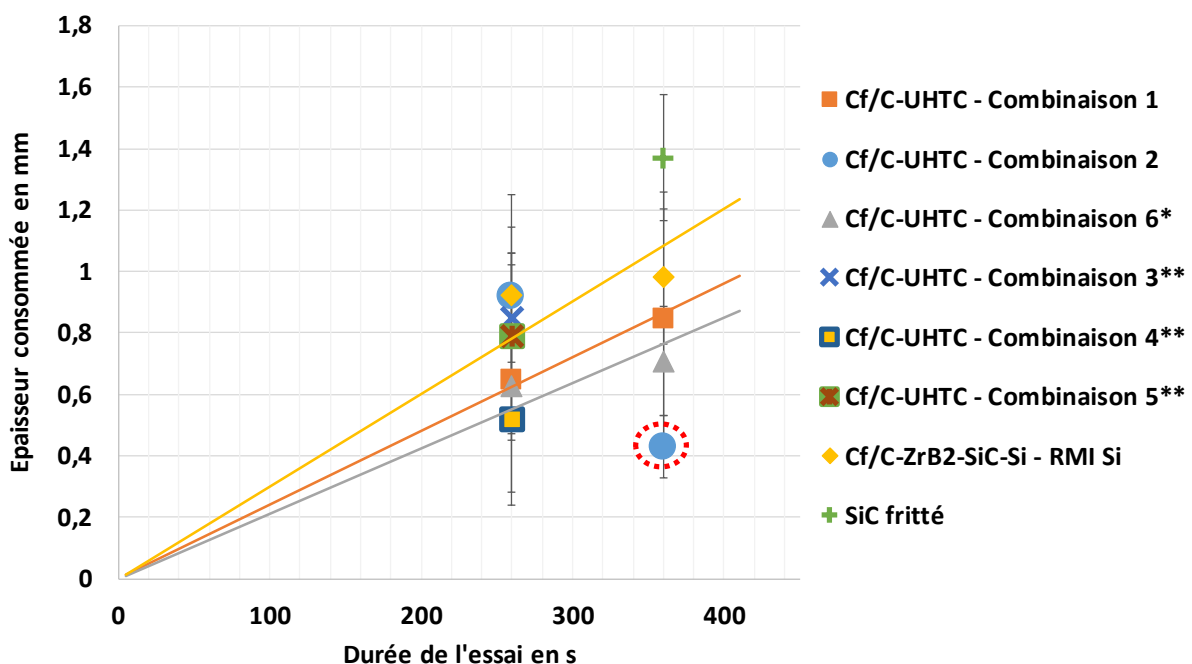


Figure 137 : Épaisseur consommée en fonction de la durée d'essai, pour les composites C_f/C - $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ des combinaisons 1, 2, 6*, 3**, 4** et 5** ; et des échantillons de référence : SiC fritté et C_f/C - $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ (la valeur entourée par des pointillés rouges est sous-estimée).

Tableau 55 : Valeurs des épaisseurs consommées pour les composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ des combinaisons 1, 2, 6*, 3**, 4** et 5** ; et les échantillons de référence : SiC fritté et $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$, après des essais de 260s et/ou 360s.

#la couche de carbure inhérente au procédé d'élaboration n'a pas été totalement consommée et ne permet pas d'extraire une valeur d'épaisseur consommée cohérente avec les autres résultats.

##cet essai sur SiC fritté a seulement atteint 1834°C , l'épaisseur consommée est donc sous-estimée.

N° combinaison	Proportion de SiC dans la matrice en %vol.	Epaisseur consommée en mm	
		Essai de 260s	Essai de 360s
1	42	$0,65 \pm 0,2$	$0,85 \pm 0,2$
2	5	$0,92 \pm 0,1$	$0,43 \pm 0,2$ #
6*	8	$0,63 \pm 0,2$	$0,71 \pm 0,4$
3**	14	$0,61 \pm 0,4$	-
4**	16	$0,52 \pm 0,1$	-
5**	11	$0,75 \pm 0,3$	-
Références			
SiC fritté	100	$0,11 \pm 0,1$ ##	$1,37 \pm 0,2$
$\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$	>>20	$0,92 \pm 0,2$	$0,99 \pm 0,3$

Certaines mesures peuvent être surestimées ou sous-estimées (exemple entouré par des pointillés rouges sur le graphique de la Figure 137). Les mesures effectuées peuvent être faussées du fait :

- du décollement de la couche oxydée endommageant l'interface au niveau du front d'oxydation : une partie du matériau sous-jacent a pu être décollé → mesure surestimée ;
- de la présence d'une couche de carbures en surface après élaboration qui n'a pas été totalement consommée : l'oxydation du composite sous-jacent peut alors être retardée grâce à cette couche qui semble agir comme un revêtement étanche (seal-coat) → mesure sous-estimée (exemple de la combinaison 2, Figure 138).

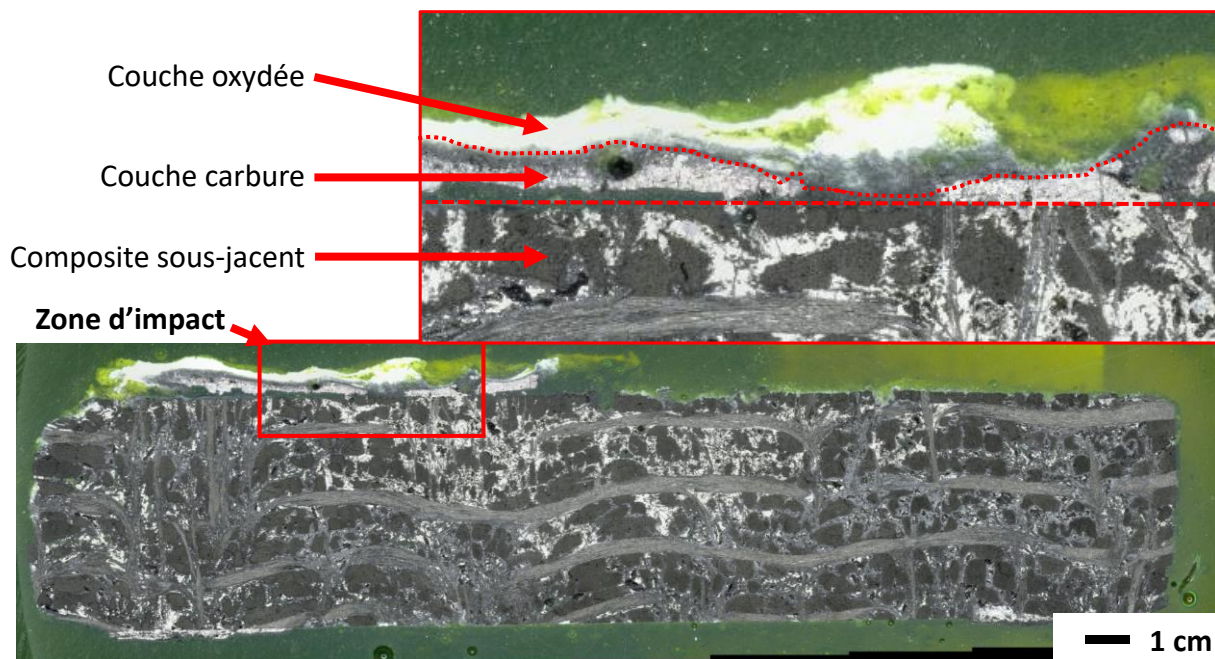


Figure 138 : Clichés MO de la section d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 2 après un essai sous torche oxyacétylénique pendant 360s, et un zoom sur la zone impactée par la flamme.

Des essais dans les mêmes conditions ont été réalisés sur des échantillons de SiC fritté, afin de comparer les échantillons élaborés au cours de la thèse aux matériaux de type $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ actuellement industrialisés. Pour les échantillons de SiC fritté, la température maximale atteinte au cours des essais reste inférieure à 2000°C . Les blocs de SiC utilisés ont une épaisseur initiale conséquente (environ 5mm), qui limite l'élévation de la température puisque la chaleur est rapidement dissipée (la conductivité thermique de SiC est de l'ordre de $125\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ [TANG, 2017]). Bien que pouvant être sous-estimée, la valeur d'épaisseur consommée pour 360s d'essai sur SiC fritté ($\approx 1,37 \pm 0,2\text{mm}$) se situe nettement au-dessus des autres mesures.

Tous les échantillons testés pendant 360s montrent une épaisseur consommée inférieure à 1,2mm (valeur maximale en tenant compte des écarts-types calculés). Les matériaux de référence élaborés au cours de ces travaux par APS et RMI sont de type $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$. Ces échantillons possèdent une épaisseur consommée d'environ $0,99 \pm 0,3\text{mm}$ après 360s de test. Cette valeur moyenne est la plus élevée comparée à tous les matériaux élaborés par APS et RMI.

Bien que les écarts-types soient importants, du fait de l'architecture des composites (alternance entre les fibres et la matrice), les vitesses moyennes de dégradation peuvent être estimées pour chacune des compositions testées pendant 260 et/ou 360s à partir des épaisseurs consommées moyennes (Tableau 56).

L'évolution de la vitesse de dégradation en fonction de la proportion de SiC estimée dans la matrice des composites testés est représentée Figure 139. La quantité de SiC ne semble pas influencer la vitesse de dégradation, si tôt que son taux est au moins égal à 10%vol. L'influence de la proportion de ZrC et ZrB_2 est également évaluée (respectivement à la Figure 140 et à la Figure 141).

Tableau 56 : Vitesses de dégradation estimées dans la zone la plus chaude impactée par la flamme de la torche pour les composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ des combinaisons 1, 2, 6*, 3**, 4** et 5**, et les échantillons de références : SiC fritté et $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$. #calcul de la vitesse moyenne de dégradation grâce à une seule durée d'essai.

N° combinaison	Proportion des phases dans la matrice en %vol.			Vitesse moyenne de dégradation en $\mu\text{m}/\text{s}$
	ZrB_2	ZrC	SiC	
1	32	26	42	$2,41 \pm 0,6$
2	34	61	5	$3,54 \pm 0,2 \#$
6*	38	54	8	$2,13 \pm 1,1$
3**	34	52	14	$3,27 \pm 1,2 \#$
4**	28	56	16	$2,00 \pm 0,5 \#$
5**	43	46	11	$3,04 \pm 0,9 \#$
Références				
SiC fritté	0	0	100	$3,81 \pm 0,5 \#$
$\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$	<50	0	>>20	$3,02 \pm 0,7$

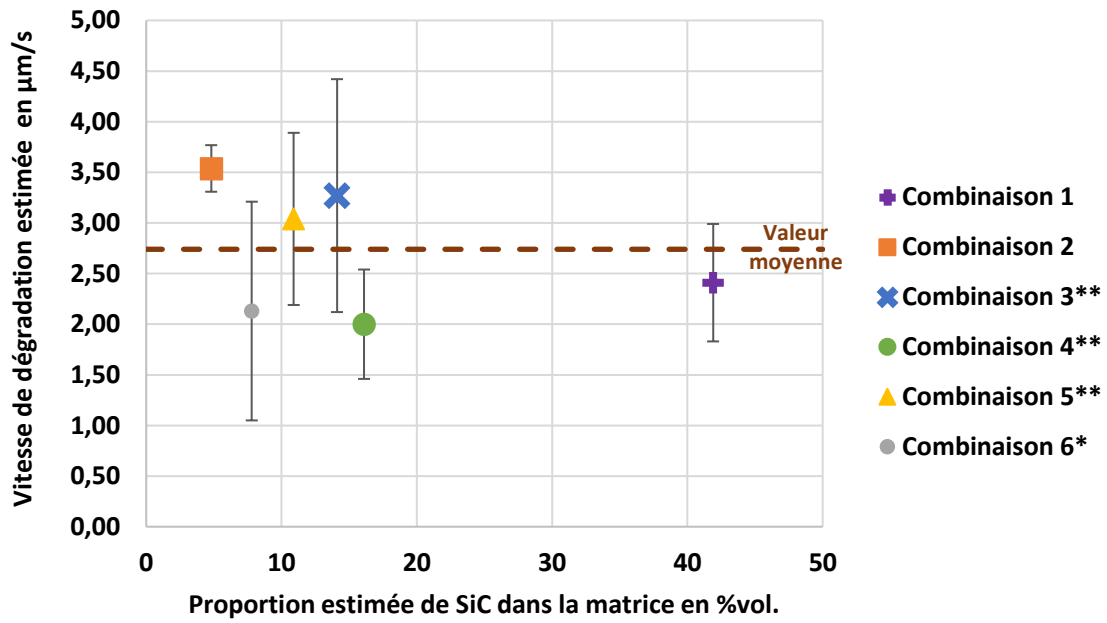


Figure 139 : Vitesse moyenne de dégradation en fonction de la proportion estimée de SiC dans la matrice des composites $\text{C}_i/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ élaborés par APS et RMI, correspondant aux combinaisons 1, 2, 6*, 3**, 4** et 5**.

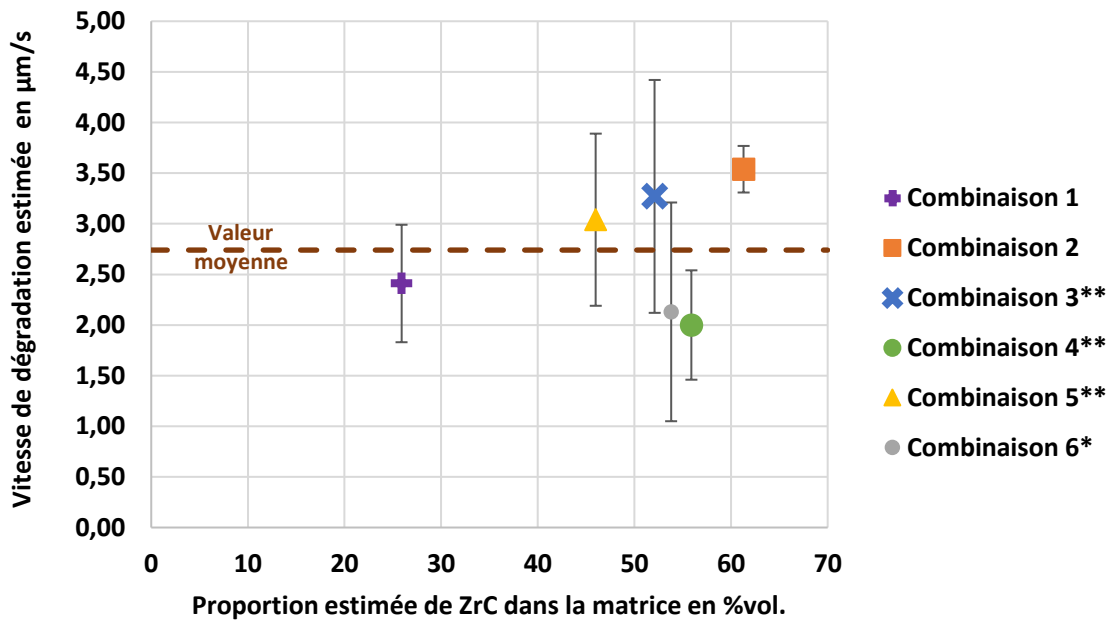


Figure 140 : Vitesse de dégradation en fonction de la proportion estimée de ZrC dans la matrice des composites $\text{C}_i/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ élaborés par APS et RMI, correspondant aux combinaisons 1, 2, 6*, 3**, 4** et 5**.

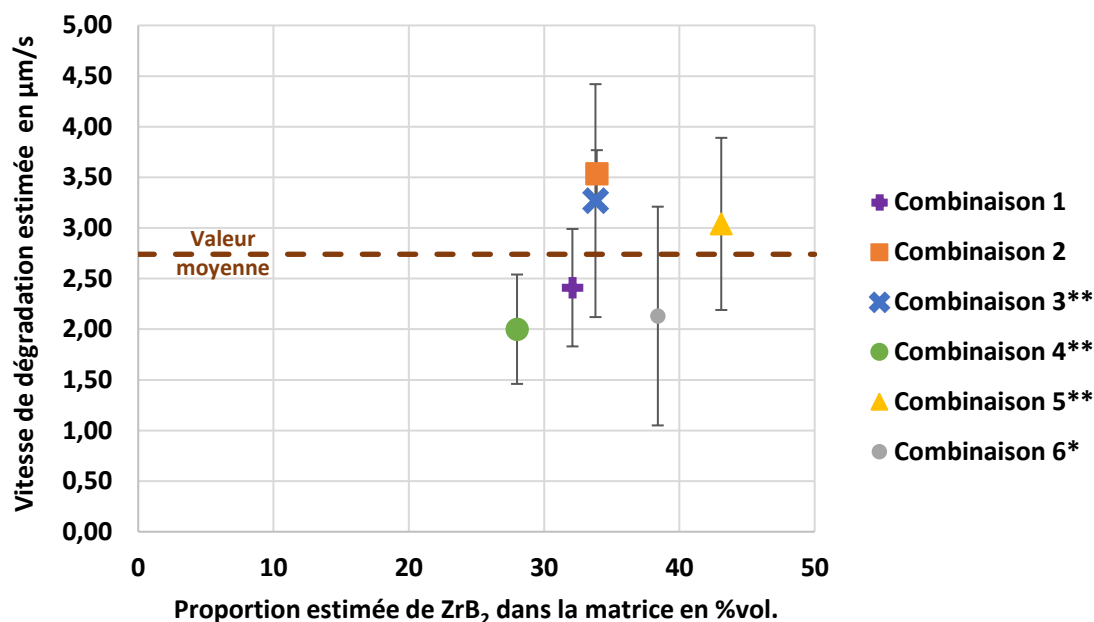


Figure 141 : Vitesse de dégradation en fonction de la proportion estimée de ZrB_2 dans la matrice des composites C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC élaborés par APS et RMI, correspondant aux combinaisons 1, 2, 6*, 3**, 4** et 5**.

Aucune influence notable de la proportion de ZrC sur la vitesse de dégradation n'est mise en évidence (Figure 140). Une proportion de ZrC supérieure à 60%vol. pourrait cependant contribuer à accroître la vitesse de consommation des composites. De même l'influence de la proportion de ZrB_2 montrerait que si ZrB_2 est combiné à SiC et ZrC , une proportion comprise entre 25 et 45%vol. dans la matrice permettrait de maintenir la protection au même niveau pour toutes les compositions de matrice. Parmi les compositions de matrice testées, les composites issus de la combinaison de procédé n°4**, élaborés par APS d'un mélange (50%vol. ZrB_2 + 25%vol. SiB_6 + 25%vol. Si) et RMI de $\text{Zr}_{0,912}\text{Si}_{0,088}$, contribueraient à mieux protéger les composites C_f/C dans les conditions de test utilisées. La proportion initiale de SiC est proche de 20%vol., annoncée dans la littérature comme la proportion optimale de SiC à ajouter à ZrB_2 pour améliorer la résistance à l'oxydation [OPEKA, 2004 ; GASCH, 2004]. Il est intéressant de noter qu'une quantité double de ZrC par rapport à ZrB_2 pourrait s'avérer bénéfique vis-à-vis de la protection contre l'oxydation.

A l'opposé, dans le cas de la combinaison 2, la vitesse de dégradation est de l'ordre de $3,5\mu\text{m/s}$. Bien que le rapport ZrC/ZrB_2 soit proche de celui de la combinaison 4**, la vitesse de consommation est distinctement plus élevée et la proportion en SiC est la plus faible (environ 5%vol.)

II.3.b. Épaisseurs des couches d'oxydes

Il est possible d'observer l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxydes formée lors des essais sous torche oxyacétylénique sur plusieurs échantillons. Pour des durées d'essai de 260s et 360s, l'augmentation de l'épaisseur d'oxydes peut être définie comme proportionnelle au temps (Figure 142).

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxydes permet de justifier le caractère de barrière thermique apporté par les oxydes. En effet, les couches d'oxydes formées sont poreuses et composées principalement d'un oxyde réfractaire ZrO_2 . Ainsi, l'effet combiné de la composition chimique et de la

microstructure poreuse devrait permettre de limiter le transfert de chaleur vers le matériau sous-jacent.

L'épaisseur des couches d'oxydes des composites C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC est plus importante que les composites de référence C_f/C-ZrB₂-SiC-Si densifiés par RMI de Si. La réduction de la quantité de phases oxydes liquides (SiO₂ et B₂O₃) pouvant être formées permet respectivement de réduire la proportion de phases oxydes volatilisées. Les combinaisons 3** et 4** possèdent les valeurs d'épaisseurs d'oxydes formées les plus élevées avec des proportions autour de 30%vol. de ZrB₂ et 15%vol. de SiC. L'efficacité de protection peut également être jugée d'après les épaisseurs de matériau consommées les plus faibles.

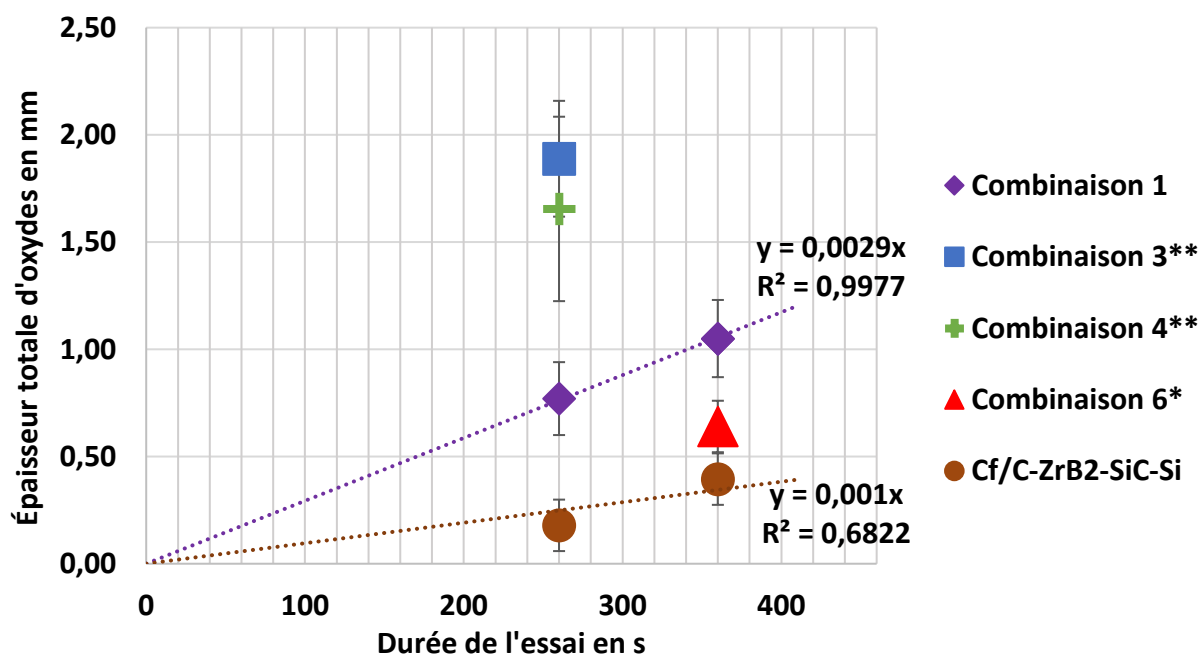


Figure 142 : Épaisseur des couches d'oxydes restantes après des essais sous torche oxyacétylénique de 260s et/ou 360s pour des composites C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC issus des combinaisons de procédés 1, 3**, 4**, 6* et un composite de type C_f/C-ZrB₂-SiC-Si densifié par RMI de Si (aucune valeur d'épaisseur n'est extraite des échantillons des combinaisons 2 et 5**).

II.3.c. Comparaison entre les épaisseurs d'oxydes formées et de matériau consommées

Le Tableau 57 regroupe les valeurs moyennes des rapports entre l'épaisseur d'oxydes formée et l'épaisseur de matériau consommée ($e_{\text{oxydes}}/e_{\text{conso}}$) pour les différentes combinaisons de matériaux testés. Lorsque ce rapport et la vitesse de dégradation associée sont faibles, la couche d'oxydes formée est dense et protectrice par rapport à l'épaisseur consommée.

Les matériaux présentant ces caractéristiques correspondent aux combinaisons 1 et 6*. Le comportement pour les matériaux de la combinaison 1 est surprenant, puisque la couche d'oxydes formée est plus riche en SiO₂ (plus volatile) et devrait être plus rapidement dégradée. Les composites de référence C_f/C-ZrB₂-SiC-Si présentent un rapport $e_{\text{oxydes}}/e_{\text{conso}}$ inférieur à 1, qui témoigne d'une couche d'oxydes fortement dégradée qui permet à l'oxydation de se propager sur une épaisseur plus importante ($e_{\text{oxydes}} < e_{\text{conso}}$). La proportion importante de ZrC pour la combinaison 6* semble conférer une meilleure résistance à l'oxydation.

L'épaisseur consommée pour la combinaison 4** est la plus faible et est associée à la couche d'oxydes la plus épaisse. Ce comportement peut être expliqué par un effet bénéfique et protecteur de la couche d'oxydes formée. Mais dans le cas de la combinaison 3**, cet effet bénéfique n'est pas démontré, car la dispersion des valeurs d'épaisseurs consommées reste importante.

Tableau 57 : Rapports entre les épaisseurs d'oxydes formées et les épaisseurs de matériau consommées ($e_{\text{oxydes}}/e_{\text{conso}}$) et la vitesse moyenne de dégradation pour les composites C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC des combinaisons 1, 2, 6*, 3, 4** et 5**, et les échantillons de référence : SiC fritté et C_f/C-ZrB₂-SiC-Si.**

#un seul échantillon a permis de mesurer simultanément l'épaisseur consommée et l'épaisseur d'oxydes formée.
##une seule condition d'essai permet d'extraire la vitesse de dégradation.

N° combinaison	Proportion des phases dans la matrice en %vol.			Moyenne du rapport $e_{\text{oxydes}}/e_{\text{conso}}$	Vitesse moyenne de dégradation en $\mu\text{m/s}$
	ZrB ₂	ZrC	SiC		
1	32	26	42	1,21 ± 0,5	2,41 ± 0,6
2	34	61	5	1,53 ± 1,1 #	3,54 ± 0,2 ##
6*	38	54	8	1,25 ± 0,5	2,13 ± 1,1
3**	34	52	14	3,10 ± 2,5 #	3,27 ± 1,2 ##
4**	28	56	16	3,17 ± 1,7 #	2,00 ± 0,5 ##
5**	43	46	11	-	3,04 ± 0,9 ##
Références					
SiC fritté	0	0	100	-	3,81 ± 0,5 ##
C _f /C-ZrB ₂ -SiC-Si	<50	0	>>20	0,55 ± 0,3	3,02 ± 0,7

Conclusion sur l'efficacité de la protection :

Au bilan, les matrices testées permettent une protection contre l'oxydation et la corrosion des composites C_f/C. Un front d'oxydation net et continu se développe malgré une certaine hétérogénéité des constituants. La superposition des écarts-types obtenus sur l'ensemble des mesures d'épaisseur peut être justifiée par l'hétérogénéité de distribution volumique des constituants (alternance entre blocs de fibres et blocs de matrice) en surface au point d'impact de la torche, ou par la consommation partielle de la couche de carbures pouvant être présente en surface.

Dans les cas des composites C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC, les couches d'oxydes présentent un comportement mécanique suffisamment résistant face au flux gazeux et aux contraintes de cisaillement induites par le balayage de la flamme. Bien que la proportion d'oxyde liquide SiO₂ puisse être importante, la dégradation de la couche d'oxydes est limitée par la formation d'un squelette de ZrO₂. Cet oxyde présente une structure colonnaire qui améliore la tenue mécanique de la couche d'oxydes. La présence d'une porosité importante dans la couche externe de ZrO₂ est un avantage puisque cette porosité permet l'évacuation des espèces gazeuses et/ou liquides vers la surface des échantillons. Les gaz ne s'accumulent pas dans la couche d'oxydes, et le risque d'éclatement de la couche est limité.

L'efficacité de la protection peut être comparée au comportement en oxydation d'échantillons de référence sur les critères suivants :

- la moindre consommation du matériau avec l'augmentation de la réfractarité de la matrice : par comparaison avec les composites C_f/C-ZrB₂-SiC-Si élaborés par RMI de Si ;

- la nature de la protection dans le cas d'un matériau monphasé : un échantillon de SiC massif (SiC fritté de 5mm d'épaisseur initiale) est dégradé jusqu'à environ 1,4 mm en 360s (c'est-à-dire $3,8\mu\text{m/s}$) ;
- la limitation de la protection dans le cas d'un revêtement : un composite de type $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ revêtu SiC (composite de 3mm d'épaisseur initiale) est complètement dégradé et percé au point d'impact de la torche en moins de 360s d'essai.

Pour apporter une protection suffisante pendant 360s à plus de 2000°C , un revêtement de SiC d'une épaisseur d'au moins 1,4mm devrait être déposé. Les composites de type $\text{C}_f/\text{C-UHTC}$ élaborés pour ces travaux de thèse présentent tous une épaisseur consommée inférieure à 1,2mm après 360s. La protection apportée sous forme de matrice avec une composition chimique ultra-réfractaire de type $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ permet d'améliorer l'efficacité de la protection anti-oxydation et anti-corrosion pour des composites C_f/C et de prolonger sa durée de vie au-delà de 360s.

L'adhérence des couches d'oxydes formées sur les composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ est compromise au refroidissement si tôt que la proportion en SiC est faible. Le gradient entre les coefficients d'expansion thermique est trop important entre les différentes phases en contact, oxydes et non-oxydes. La transformation allotropique de la zircone est également préjudiciable pour l'adhérence de la couche oxydée. Le décollement de la couche d'oxydes en cours de refroidissement peut amener à un état de surface similaire pour chacun des composites testés. D'un point de vue comparatif, il serait alors intéressant d'effectuer une nouvelle exposition à la torche. Des essais cyclés permettraient notamment de comparer objectivement le comportement des échantillons avec une couche de carbures en surface. Cette couche, inhérente au procédé de densification par RMI, peut limiter la progression de l'oxydation. En effet, la couche de carbures agit comme un revêtement protecteur, du fait d'un comportement en oxydation homogène et d'une imperméabilité aux espèces oxydantes et corrosives de par l'état dense de la couche après élaboration.

Dans la partie suivante, les résultats obtenus lors d'essais cyclés sont exposés. Ces essais vont permettre d'évaluer la capacité des composites à se protéger lors d'une éventuelle réutilisation ou dans le cas d'une fissuration post élaboration ou après usinage des pièces.

III. Tests sous haut flux cyclés

Dans le but d'évaluer la capacité d'autoprotection des matériaux, tous les composites ont été soumis à 2 expositions successives de 260s sous torche oxyacétylénique, dans les mêmes conditions de mélange gazeux, d'inclinaison et de distance torche-échantillon citées en introduction (paragraphe I). Ces tests se veulent représentatifs d'une réutilisation et/ou d'une surface endommagée par fissuration après élaboration ou après usinage des pièces. Entre les 2 cycles d'exposition, la durée de refroidissement intermédiaire est toujours de 4 minutes et permet au matériau d'atteindre une température inférieure à 400°C. La couche d'oxydes formée lors du premier cycle est alors :

- soit ôtée manuellement – légende figures et tableaux : « essai sous torche de type 2 cycles–couche oxydes ôtée » ;
- soit conservée avant le deuxième cycle de 260s– légende figures et tableaux : « essai sous torche de type 2 cycles–couche oxydes conservée ».

Les différentes caractérisations permettent d'évaluer la capacité d'autoprotection de chaque composition de matrice après 2 cycles d'exposition successifs entrecoupés par un choc thermique. Les résultats sont à la fois comparés aux essais précédents de 260s et à la fois comparés aux données extrapolées pour des essais de 2x260s=520s en continu (données extrapolées des tests à durée variable de 260 et 360s, où l'évolution des épaisseurs d'oxydes formées et de matériau consommées est considérée linéaire et proportionnelle au temps).

III.1. Comportement en température et histoire thermique

Sans caractérisation possible des échantillons à la fin du premier cycle d'oxydation/corrosion sous torche, la validation de cette première étape est effectuée en comparant la courbe de température en face avant jusqu'à 260s, avec celle des essais précédents de 260s sur les matériaux des mêmes combinaisons. Ainsi, il est possible de comparer la montée en température et les températures maximales atteintes lors des 2 cycles d'exposition (Tableau 58). Lorsque la couche d'oxydes est conservée entre les 2 cycles, la température en face avant lors du cycle 2 est toujours plus élevée que celle du cycle 1. Dans le cas où la couche d'oxydes est ôtée, la température du cycle 2 est similaire à celle atteinte au cycle 1.

Tableau 58 : Température maximale atteinte en face avant pour différents échantillons issus des combinaisons de procédé 1, 2, 6*, 3, 4** et 5** pendant des essais sous torche de type 2 cycles–couche oxydes ôtée ou conservée, mesures réalisées avec le pyromètre bichromatique. Pour tous les échantillons, une seule série de mesures a été réalisée. #échantillons où la couche d'oxydes n'est pas totalement ôtée du fait d'une bonne adhérence de celle-ci.**

N° Combinaison	Température maximale mesurée en face avant en °C			
	2 cycles–Couche d'oxydes conservée		2 cycles–Couche d'oxydes ôtée	
	Cycle 1 de 260s	Cycle 2 de 260s	Cycle 1 de 260s	Cycle 2 de 260s
1	2282 ± 1	2291 ± 1	2260 ± 2	2266 ± 3 #
2	2167 ± 2	2193 ± 2	2172 ± 3	2310 ± 1 #
6*	2210 ± 2	2284 ± 2	2201 ± 2	2225 ± 2
3**	2343 ± 2	2407 ± 1	2350 ± 2	2341 ± 2
4**	2330 ± 1	2424 ± 1	2329 ± 1	2356 ± 1
5**	2284 ± 1	2378 ± 3	-	-

La comparaison des profils thermiques du cycle 1 et du cycle 2 (Figure 143) permet de mettre en évidence des différences de comportements, dans les cas où la couche superficielle d'oxydes est : **(i)** conservée ; et **(ii)** ôtée.

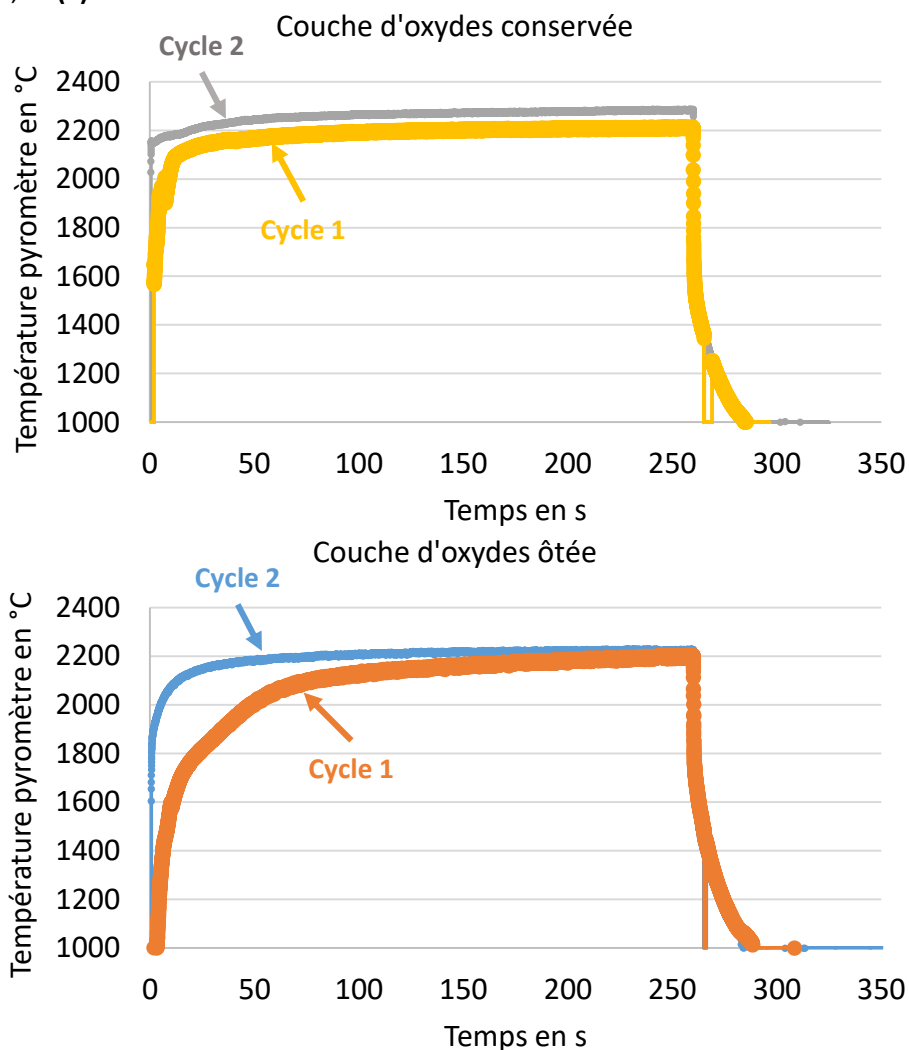


Figure 143 : Superpositions des courbes de température en fonction du temps en face avant mesurée par un pyromètre bichromatique lors d'essais sous torche de type 2 cycles–couche oxydes (i) conservée et (ii) ôtée pour des composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 6*.

Lorsque la couche d'oxydes est conservée, la température en face avant au début du cycle 2 atteint très rapidement celle en fin de cycle 1 ($T > 2000^{\circ}\text{C}$ en moins de 2s) : montée en température quasi-instantanée. Dans ce cas, le cycle 2 peut être décrit comme le prolongement du cycle 1, puisque la couche d'oxydes est déjà formée. Par son effet de barrière thermique, la couche d'oxydes contribue à l'élévation plus rapide de la température en surface. L'accumulation de la chaleur en surface est accrue et le transfert de chaleur est ralenti vers le cœur des matériaux. Cet essai peut correspondre à un essai d'une durée d'environ 520s.

Lorsque la couche d'oxydes est ôtée, l'évolution de la température en face avant lors du cycle 2 est similaire à celle du cycle 1 : montée en température progressive. En effet, l'état de surface correspond à un état non oxydé. Comparativement au cas où la couche est conservée, un temps plus long est nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique et à l'établissement de la nouvelle couche d'oxydes. La vitesse de montée en température peut cependant être différente entre les 2 cycles puisqu'il n'y a plus de couche dense de carbures en surface pour le cycle 2. La composition chimique

de la surface est modifiée. Généralement, le temps de mise à l'équilibre est plus court lors du cycle 2. L'épaisseur de l'échantillon a respectivement été diminuée (épaisseur consommée entre $0,5 \pm 0,1$ et $0,9 \pm 0,1$, essais d'une durée de 260s, voir paragraphe II.3.a). Le volume à échauffer est donc plus faible. Au final, la température maximale en face avant est similaire à la fin des cycles 1 et 2.

L'analyse des courbes de température permet de mettre en évidence l'importance de l'état de surface des échantillons au début de chaque cycle. Les caractérisations structurale et morphologique des échantillons mettent en évidence les évolutions de la composition en surface des matériaux composites lorsque la couche d'oxydes est conservée ou ôtée avant le cycle 2.

III.2. Caractérisations structurale et morphologique des composites après des essais de 2 cycles successifs

III.2.a. État de surface avant et après les cycles d'exposition sous torche

Les photographies de la surface des échantillons avant et après le cycle 1 (cliché identique lorsque la couche d'oxydes est conservée), après avoir ôté la couche d'oxydes et enfin après le cycle 2 sont regroupées sur la Figure 144. Un suivi à l'échelle macroscopique du comportement général de la couche d'oxydes après chaque cycle est réalisé. L'influence de l'état de surface avant l'exposition sous torche est mise en évidence (présence d'une couche de carbures, ou composite sain mis à nu). Lorsqu'une couche de carbures dense et homogène est présente avant les essais, la couche oxydée après le cycle 1 de 260s présente un aspect visuel plus « lisse » (Figure 144 – combinaisons n°2 et n°6*) que dans le cas où la couche de carbures recouvre partiellement la surface impactée par la flamme (couche oxydée d'aspect très poreuse et rugueuse, Figure 144 – combinaison n°4**). La couche d'oxydes formée à partir d'une couche de carbures s'écaille généralement à partir des bords lors du refroidissement (Figure 144 – combinaison n°6*). La différence entre les coefficients d'expansion thermique des phases oxydes et non-oxydes, ainsi que les variations volumiques liées à la transformation allotropique de ZrO_2 ont été identifiées comme les sources de l'écaillage du fait des variations de volume importantes lors du refroidissement. Après le cycle 2, l'aspect de la couche d'oxydes en surface des échantillons est :

- « rugueuse » dans le cas de la formation d'une nouvelle couche d'oxydes, lorsque la couche d'oxydes est ôtée (combinaison 2 de la Figure 144) ;
- similaire à la couche d'oxydes obtenue après le cycle 1, lorsque celle-ci est conservée (combinaisons 6* et 4** de la Figure 145).

La couche d'oxydes peut être facilement ôtée des échantillons après le cycle 1. Néanmoins, des morceaux d'oxydes peuvent être très adhérents au matériau sous-jacent et ne sont pas ôtés afin de ne pas plus endommager le matériau non oxydé (Figure 144 – combinaison n°2). Dans le cas où la couche d'oxydes a été volontairement ôtée après le cycle 1, la couche d'oxydes après le cycle 2 est volumineuse et semble très rugueuse. La présence de fibres de carbone mises à nue a une influence sur le développement de la rugosité qui suit l'architecture fibreuse du composite (les produits de l'oxydation du carbone sont uniquement à l'état gazeux).

Dans le paragraphe suivant, l'évolution de la composition chimique et de la répartition des phases est caractérisée à partir des observations et des analyses chimiques réalisées en section.

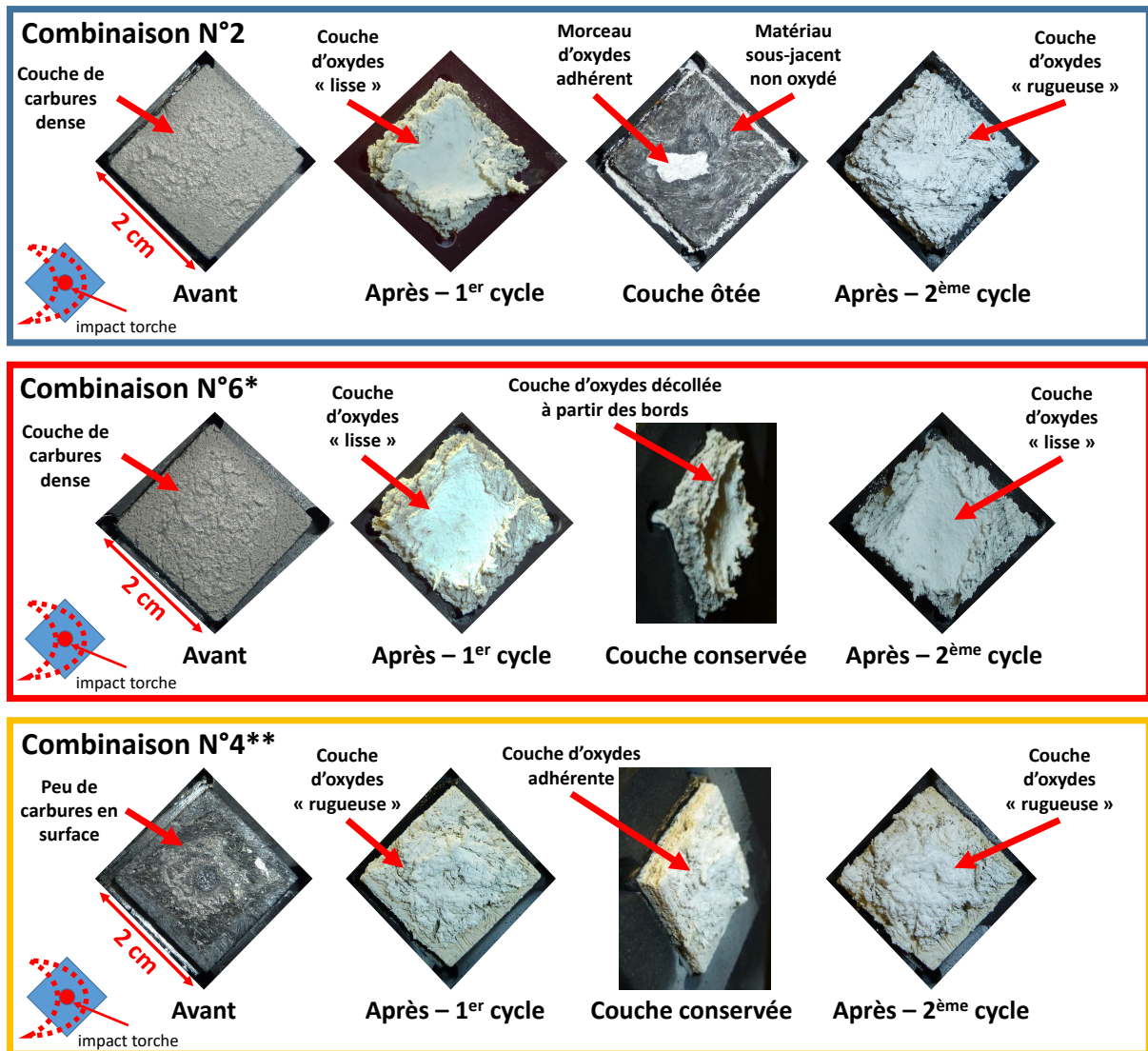


Figure 144 : Photographies de l'état de surface avant et après les essais sous torche de type 2 cycles-couche oxydes conservée ou ôtée pour des composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ des combinaisons 2, 6* et 4**.

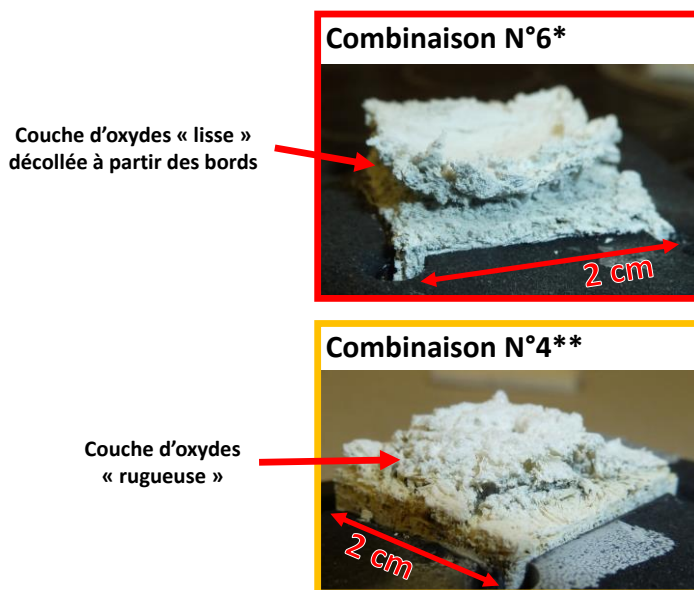


Figure 145 : Photographies vue de profil des composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ des combinaisons 6* et 4** après le 2^{ème} cycle d'exposition sous torche d'essais de type 2 cycles-couche oxydes conservée (cf. Figure 144).

III.2.b. Évolution de la composition des couches d'oxydes après les essais cyclés

De manière générale pour tous les composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$, les analyses DRX réalisées en section au niveau de la couche d'oxydes ont permis de montrer que la nature des phases oxydées est inchangée après les essais cyclés, comparée aux essais en continu. Les phases identifiées sont : ZrO_2 monoclinique (et de manière minoritaire quadratique) et une phase amorphe SiO_2 (confirmée par analyse chimique EDX). Les observations en section permettent de comparer la répartition des phases et l'état de la couche d'oxydes et de l'interface couche oxydée/matériau sain. Les résultats sont comparés à ceux obtenus après une exposition unique sous torche oxyacétylénique de 260s et 2x260s.

III.2.b.i. Couche d'oxydes ôtée après le cycle 1 : nouvelle couche d'oxydes formée

Lorsque la couche d'oxydes est volontairement ôtée après le cycle 1, une nouvelle couche d'oxydes se développe lors du cycle 2. La formation de cette couche est similaire à la formation de la couche d'oxydes lors du cycle 1. Les observations sont à relier à l'analyse des courbes de température qui indiquent un comportement similaire pour le cycle 1 et le cycle 2 (paragraphe III.1, Figure 143). Le front d'oxydation n'est plus aussi net du fait de l'arrachage volontaire de la couche d'oxydes, arrachage qui altère l'état de surface des échantillons avant le cycle 2 (composite sain mis à nu). La progression de l'oxydation ne suit pas de chemins préférentiels.

Les observations MO et MEB des échantillons en section au niveau de la zone impactée par la torche montrent la présence d'une décohésion entre la couche d'oxydes et le matériau sain pour les échantillons des combinaisons 2, 6*, 3**, 4** et 5** (Figure 146). La couche d'oxydes formée est poreuse, avec des macropores formés par l'oxydation des fibres de carbone, et des micropores inhérents à la structure colonnaire et poreuse de la zircone.

Dans le cas des échantillons de la combinaison 1 (Figure 147), la couche d'oxydes apparaît formée de deux zones distinctes :

- une couche externe formée par ZrO_2 ;
- une sous-couche en contact avec le matériau non oxydé constituée d'un mélange ZrO_2 , SiO_2 et de particules de SiC partiellement oxydées.

La formation de cette couche d'oxydes mixtes permet d'assurer la tenue de la couche oxydée au refroidissement après le cycle 2.

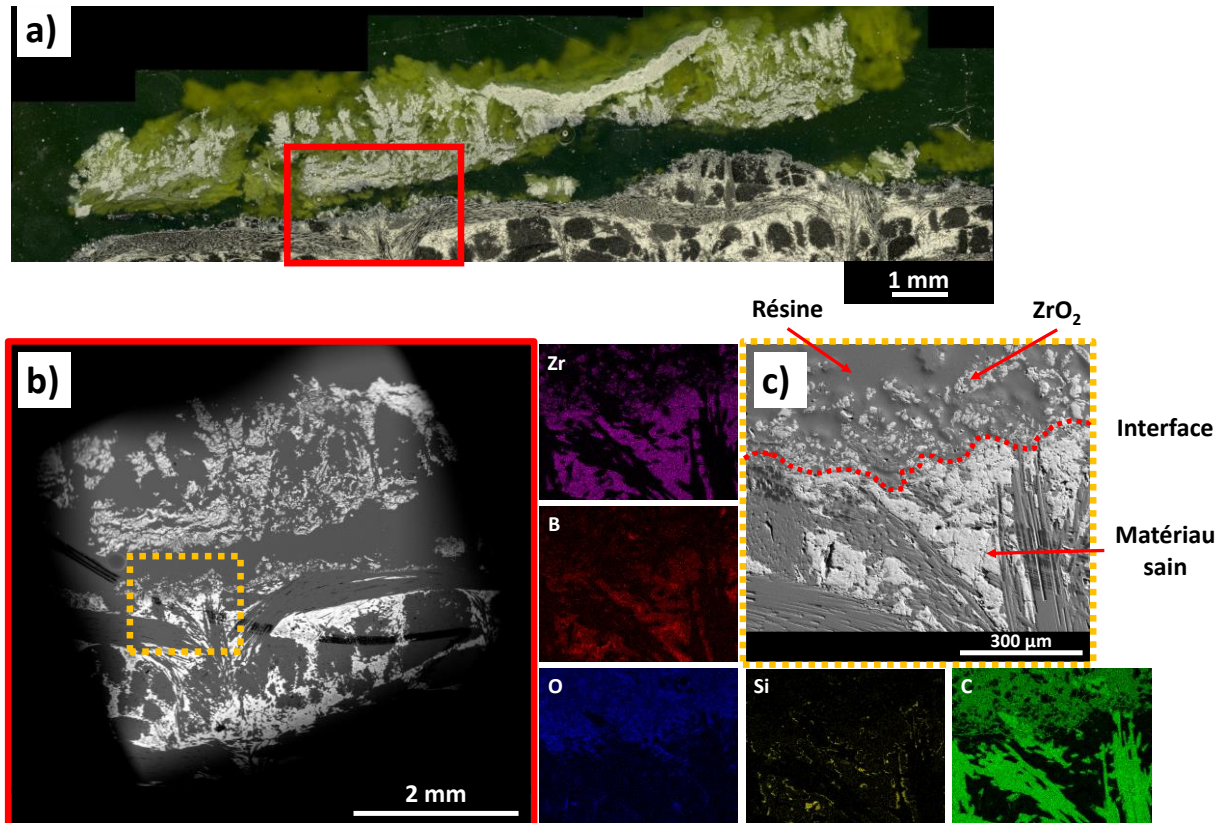


Figure 146 : Composite C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC de la combinaison 2 après un essai sous torche de type 2 cycles-couche d'oxydes ôtée observé en section : a) cliché MO ; b) cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface oxydes/matériau sain ; et c) cliché MEB en électrons secondaires et cartographies EDX associées aux éléments B, C, O, Si et Zr.

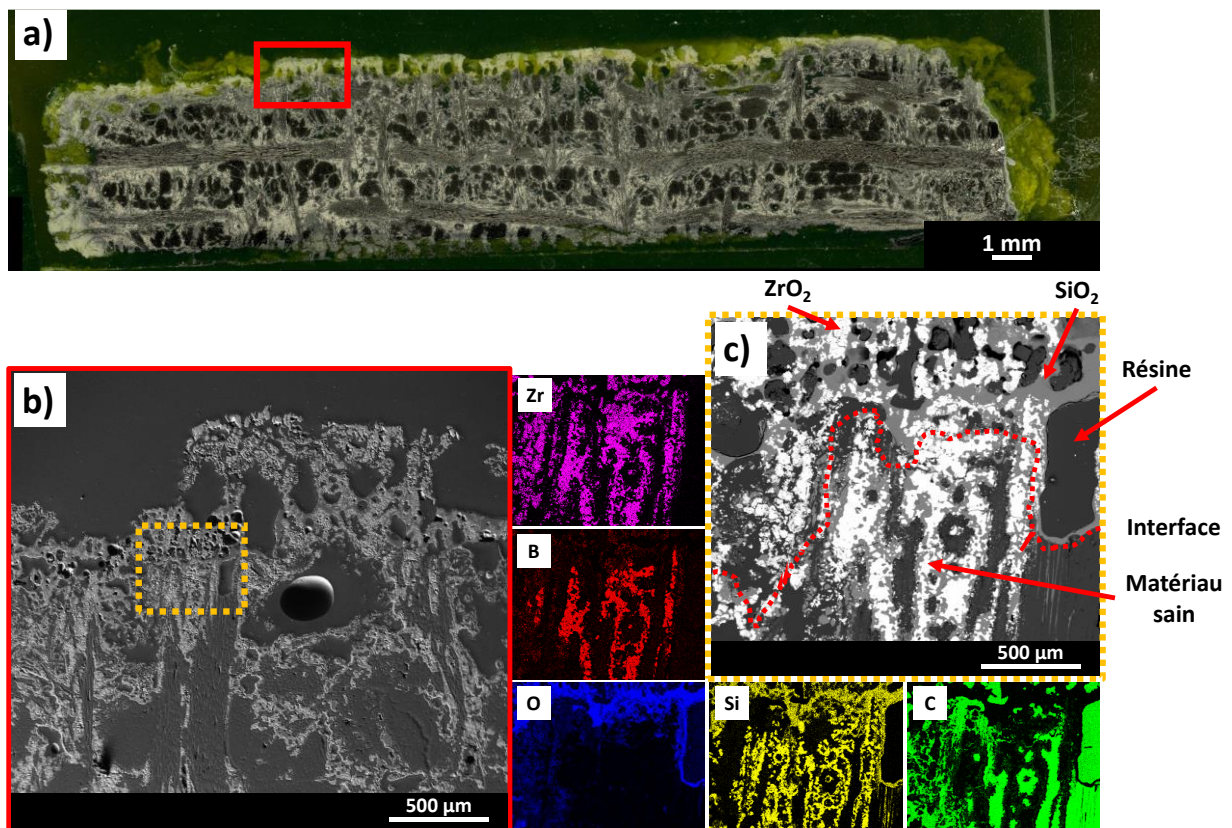


Figure 147 : Composite C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC de la combinaison 1 après un essai sous torche de type 2 cycles-couche d'oxydes ôtée observé en section : a) cliché MO ; b) cliché MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface oxydes/matériau sain ; et c) cliché MEB en électrons rétrodiffusés et cartographies par EDX associées aux éléments B, C, O, Si et Zr.

III.2.b.ii. Couche d'oxydes conservée après le cycle 1 : évolutions au sein de la couche d'oxydes

- **Comportement général :**

Lorsque la couche d'oxydes est conservée après le cycle 1, il est possible d'observer la croissance d'une sous-couche d'oxydes sous la première couche d'oxydes. La possible limite entre les 2 couches est démarquée par la présence d'une proportion importante de silice à l'interface entre la couche d'oxydes du cycle 1 et celle du cycle 2 (Figure 148).

La couche externe est similaire à celle obtenue après un seul cycle. Elle est principalement constituée de ZrO_2 . La sous-couche d'oxydes créée lors du cycle 2 est constituée d'un mélange ZrO_2 et SiO_2 avec un enrichissement en SiO_2 proche de l'interface entre les 2 couches. La silice formée lors du cycle 2 semble bloquée par la couche d'oxydes du cycle 1.

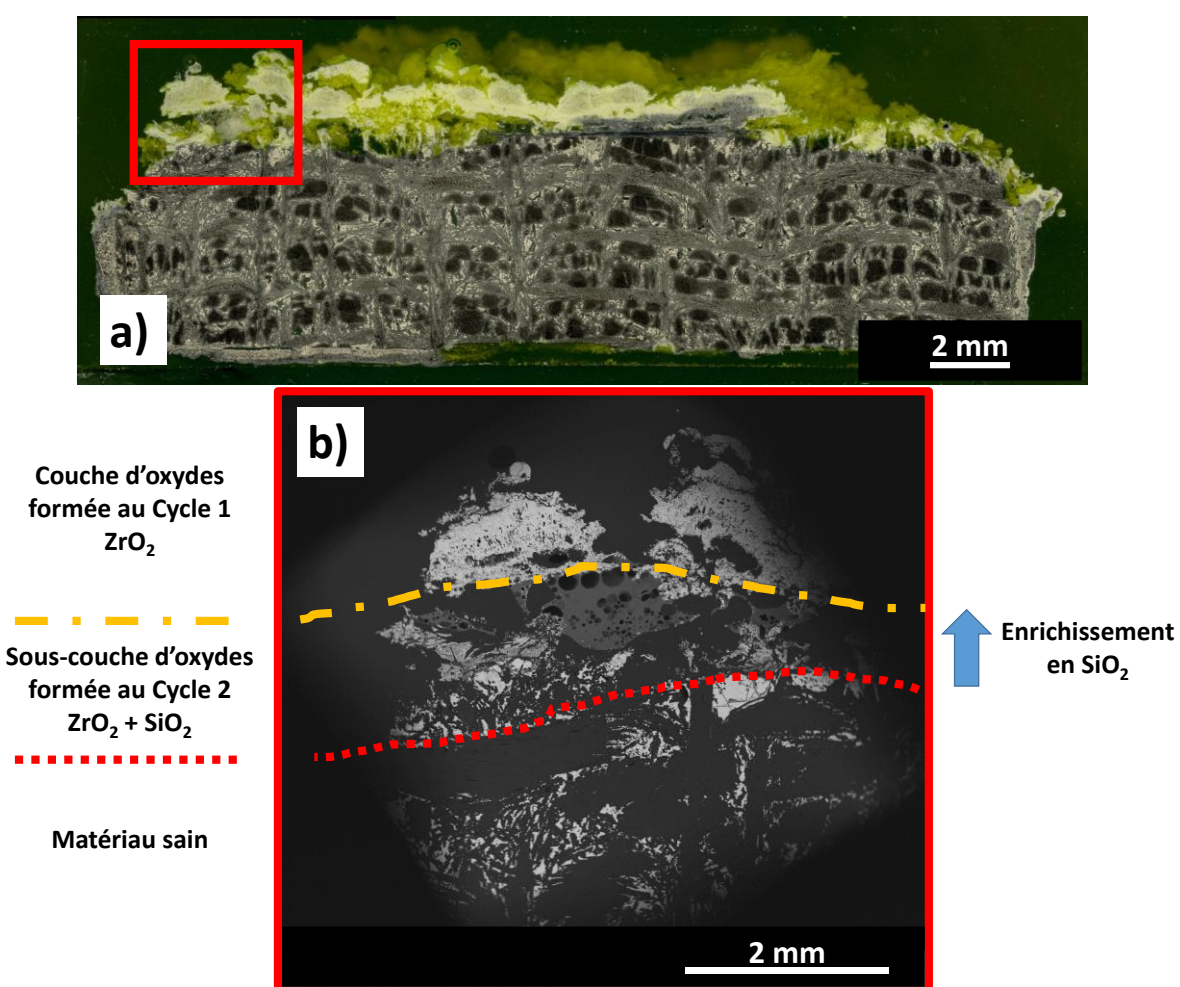


Figure 148 : Observations en section d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 6* après un essai sous torche oxyacétylénique de type 2 cycles-couche d'oxydes conservée : a) cliché MO et b) cliché MEB en électrons rétrodiffusés.

Lors du 2^{ème} cycle d'exposition sous torche, l'oxydation est réamorcée au niveau de l'interface couche d'oxydes/matériau sain dans le cas des combinaisons 2, 6* et 3**. En effet, les couches d'oxydes partiellement décollées après le cycle 1 crée une décohésion entre la couche oxydée et le matériau sain (Figure 149). Les espèces oxydantes et corrosives peuvent donc diffuser plus facilement à travers la fissure et réagir avec le matériau sain. La volatilisation des phases oxydes comme la silice semble

ralentie grâce à la présence de la couche de ZrO_2 formée lors du cycle 1. À la température d'essai, la phase liquide SiO_2 peut napper la surface du matériau sain et le protéger d'une dégradation accélérée. Les fils de fibres perpendiculaires au front d'oxydation voient leur extrémité protégée par la couche riche en silice lorsqu'elles débouchent à l'interface. Cependant, la silice formée à l'interface couche d'oxydes/matériau sain ne permet pas toujours d'assurer le maintien de la couche d'oxydes après le refroidissement.

Ce comportement est identique pour les échantillons des combinaisons 2, 6* et 3**, mais les observations réalisées sur les échantillons des combinaisons 4** et 5** n'ont pas permis d'observer cette accumulation de silice entre les deux couches d'oxydes. Les couches d'oxydes formées lors du cycle 1 (pour les échantillons des combinaisons 4** et 5**) semblent trop poreuses et dégradées pour limiter la volatilisation de la silice. Plus d'échantillons seraient à tester pour valider ces hypothèses en fonction de la composition chimique initiale de la matrice.

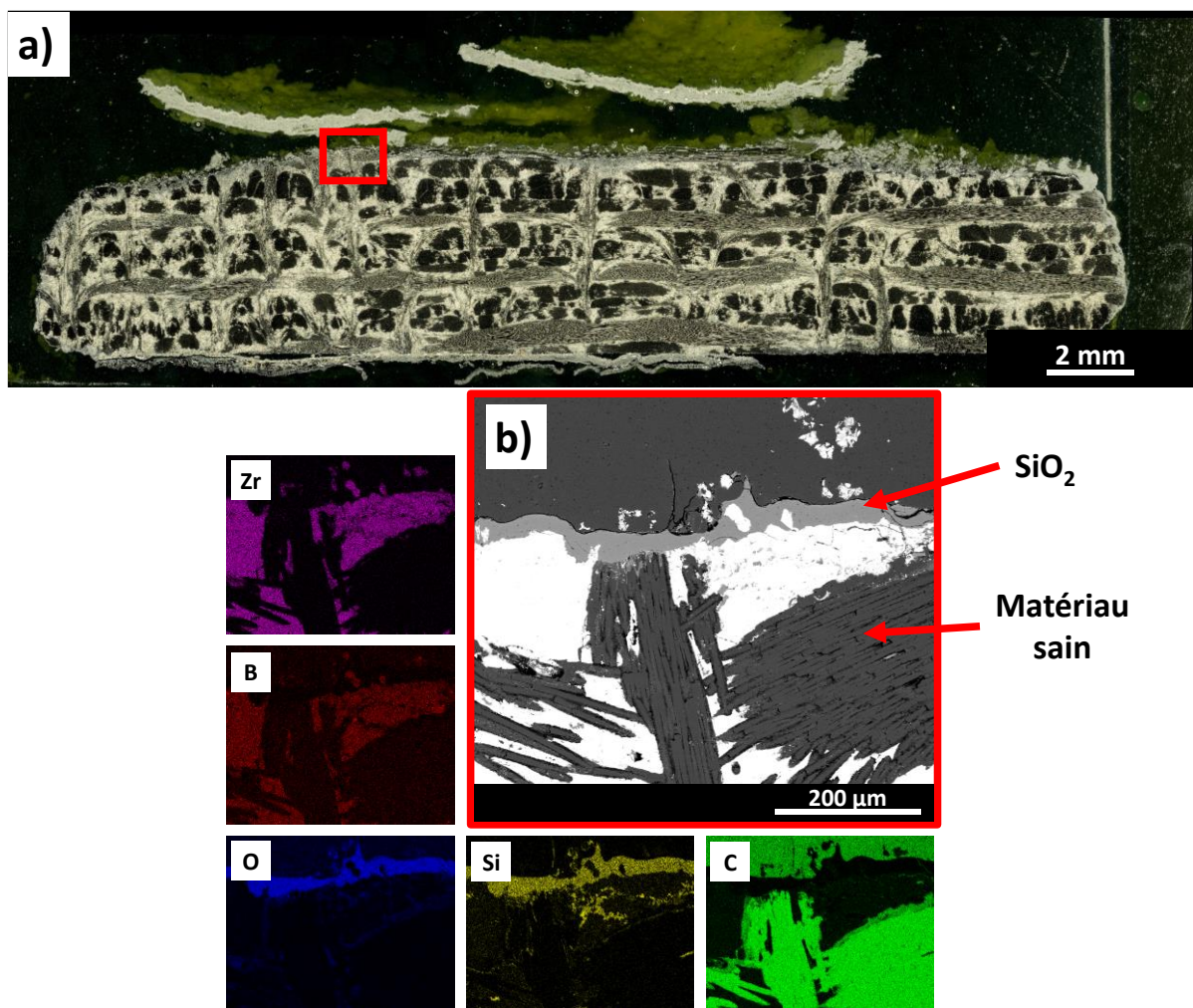


Figure 149 : Observations en section d'un composite C_f/C - ZrB_2 - ZrC - SiC de la combinaison 2 après un essai sous torche oxyacétylénique de type 2 cycles – couche d'oxydes conservée : a) cliché MO et b) cliché MEB en électrons rétrodiffusés et les cartographies élémentaires par EDX associées aux éléments B, C, O, Si et Zr.

- **Cas particulier de la combinaison 1 (APS ZrB_2 + RMI ZrSi_2) :**

Dans ce cas, la couche d'oxydes formée lors du cycle 1 comporte une couche externe de ZrO_2 et une sous-couche constituée de ZrO_2 , SiO_2 et SiC au-dessus du matériau sain (exposition unique sous torche : résultats au paragraphe II.2.c, Figure 135). Après un 2nd cycle d'exposition sous torche, les

échantillons montrent toujours la présence d'une couche externe de ZrO_2 . L'effet du cyclage est observé grâce à la présence d'une sous-couche d'oxydes intermédiaire constituée de ZrO_2 et SiO_2 d'aspect dense (Figure 150). Une troisième couche plus poreuse est observée au-dessus du matériau sain. Les observations à plus fort grandissement et les pointés EDX ont permis d'identifier les phases ZrO_2 , SiO_2 et SiC (Figure 151).

Ainsi, lors du cycle 2, le réamorçage de l'oxydation a permis l'établissement et le maintien d'une sous-couche contenant à la fois ZrO_2 et SiO_2 entre la couche externe de ZrO_2 formée au cycle 1 et la couche contenant ZrO_2 , SiO_2 et SiC formée lors du cycle 2. La structure lamellaire de la zirconie dans une matrice de SiO_2 se rapproche de la structure typique obtenue lors de la solidification d'un équilibre eutectique (Figure 151 – cliché MEB réalisé proche de la sous-couche d'oxydes intermédiaire $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$). Au refroidissement l'équilibre eutectique du mélange $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ à l'état liquide conduit à la formation de ZrO_2 et de SiO_2 (en accord avec l'équilibre eutectique à plus basse température, environ 1687°C , et au vu de l'absence de ZrO_2 dissout dans SiO_2 d'après les analyses EDX à la Figure 151).

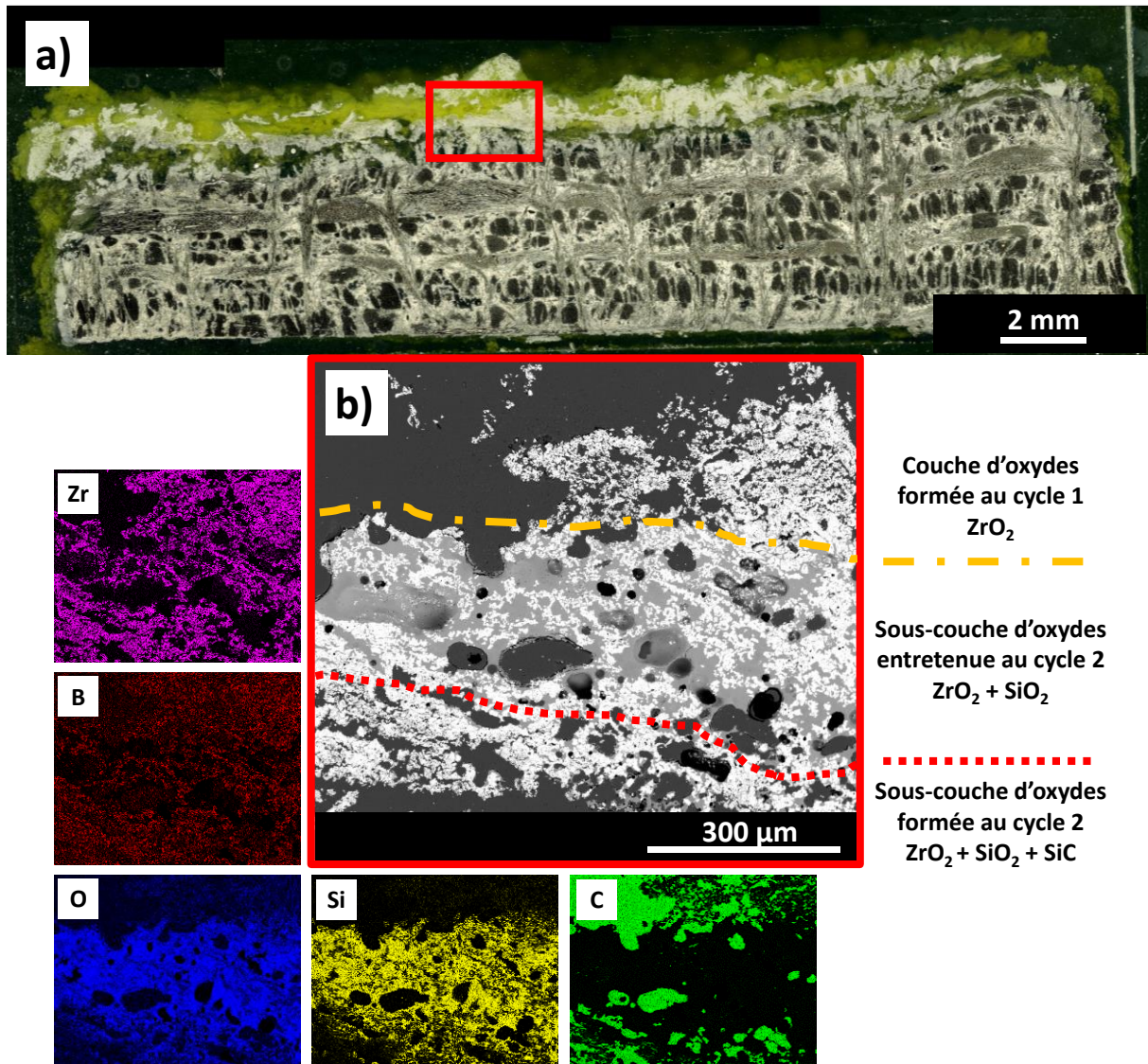


Figure 150 : Observations en section au niveau de la zone impactée par la torche oxyacétylénique d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 1 après un essai de type 2 cycles-couche d'oxydes conservée : a) cliché MO et b) cliché MEB en électrons rétrodiffusés et les cartographies par EDX associées aux éléments B, C, O, Si et Zr.

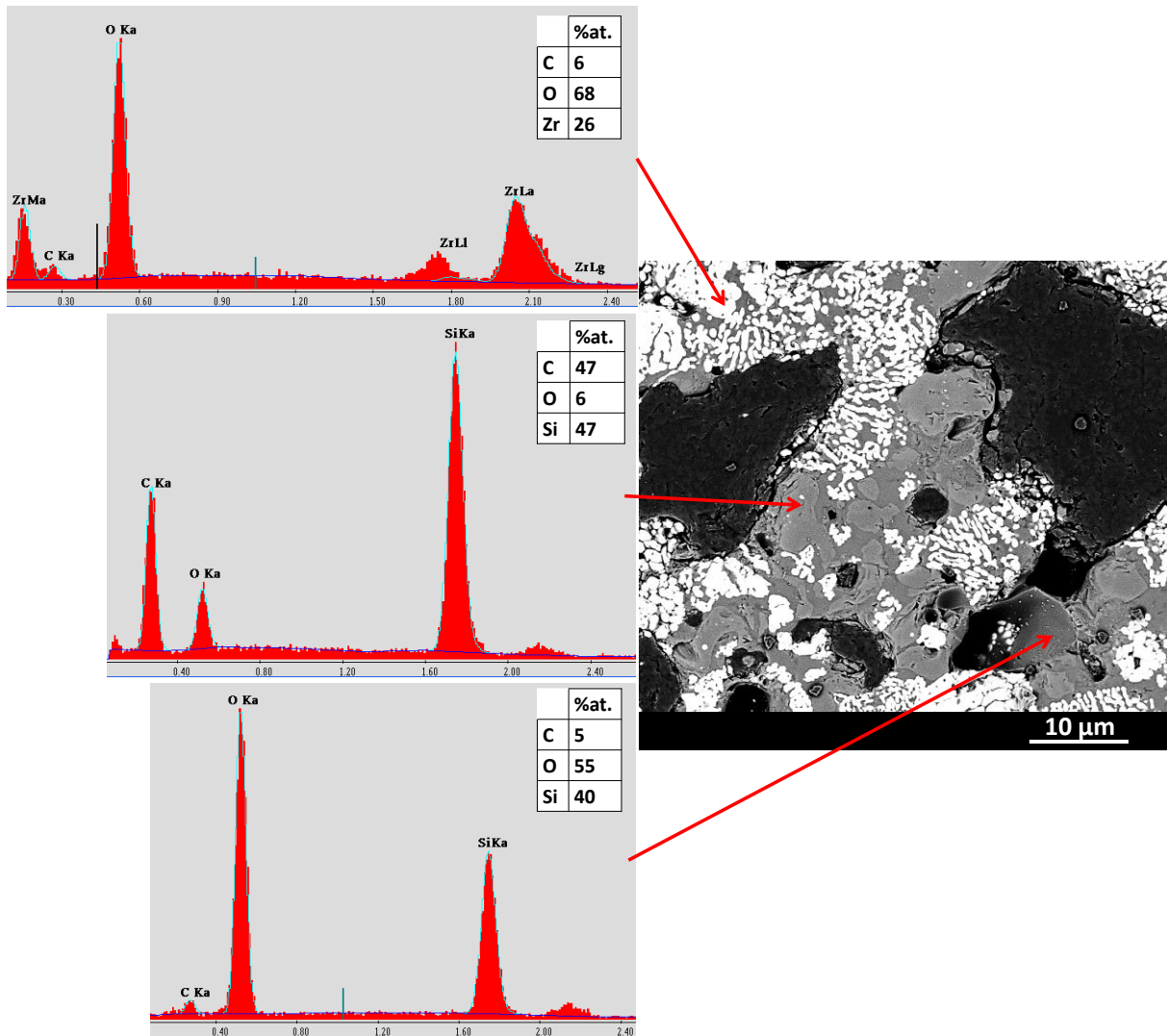


Figure 151 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un composite $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ de la combinaison 1 en section après un essai sous torche de type 2 cycles–couche d'oxydes conservée et quantification EDX dans la sous-couche d'oxydes formée au cycle 2 et constituée de ZrO_2 , SiC et SiO_2 (Cf. Figure 150).

Au bilan, les essais cyclés durant lesquels la couche d'oxydes est conservée, permettent de mettre en évidence la croissance d'une deuxième sous-couche d'oxydes, sous la couche d'oxydes globale formée lors du cycle 1. L'oxydation se propage sous la forme d'un front de la même manière que lors d'une seule exposition à la torche. La silice liquide formée lors du cycle 2 s'écoule sous l'effet des forces capillaires jusqu'à l'interface entre les couches d'oxydes du cycle 1 et du cycle 2. Dans le paragraphe suivant, l'état des composites sous le front d'oxydation est présenté avant de discuter de l'efficacité de la protection apportée par les matrices lors des essais cyclés.

III.2.c. Matériaux sous la couche d'oxydes

Sous la couche d'oxydes, quelle que soit la combinaison de procédés utilisée pour l'élaboration des composites, les matériaux sous-jacents sont non oxydés après les essais cyclés, que la couche d'oxydes ait été conservée ou ôtée après le 1^{er} cycle d'exposition sous torche. L'allure du front d'oxydation peut être plus tortueuse lorsque la couche a été ôtée du fait d'un endommagement volontaire de la surface des matériaux après le cycle 1. Néanmoins, aucune piqûration ou site d'oxydation préférentiel n'est observé. La propagation de l'oxydation semble homogène.

Dans le composite sain, la répartition des phases est identique à la distribution observée après élaboration (Figure 152). Aucun changement morphologique et structural n'est observé. Les pointés EDX permettent d'identifier la phase SiC proche du PyC matriciel et un mélange ZrC-ZrB₂ dans le reste de la matrice, répartis différemment suivant les composés initialement introduits.

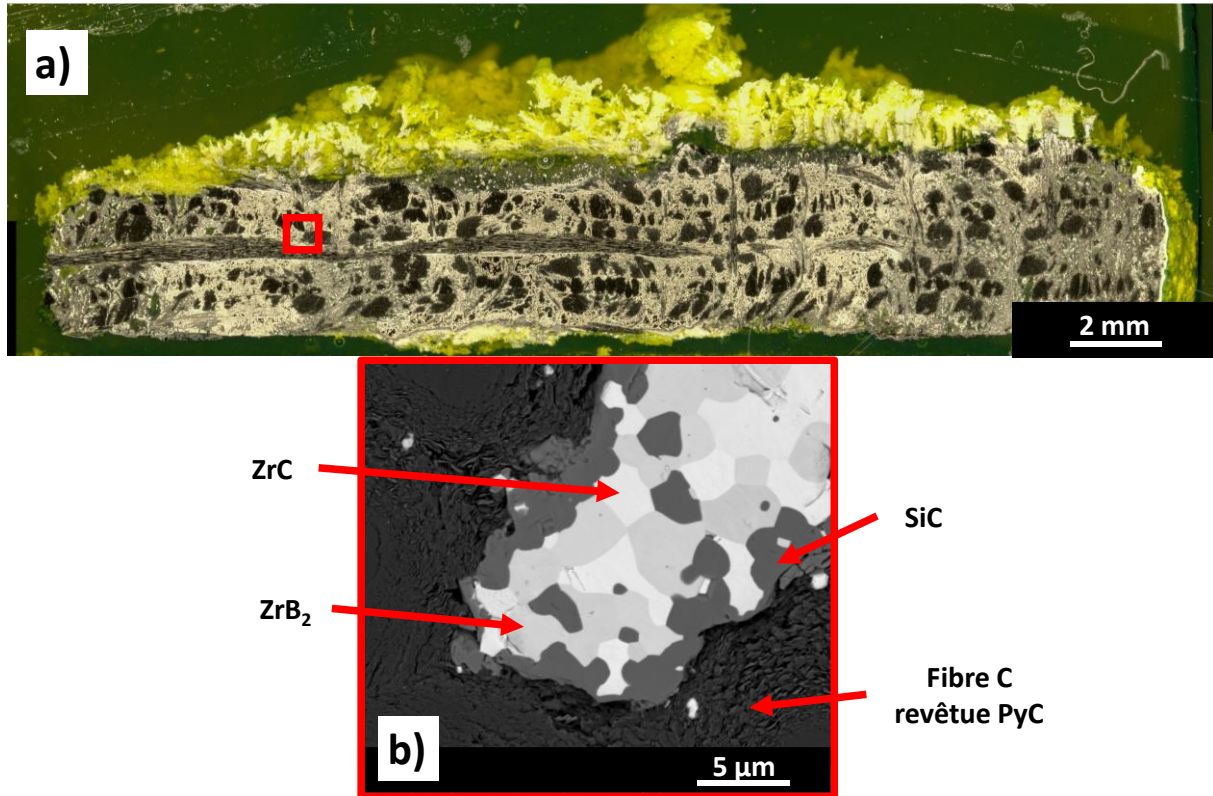


Figure 152 : Observations d'un composite C_f/C -ZrB₂-ZrC-SiC de la combinaison 4** après un essai sous torche oxyacétylénique de type 2 cycles-couche d'oxydes ôtée : a) cliché MO de la section globale et b) micrographie MEB en électrons rétrodiffusés à 1mm sous la couche d'oxydes au niveau de la zone d'impact de la flamme.

III.3. Capacité d'autoprotection des composites C_f/C -ZrB₂-ZrC-SiC

La comparaison des épaisseurs consommées et des épaisseurs d'oxydes formées permet d'évaluer l'influence de la présence de cette couche mixte ZrO₂ et SiO₂ sur la capacité d'autoprotection des matériaux et l'efficacité de la protection apportée par les matrices ZrB₂-ZrC-SiC.

III.3.a. Épaisseurs consommées

Les valeurs des épaisseurs consommées sont regroupées dans le Tableau 59 pour chaque type d'essais afin de comparer l'influence de l'état de surface sur le cyclage par rapport aux essais à durée variable (les valeurs d'épaisseurs consommées semblaient linéaires et proportionnelles au temps d'exposition total, des valeurs à 520s peuvent être extrapolées). Plusieurs valeurs sont sur- ou sous-estimées du fait de l'état de la couche de carbures initiale ou de l'état de surface intermédiaire après écaillage de la couche d'oxydes. Néanmoins, plusieurs tendances peuvent être mises en évidence en tenant compte des résultats présentés précédemment pour les essais en continu à durée variable.

Tableau 59 : Épaisseurs consommées pour les composites C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC des combinaisons 1, 2, 6*, 3**, 4** et 5** ; et la référence C_f/C-ZrB₂-SiC-Si : valeurs extrapolées à 520s, ainsi que les valeurs correspondant aux essais sous torche de type 2 cycles-couche d'oxydes conservée et 2 cycles-couche d'oxydes ôtée. #morceaux de la couche d'oxydes trop adhérents pour être ôtés manuellement et couche carbure initiale épaisse. ##surface fortement endommagée après avoir gratté la couche d'oxydes du cycle 1. (1 point) une seule durée d'essai permet d'extrapoler la valeur à 520s.

N° Combinaison	Épaisseur consommée en mm		
	2 cycles-Couche d'oxydes ôtée	2 cycles-Couche d'oxydes conservée	Valeur extrapolée pour un essai en continu de 520s
1	1,67 ± 0,2	1,32 ± 0,7	1,3 ± 0,2
2	1,31 ± 0,2	0,65 ± 0,3	1,8 ± 0,1 (1 point)
6*	0,39 ± 0,2 #	0,68 ± 0,3	1,1 ± 0,3
3**	2,22 ± 0,2 ##	1,30 ± 0,4	1,7 ± 0,6 (1 point)
4**	1,99 ± 0,4	1,31 ± 0,4	1,0 ± 0,3 (1 point)
5**	-	2,08 ± 0,2	1,6 ± 0,4 (1 point)
Référence			
C_f/C-ZrB₂-SiC-Si	-	1,09 ± 0,4	1,6 ± 0,4

Lorsque la couche d'oxydes est ôtée après le cycle 1, l'épaisseur consommée mesurée après le cycle 2 est supérieure à la valeur extrapolée pour un essai sous torche en continu d'une durée totale de 520s. En effet, aucune couche de carbures ou d'oxydes ne protège les matériaux en début de cycle 2 et la formation de la nouvelle couche d'oxydes nécessite la consommation de matériau sain uniquement (il n'y a plus de couche de carbures, le composite est à nu).

Lorsque la couche d'oxydes est conservée après le cycle 1, les épaisseurs consommées sont plus faibles que dans le cas précédent. L'oxydation/corrosion se poursuit avec la présence de la couche d'oxydes protectrice en surface formée au cours du 1^{er} cycle. En comparaison avec les valeurs d'épaisseurs consommées extrapolées pour une durée d'essai totale de 520s, les épaisseurs consommées obtenues après le 2^{ème} cycle semblent légèrement inférieures. Le maintien de l'effet protecteur de la couche d'oxydes du cycle 1 est vérifié. La présence de cette couche d'oxydes permet de conserver une oxydation progressive du matériau sain.

Au bilan, à partir du nombre restreint d'échantillons, les valeurs d'épaisseurs consommées obtenues ne permettent de dégager qu'une tendance globale du comportement des matériaux. L'effet du 2nd cycle d'exposition à la torche oxyacétylénique en conservant la couche d'oxydes formée au cycle 1 semble cependant permettre une dégradation ralentie des matériaux vis-à-vis des essais cyclés où la couche d'oxydes est ôtée. Pour assurer la formation d'une nouvelle couche d'oxydes protectrice à partir d'un composite mis à nu, une épaisseur consommée un peu plus importante est nécessaire. L'influence de l'état de surface initial des échantillons est démontrée.

III.3.b. Épaisseurs de la couche globale d'oxydes

Après les essais cyclés, certaines couches d'oxydes ont pu être récupérées et leurs épaisseurs mesurées (Tableau 60). Lorsque la couche d'oxydes est ôtée après le cycle 1, l'épaisseur totale de la couche oxydée est logiquement plus faible que dans le cas où la couche d'oxydes a été conservée. Il est possible de comparer les épaisseurs globales des couches d'oxydes formées lors des essais cyclés respectivement avec les valeurs obtenues dans le cas d'une exposition de 260s, et extrapolées à 520s.

Tableau 60 : Épaisseurs totales des couches d'oxydes formées pour les composites C_i/C-ZrB₂-ZrC-SiC des combinaisons 1, 2, 6*, 3**, 4** et 5** après une exposition sous torche oxyacétylénique de 260s et les valeurs extrapolées à 520s, ainsi que les essais de 2 cycles de 260s dont la couche d'oxydes a été ôtée ou conservée. #Couche d'oxydes détruite au refroidissement. ##couche de carbures initiale épaisse et morceau d'oxydes trop adhérents pour être ôtés. (1 point) une seule durée d'essai permet d'extrapoler la valeur à 520s.

N° Combinaison	Épaisseur globale de la couche d'oxydes en mm			
	Essai de 260s	Essai cyclé Couche d'oxydes ôtée	Essai cyclé Couche d'oxydes conservée	Valeur extrapolée à un essai de 520s
1	0,77 ± 0,2	0,71 ± 0,1	0,90 ± 0,2	1,5 ± 0,2
2	#	1,27 ± 0,6	0,42 ± 0,1	1,0 ± 0,3 (1 point)
6*	#	0,60 ± 0,2 ##	1,74 ± 0,5	0,9 ± 0,2
3**	1,89 ± 0,3	1,22 ± 0,3	1,82 ± 0,4	3,8 ± 0,5 (1 point)
4**	1,65 ± 0,4	1,48 ± 0,2	3,59 ± 1,4	3,3 ± 0,9 (1 point)
5**	#	-	3,01 ± 0,9	-
Références				
C_i/C-ZrB₂- SiC-Si	0,17 ± 0,1	-	0,66 ± 0,2	0,5 ± 0,3

Les épaisseurs d'oxydes obtenues après un essai sous torche de type « 2 cycles-couche d'oxydes ôtée » sont comparables à celles obtenues après un essai en continu d'une durée totale de 260s sur un composite sain. Malgré une surface endommagée volontairement lors de l'enlèvement de la couche d'oxydes, la matrice ZrB₂-ZrC-SiC permet de former une couche d'oxydes protectrice, identique d'un point de vue structurale et morphologique aux essais en continu à durée variable. Les essais cyclés où la couche d'oxydes intermédiaire est conservée, pourraient être assimilés à des essais en continu de 520s. Néanmoins, le nombre restreint de mesures disponibles pour extrapoler la valeur à 520s ne permet de dégager qu'une tendance globale de comportement.

D'après les observations réalisées en section, la rétention d'une quantité de silice plus importante pourrait favoriser le développement d'une couche d'oxydes plus dense. Ainsi, l'épaisseur globale d'oxydes serait abaissée. La protection apportée semble bénéfique et permet de limiter l'épaisseur consommée, comme montré précédemment. La dégradation d'une partie de la couche d'oxydes formée au cycle 1 ne peut être écartée sous les hautes vitesses de gaz lors du 2^{ème} cycle d'exposition sous torche.

Au bilan, si la couche d'oxydes du cycle 1 est ôtée, alors l'épaisseur d'oxydes globale après le cycle 2 est comparable à un essai d'une durée totale de 260s. Si la couche d'oxydes du cycle 1 est conservée, alors l'épaisseur d'oxydes finale après le cycle 2 est comparable à un essai de 520s. En effet, l'oxydation réalisée lors du 1^{er} cycle permet l'établissement d'une sous-couche protectrice lors du cycle 2. Cette sous-couche constituée de ZrO₂ et SiO₂ ralentit l'oxydation et conduit à une épaisseur d'oxydes finale plus faible qu'un essai d'une durée totale de 520s.

III.3.c. Comparaison entre les épaisseurs d'oxydes formées et de matériau consommées

Le rapport entre l'épaisseur d'oxydes formée et l'épaisseur de matériau consommée permet de se rendre compte des différences de comportements en fonction des conditions d'essai. En tenant compte des valeurs de référence $e_{\text{oxydes}}/e_{\text{conso}}$ obtenues avec les essais en continu à durée variable, lorsque l'échantillon est soumis à un essai cyclé où la couche d'oxydes intermédiaire est ôtée, une épaisseur plus importante de matériau sain est consommée par rapport à la couche d'oxydes formée. Le réamorçage de l'oxydation et de la protection se fait sur un matériau déjà endommagé où les fibres de carbone sont mises à nue et ne sont plus protégées. Des valeurs inférieures à 1 sont donc obtenues, puisque l'épaisseur de la couche d'oxydes est uniquement celle formée et restante à l'issue du 2^{ème} cycle.

Dans le cas des essais cyclés où la couche d'oxydes est conservée, le rapport devrait être similaire à celui obtenu pour une exposition à durée variable. Néanmoins comme montré précédemment les épaisseurs totales d'oxydes diminuent. La couche peut avoir été dégradée fortement par le flux, ou comme exposé dans la partie précédente, la couche d'oxydes du cycle 1 permet de ralentir efficacement la consommation de matériau et l'épaisseur de la couche d'oxydes finale est plus faible.

Tableau 61 : Moyennes des rapports épaisseur d'oxydes / épaisseur consommée ($e_{\text{oxydes}}/e_{\text{conso}}$) pour les échantillons des combinaisons 1, 2, 6*, 3, 4** et 5**, et références SiC fritté et C_f/C-ZrB₂-SiC-Si. #un seul échantillon a permis de mesurer simultanément l'épaisseur consommée et l'épaisseur d'oxydes formée. ##couche de carbures initiale importante et morceau d'oxydes trop adhérents pour être ôtés.**

N° combinaison	Proportion des phases dans la matrice en %vol.			Moyenne du rapport $e_{\text{oxydes}}/e_{\text{conso}}$		
				Exposition sans cyclage	2 cycles–Couche d'oxydes ôtée	2 cycles–Couche d'oxydes conservée
	ZrB ₂	ZrC	SiC			
1	32	26	42	1,21 ± 0,5	0,59 ± 0,3	0,68 ± 0,5 #
2	34	61	5	1,53 ± 1,1 #	0,95 ± 0,6	0,65 ± 0,4 #
6*	38	54	8	1,25 ± 0,5	1,54 ± 1,1 # et ##	2,56 ± 1,9 #
3**	34	52	14	3,10 ± 2,5 #	0,55 ± 0,2 #	1,40 ± 0,7 #
4**	28	56	16	3,17 ± 1,7 #	0,74 ± 0,3 #	2,74 ± 1,8 #
5**	43	46	11	-	-	1,45 ± 0,6 #
Références						
C _f /C-ZrB ₂ -SiC-Si	<50	0	>>20	0,55 ± 0,3	-	0,69 ± 0,4

Dans la partie suivante, des hypothèses quant aux mécanismes de formation des couches d'oxydes sont proposés en s'appuyant sur les observations réalisées et en fonction des constituants de la matrice. Les avantages et inconvénients de chaque constituant de la matrice sont mis en évidence afin de déterminer les compositions de matrice les plus protectrices.

IV. Discussion sur la protection des composites C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC

Dans cette partie, le lien entre les mécanismes d'oxydation/corrosion issus de la littérature et les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse permettent de proposer des hypothèses quant au processus de dégradation des composites C_f/C-ZrB₂-ZrC-SiC élaborés par APS et RMI.

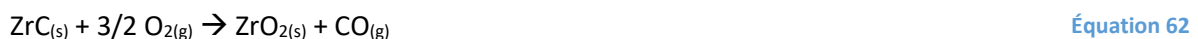
IV.1. Formation des phases oxydes et comportement à T>2000°C

En conditions de propulsion, la température passe en quelques secondes, voire dizaines de secondes, de la température ambiante à une température supérieure à 2000°C. La vitesse et la composition chimique du flux gazeux ont une influence certaine sur la stabilité chimique, thermique et mécanique des phases oxydes formées. Dans l'application visée, les flux gazeux peuvent atteindre des vitesses de l'ordre de plusieurs centaines de m/s. Les mélanges gazeux sont complexes. Dans le cas le plus sévère sous torche oxyacétylénique, la flamme est constituée de C₂H₂, H₂O et CO₂ (réaction idéale de combustion). Les tests sont réalisés sous atmosphère ambiante, et la présence des espèces gazeuses environnantes (O₂, N₂ ...) devrait également être prise en compte, mais leur interaction devrait rester fortement limitée avec les matériaux.

Après les essais, les oxydes principalement détectés sont ZrO₂ et SiO₂. La distribution et la microstructure de ces phases semblent dépendantes de la répartition et de la quantité des constituants matriciels initiaux ZrB₂, ZrC et SiC. Ainsi, en s'appuyant sur les observations réalisées au cours de ces travaux plusieurs hypothèses sont formulées pour expliquer le développement des couches d'oxydes sur les matériaux à T>2000°C et justifier de la protection apportée au composite C_f/C par la matrice ZrB₂-ZrC-SiC.

- **Oxydation des phases contenant Zr :**

Dans les composites testés, la phase ZrO₂ peut être formée à partir de ZrC (Équation 62) et ZrB₂ (Équation 63) présents dans la matrice. De manière systématique, l'oxyde de bore B₂O₃ est formé à l'état liquide dès 450°C à partir de ZrB₂ (T_{fusion} = 450°C, Équation 63), et passe à l'état gazeux quasi instantanément aux températures supérieures à 1850°C (Équation 64 Équation 66). Après les tests sous torche, aucune trace de bore n'est effectivement retrouvée. Dans la flamme, la présence d'eau favorise également la volatilisation de B₂O₃ sous la forme d'espèces volatiles H_xB_yO_z telles que HBO₂ et H₃BO₃ par exemple (Équation 65 et Équation 66) [MESCHI, 1960].



La zircone se développe généralement sous la forme d'une structure colonnaire [PARTHASARATHY, 2007]. À travers cette structure poreuse, la volatilisation de B_2O_3 vers la surface est très peu limitée. Après évaporation complète de la borine, le squelette de ZrO_2 reste adhérent à ZrB_2 .

Dans le cas de ZrC , l'oxyde ZrO_2 formé est très poreux et n'est pas adhérent à ZrC au-dessus de 1700°C [CLOUGHERTY, 1968 ; WANG, 2012-2 ; PAUL, 2013]. La formation conjointe d'un oxyde solide et d'une phase gazeuse, dont la quantité est importante aux températures supérieures à 1700°C , peut contribuer à accroître la formation de porosités dans la couche d'oxydes. Dans les composites testés, ZrC se trouve en surface des matériaux sous la forme d'une couche dense. L'aspect poreux et poudreux a bien été observé en surface après refroidissement. Certaines couches apparaissent adhérentes au substrat notamment lorsque ZrC n'est pas la phase majoritaire de ce substrat. Aux températures supérieures, à 2000°C un frittage local peut conduire à une consolidation partielle de l'oxyde poreux.

Dans le cas de ZrB_2 , la formation simultanée de ZrO_2 et B_2O_3 conduit à un oxyde plus volumineux que celui formé à partir de ZrC (les variations volumiques sont respectivement d'environ 3,2 et 3,0 pour ZrB_2 et ZrC). Si B_2O_3 occupe de manière transitoire l'espace entre les colonnes de ZrO_2 , cet oxyde contribue à la création plus importante de porosité et donc à l'apparition de cette structure poreuse particulière. L'estimation de la porosité finale dans la couche d'oxydes après évaporation de B_2O_3 ou CO est respectivement d'environ 64 et 54%vol. pour ZrB_2 et ZrC . Sachant que CO se forme instantanément sous forme gazeuse, seule son accumulation dans la couche d'oxyde peut contribuer à l'augmentation de la porosité (voire conduire à un écaillage prématuré de la couche d'oxydes). La porosité ouverte présente dans la couche d'oxyde ZrO_2 (entre les colonnes par exemple) semble permettre l'évacuation efficace des espèces gazeuses.

Lors de la montée en température, l'existence d'une transformation allotropique réversible de la zircone est également à prendre en compte. Un passage de la phase monoclinique à la phase quadratique survient à environ 1150°C et entraîne une contraction « instantanée » de la structure de l'ordre de 4,5%. Mais pour tous les matériaux testés, les couches d'oxydes sont adhérentes durant toute la durée des essais. Seule l'étape de refroidissement induit un écaillage du fait : (i) des différences importantes entre les coefficients d'expansion thermique des composés oxydes et non oxydes, mais également à cause de (ii) l'augmentation de volume qui accompagne la transformation allotropique de la phase quadratique vers la phase monoclinique de la zircone.

Pour la plupart des échantillons testés la couche d'oxydes est principalement constituée de ZrO_2 . Mais pour certains échantillons, de la silice est également identifiée.

- **Formation de SiO_2 :**

La silice, SiO_2 , peut être formée uniquement à partir de SiC selon la réaction de l'Équation 67. Sous faible pression d' O_2 et sous atmosphère corrosive la silice se volatilise rapidement sous la forme de $\text{SiO}_{(\text{g})}$ (Équation 68) ou d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes ($\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z$) pour des températures supérieures à 1000°C (majoritairement $\text{Si}(\text{OH})_4$ pour l'Équation 69 [OPILA, 1997], et $\text{SiO}(\text{OH})_2$ pour l'Équation 70 [JACOBSON, 2005]). Lors de la montée en température, la silice permet la protection du matériau sous-jacent de manière transitoire avant d'être volatilisée totalement. Un verre borosilicaté peut également être formé et permettrait une meilleure stabilisation thermochimique de B_2O_3 à plus haute température [MONTEVERDE, 2002 ; PAUL, 2013]. Au vu des

températures atteintes et des résultats de la caractérisation physico-chimique, la volatilisation de SiO₂ est importante, et celle de B₂O₃ est totale.



La silice n'étant pas présente en surface après les essais (sur tous les échantillons), la ré-oxydation de SiO_(g) vers SiO_{2(s,l)}} n'a pas lieu (SiO_(g) peut être formé proche de l'interface matériau sain/oxydes, là où P_{O2} est plus faible). La flamme impactant les échantillons ne contient l'oxygène que sous la forme de réactifs de moindre pouvoir oxydant : H₂O et CO₂. À la surface de la couche d'oxydes, la volatilisation de la silice sous la forme d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes est donc fortement accentuée dans les conditions d'essais utilisées.

La structure colonnaire de la zircone peut permettre à une très faible proportion de silice de rester confinée entre les colonnes (colonnes très peu espacées, <1µm). La surface pouvant réagir avec les gaz oxydants et corrosifs étant réduite, la volatilisation peut être limitée. La quantité de silice retenue ne permet cependant pas de remplir le reste de la porosité, de plus grandes dimensions.

Lors des essais cyclés où la couche d'oxydes est conservée, la volatilisation de la silice est atténuée au sein du squelette solide, sous la couche externe de ZrO₂ formée lors du 1^{er} cycle. Dans ce cas, il semble que la porosité ouverte vers la surface soit réduite. Un frittage très localisé des colonnes de ZrO₂ lors du 2nd échauffement de la surface pourrait avoir lieu. Le coefficient de variation volumique associé à l'oxydation de SiC en SiO₂ est de l'ordre de 2,2 et sa viscosité diminue fortement avec l'élévation de la température. Ainsi, un remplissage efficace de la porosité est observé dans la sous-couche ZrO₂-SiO₂. La diffusion des espèces oxydantes et corrosives est ralentie grâce à la présence de cet oxyde liquide. L'effet bénéfique de la couche ZrO₂-SiO₂ est démontré sur les échantillons testés, malgré une épaisseur consommée importante du fait d'une dégradation superficielle et de la présence plus importante du C_f/C dont le comportement en oxydation est actif.

- **Réactivité entre ZrO₂/SiC/SiO₂ :**

Dans le cas des composites de la combinaison 1, où la proportion de SiC après élaboration est la plus élevée dans la matrice (au moins 40%vol.), la silice formée en grande quantité remplit une partie des espaces entre les grains et les colonnes de ZrO₂ (elle contient également des grains de SiC partiellement oxydés).

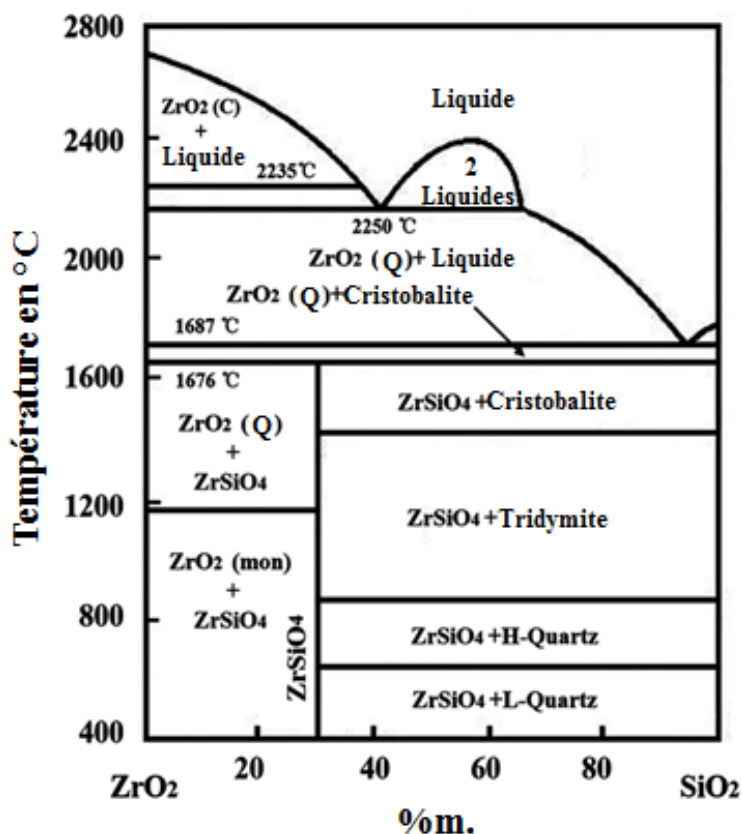
La présence de cette couche ne permet pas d'améliorer sensiblement la résistance à l'oxydation puisque les valeurs d'épaisseurs consommées sont similaires à d'autres compositions testées. L'avantage de cette couche est cependant démontré au refroidissement puisque les couches d'oxydes formées sont adhérentes et ne s'écaillent pas. Une meilleure compatibilité thermomécanique avec le matériau sain est obtenue, notamment grâce au gradient de coefficient d'expansion thermique lié à la nature des différentes phases présentes. Le squelette de ZrO₂ solide assure la tenue mécanique de la couche d'oxydes au cours des expositions sous torche. Il sert également d'enveloppe à la phase liquide

qui ne peut donc pas être éjectée par le flux gazeux. La présence de SiC est également constatée. La coexistence de ces phases à l'équilibre permet de moduler les coefficients d'expansion thermique de la couche. Ainsi lors du refroidissement les variations volumiques sont accommodées et la couche oxydée reste adhérente au matériau sous-jacent.

Contrairement aux composites élaborés par RMI de Si de type C_f/C -ZrB₂-SiC-Si (Chapitre III), la silice peut uniquement être formée à partir de SiC dans les composites issus de la combinaison 1. La quantité importante de ZrC, également présente dans ces composites, augmente la quantité d'espèces CO et/ou CO₂ gazeuses pouvant être formée. Dans la littérature, la réaction de formation de SiC et de ZrO₂ à partir de SiO₂ et ZrC est mise en avant (cas du frittage sous vide par pressage à chaud et par SPS de mélanges ZrB₂-ZrC-SiC dès 1650°C) [MEDRI, 2005]. Compte tenu de l'importante source de carbone disponible grâce au composite C_f/C , cette réaction pourrait être entretenue lors des tests. Cependant, pour les autres compositions de matrice élaborées au cours de cette thèse (avec des proportions en SiC au moins de moitié), aucune trace de SiC n'a été retrouvée avec ZrO₂ et SiO₂ dans les couches oxydées.

D'autres travaux ont montré la coexistence de SiC et ZrO₂ dans le cas d'essais d'oxydation à plus faible température, environ 1327°C [LEVINE, 2002]. L'effet de barrière thermique auquel contribue la couche externe de ZrO₂ abaisse la température des couches d'oxydes sous-jacentes. Par exemple, la zircone yttrée (YSZ, stabilisée en phase cubique) permet une diminution de la température d'environ 1°C/μm [NICHOLLS, 2003]. Mais les mesures de températures en face arrière montrent que la température atteinte à cœur des composites est supérieure à 1327°C lors de tous les essais sous torche oxyacétylénique. Les cinétiques d'oxydation et les équilibres thermodynamiques peuvent cependant être favorables à la coexistence de ZrO₂, SiO₂ et SiC.

La quantité importante de SiO₂ liquide formée ne semble pas provoquer de dégradation accélérée, comme cela avait pu être montré dans la littérature [OPILA, 2004]. D'après le diagramme de phase SiO₂-ZrO₂ (Figure 153), au-dessus de 1687°C, ZrO₂(Q) est en équilibre avec une phase liquide riche en SiO₂. À la température de test (>2000°C), l'oxyde solide ZrO₂ est à l'équilibre avec la phase liquide SiO₂ capable de dissoudre au moins 20% m. de ZrO₂. La phase liquide mixte ZrO₂-SiO₂ semble être créée d'après les observations réalisées au sein des couches oxydées formées après 2 cycles successifs sans ôter la première couche d'oxydes. En effet, des zones avec une structure typique issue de la solidification d'un équilibre eutectique sont observées dans la sous-couche d'oxydes plus riche en silice (couche ZrO₂-SiO₂-SiC). Cependant, la zircone n'est pas dissoute dans la silice d'après les analyses EDX. Le composé défini ZrSiO₄ n'est pas identifié. La rétention d'une plus grande quantité de SiO₂ au sein des couches d'oxydes et la capacité de formation de SiO₂ en continu sont mises en évidence par la présence conjointe de SiO₂ et de SiC (Figure 151).

Figure 153 : Diagramme de phase binaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [LIU, 2015].

- **Bilan sur la propagation de l'oxydation/corrosion :**

Dans la littérature, l'oxydation de composés de type $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$ (contenant entre 6 et 35%vol. de SiC) conduit à la formation d'une zone appauvrie en SiC observée sous le front d'oxydation dans le matériau sain [CLOUGHERTY, 1968 ; OPILA, 2004 ; FAHRENHOLTZ, 2007-2 ; ANDREANI, 2010 ; BARRE, 2015 ; SHUGART, 2015]. L'appauvrissement en SiC est associé à l'oxydation active de SiC sous une très faible pression partielle en espèces oxydantes. Dans ces travaux, l'oxydation se propage sous la forme d'un front d'oxydation/corrosion homogène, et aucune zone d'oxydation préférentielle n'a été identifiée. Les conditions locales de la phase gazeuse très riche en CO et CO_2 contribuent à limiter l'oxydation active de SiC et semblent empêcher la création d'une zone appauvrie en SiC.

Malgré une quantité importante de carbone (fibres et matrice PyC), celui-ci n'est pas consommé préférentiellement par les espèces oxydantes et corrosives. Son oxydation se fait progressivement le long du front d'oxydation. Dans les couches d'oxydes, et notamment dans la couche externe de ZrO_2 , la présence de macroporosités à l'emplacement initial de torons de fibres prouve la bonne tenue mécanique de la couche d'oxydes vis-à-vis du flux gazeux. La structure colonnaire et poreuse de la zircone semble accroître la résistance au cisaillement de la couche.

L'accumulation excessive des espèces gazeuses dans la couche d'oxydes et à l'interface oxydes/matériau sain ne peut pas se produire. En effet, la porosité ouverte permet l'évacuation efficace des espèces gazeuses CO et CO_2 formées à partir du carbone et des phases carbures ZrC et SiC. Le décollement de la couche d'oxydes (à cause des surpressions en espèces gazeuses) et une dégradation accélérée du matériau sain sont ainsi évités.

Dans la partie suivante, la protection apportée aux composites C_f/C sous la forme d'une matrice est comparée aux caractéristiques d'une protection sous la forme de revêtement. Il s'agit de mettre en avant l'intérêt d'une matrice UHTC en tant que protection efficace à cœur du matériau.

IV.2. Efficacité de la protection apportée par une matrice

Dans le Chapitre I, la revue bibliographique a permis de mettre en avant les caractéristiques nécessaires à une bonne protection sous la forme d'un revêtement (Figure 154). La plupart de ces caractéristiques sont également valables localement pour une protection sous la forme d'une matrice afin d'assurer pleinement les rôles anti-oxydation et anti-corrosion recherchés à $T > 2000^{\circ}\text{C}$ pour la protection de composites C_f/C sous flux gazeux oxydant et corrosif à haute vitesse. Les composites élaborés et testés dans ces travaux présentent des matrices de type $ZrB_2\text{-SiC-Si}$ et $ZrB_2\text{-ZrC-SiC}$.

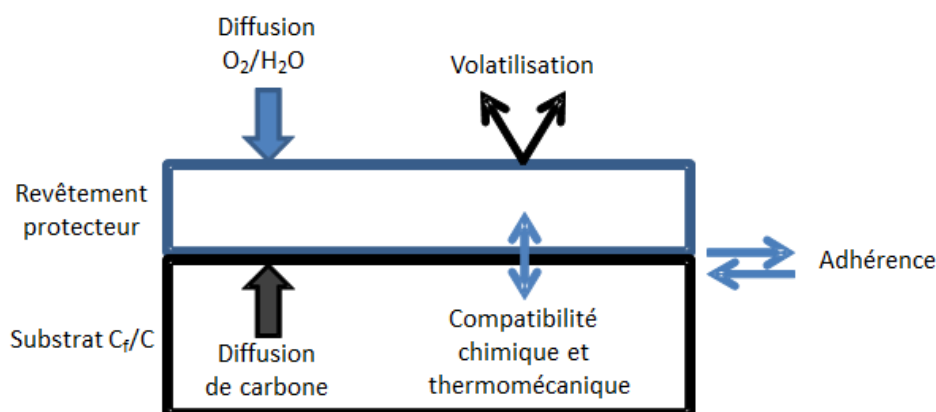


Figure 154 : Schéma des caractéristiques nécessaires pour une protection de surface sur substrat carboné [STRIFE, 1988].

- **Limiter la porosité ouverte pour limiter les chemins d'accès préférentiels à cœur du matériau après élaboration :**

Une des premières caractéristiques recherchées est d'obtenir un matériau dense après élaboration. En effet, si le matériau contient peu de porosités ouvertes et/ou de fissures après élaboration, alors les espèces oxydantes et corrosives n'auront pas de chemins d'accès préférentiels à cœur du matériau. Il s'agit en fait de sceller le matériau, de le rendre étanche aux espèces oxydantes et corrosives.

Les composites C_f/C -UHTC élaborés dans ces travaux présentent peu de fissures et une porosité ouverte inférieure à 5%vol. grâce à la présence d'une couche de carbures en surface et au bon remplissage des pores initiaux du renfort C_f/C . De plus, la microstructure obtenue permet d'assurer la bonne continuité des phases entre le renfort fibreux et la matrice $ZrB_2\text{-ZrC-SiC}$ ou $ZrB_2\text{-SiC-Si}$. Ce comportement global est également observé lors d'essais cyclés malgré l'élimination de la couche de carbures initiale.

- **Conserver une bonne adhérence tout au long de l'utilisation (de T_{ambiante} à $T > 2000^{\circ}\text{C}$) :**

Les problèmes d'adhérence entre les matériaux protecteurs et le substrat sont source de délaminage et d'écaillage, et sont souvent mis en évidence dans le cas d'une protection par des revêtements de surface. L'adhérence est généralement favorisée par une bonne compatibilité chimique et mécanique de la température ambiante à la température d'utilisation $T \geq 2000^{\circ}\text{C}$.

Dans le cas d'une matrice, l'adhérence de la protection est accrue par un ancrage mécanique des matériaux protecteurs avec le renfort fibreux. En effet, l'interpénétration des composés de la matrice et du renfort fibreux permet d'augmenter la surface de contact et limite ainsi l'écaillage prématuré de la protection lors de la montée en température jusqu'à $T > 2000^\circ\text{C}$ et tout au long du palier en température. En plus d'un ancrage physique, lors de l'élaboration de la matrice, les interactions chimiques entre les différents précurseurs ont permis d'obtenir une microstructure à gradient de composition. La liaison forte créée à l'interface $\text{PyC}/\text{matrice}$ grâce à la présence de SiC assure la cohésion de l'ensemble. Les différences entre les coefficients d'expansion thermique sont modérées au sein du matériau grâce à la matrice multi-phasée. Après les essais, la microstructure de la matrice reste inchangée au niveau du matériau sain avec toujours très peu de fissures, ce qui démontre une bonne stabilité thermique et chimique à $T > 2000^\circ\text{C}$.

Le comportement à très haute température et sous flux gazeux oxydant et corrosif des matériaux composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ et $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ montre la formation d'une couche d'oxydes qui reste adhérente tout au long des essais. La matrice multi-phasée crée un gradient de composition le long de l'interface oxydes/matériau sain qui limite l'apparition de contraintes et assure la continuité entre les phases oxydes et non oxydes.

En cours de refroidissement, les contraintes résiduelles d'origine thermique et les changements de structures des phases oxydes (notamment la transformation allotropique de la zirconie de la phase quadratique à la phase monoclinique) conduisent cependant à l'écaillage de la couche d'oxydes, dans le cas des composites $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$. Néanmoins, d'après les essais, l'adhérence de la couche d'oxydes sera effective en cours d'utilisation, sachant que l'application principale ne vise qu'une seule utilisation des matériaux. Les essais cyclés ont permis de montrer la possibilité d'obtenir une nouvelle couche d'oxydes tout aussi protectrice quel que soit l'état de la surface des matériaux.

- **Propriété de barrière environnementale :**

Les observations en section réalisées après les essais ont montré la propagation de l'oxydation sous la forme d'un front homogène, sans zones d'oxydation préférentielles. Bien que la couche d'oxydes soit poreuse et permette le transport des espèces oxydantes et corrosives jusqu'au front d'oxydation, aucune accélération de la dégradation n'est observée. En effet, le matériau-jacent est sain et non oxydé.

Dans certains échantillons et selon les conditions d'essais (essais cyclés avec conservation de la couche d'oxydes), la présence d'une couche mixte contenant ZrO_2 et SiO_2 peut agir comme une barrière de diffusion aux espèces oxydantes et corrosives. En effet, la silice liquide peut napper le matériau non oxydé et aussi combler une partie des porosités du squelette solide de ZrO_2 . La diffusion des espèces oxydantes et corrosives peut dans ce cas être ralentie. L'effet bénéfique de cette couche sur la diminution de l'épaisseur consommée n'est cependant pas démontré sur les échantillons testés : $\text{ZrO}_{2(s)}$ est un fort conducteur ionique à très haute température [FOX, 2004 ; MOULIN, 2008] et $\text{SiO}_{2(l)}$ présente un faible coefficient de diffusion moléculaire (dépendant de la pression partielle de l'espèce considérée et de la température pour O_2 et H_2O) [DEAL, 1965 ; DOREMUS, 1976]. Mais cette couche est bénéfique lors du refroidissement puisque la présence de l'oxyde liquide permet de mieux accommoder les variations de volumes et permet d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxydes au matériau sain.

- **Propriété de barrière thermique :**

Le gradient de température mesurée entre la surface impactée par la torche et la surface arrière des échantillons témoigne d'un effet de barrière thermique efficace. La couche d'oxydes formée en surface lors des essais est principalement constituée de ZrO_2 poreux. La composition chimique réfractaire et la microstructure poreuse sont à l'origine de ce caractère isolant. Ainsi, le transfert de la chaleur est limité vers le matériau sous-jacent. L'accumulation de la chaleur au niveau de la couche d'oxydes implique un échauffement plus rapide de la surface impactée par la torche dans le cas des essais cyclés. L'avantage est de limiter l'échauffement de l'ensemble de la pièce. Par exemple, lors de l'application sur des pièces de plus grandes dimensions (épaisseur supérieure à 5mm, épaisseur initiale des échantillons testés), la température en face arrière sera diminuée ou au moins constante (comme montré lors des différents essais), et permettra d'éviter la mise en place de dispositifs d'isolation ou de refroidissement conséquents qui alourdissent les lanceurs.

Au bilan, un revêtement monphasé et dense permet de ralentir efficacement l'oxydation, mais les épaisseurs nécessaires pour une protection efficace durant l'application peuvent être importantes, au moins 1mm dans certains cas. Les matrices $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ et $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ de compositions chimiques variables ont toutes permis de limiter la propagation de l'oxydation (potentiellement sur l'ensemble de la pièce, contrairement à un revêtement). Le front d'oxydation homogène qui se propage à travers le matériau sain crée une couche d'oxydes adhérente au composite. Cette couche d'oxydes combine les propriétés de barrière environnementale et de barrière thermique.

La compatibilité thermomécanique et chimique des composés à $T > 2000^\circ\text{C}$ de chacune des phases oxydes et non oxydes permet la protection du renfort fibreux C_f/C en assurant l'adhérence de la couche d'oxydes. La microstructure poreuse de ZrO_2 résiste mécaniquement au cisaillement imposé par les hauts flux gazeux, et permet l'évacuation des espèces gazeuses, évitant ainsi l'éclatement de la couche d'oxydes. Sous le front d'oxydation, le matériau sain est constitué du renfort C_f/C et de la matrice $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ ou $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$. De ce fait, la couche d'oxydes peut être régénérée et reformée dans le cas d'une réutilisation.

Dans le paragraphe suivant, le classement des compositions chimiques des matrices testées est réalisé vis-à-vis des résultats obtenus et permet d'extraire la composition chimique la plus prometteuse. Une comparaison avec plusieurs résultats issus de la littérature est exposée.

IV.3. Classement des compositions chimiques de matrice

Le rôle protecteur de ZrB_2 , ZrC et SiC a été expliqué dans les paragraphes précédents. La présence du squelette solide de ZrO_2 est obtenue grâce à l'oxydation de ZrC et de ZrB_2 . La porosité obtenue dans la couche d'oxydes est plus importante à partir de ZrB_2 du fait de la formation et de l'évaporation quasi-instantanée de B_2O_3 . La présence de ZrB_2 peut être considérée comme nécessaire pour conserver une couche d'oxydes adhérente. En effet, ZrO_2 lorsqu'il est formé à partir de ZrB_2 reste adhérent, contrairement à ZrO_2 sur ZrC . Les échantillons testés ne permettent pas de distinguer d'influence notable lorsque ZrC varie d'environ 25 à 55%vol. dans la matrice, et respectivement lorsque ZrB_2 varie d'environ 45 à 25%vol.

La présence de SiC dans le matériau sain permet également de modérer le coefficient d'expansion thermique global de la matrice, et contribue à maintenir une bonne adhérence de la couche d'oxydes au substrat non oxydé. Son oxydation induit la formation de SiO_{2(l)} qui permet de napper le matériau non oxydé et de combler une partie de la porosité du squelette de ZrO₂. Néanmoins, dans les conditions de test, cet oxyde est rapidement volatilisé sous la forme SiO_(g) ou H_xSi_yO_{z(g)}. Seules les compositions initiales de matrice de type ZrB₂-ZrC-SiC contenant plus de 40%vol. de SiC (et les matrices de type ZrB₂-SiC-Si) permettent la formation d'une couche de type ZrO_{2(s)}+SiO_{2(l)}, mais l'effet bénéfique de cette couche n'a pas été confirmé.

La durée d'application visée pour les matériaux est de l'ordre de 180s. Un classement des échantillons peut être réalisé au vu des épaisseurs consommées obtenues (Tableau 62). La composition chimique de matrice permettant de fortement limiter la dégradation du composite C_f/C est issue de la combinaison 4** : 28%vol. ZrB₂ + 56%vol. ZrC + 16%vol. SiC (pour un comblement d'environ 45%vol. par APS). Cette composition semble se rapprocher de la composition de référence issue de la littérature qui préconise une proportion d'environ 20%vol. de SiC. Ces résultats tendent à montrer qu'un rapport volumique ZrB₂/ZrC d'environ 0,5 permet une protection efficace du composite C_f/C, lorsque que SiC est présent à hauteur de 20%vol.

Tableau 62 : Classement des compositions de matrice testées sous torche oxyacétylénique pendant 260s en fonction de la vitesse de dégradation au niveau de la zone d'impact de la torche. #une seule condition d'essai permet d'extraire la valeur de vitesse de dégradation.

Classement	N° Combinaison	Vitesse de dégradation en µm/s	Composition de la matrice en %vol. (pour un comblement par les poudres de 45%vol. par APS)		
			ZrB ₂	ZrC	SiC
+++	4**	2,00 ± 0,5 #	28	56	16
++	6*	2,13 ± 1,1	38	54	8
+	1	2,41 ± 0,6	32	26	42
+ -	C _f /C-ZrB ₂ -SiC-Si	3,02 ± 0,7	<45	-	(Si+SiC)>>55
-	5**	3,04 ± 0,9 #	43	46	11
--	3**	3,27 ± 1,2 #	34	52	14
---	2	3,54 ± 0,2 #	34	61	5

Les vitesses de dégradation obtenues dans ces travaux peuvent être comparées aux valeurs obtenues dans la littérature sur des matériaux monolithiques ou composites de compositions variées (Tableau 63). Si les conditions de test sous torche oxyacétylénique sont suffisamment sévères par rapport aux données de la littérature, alors les matériaux élaborés présentent des caractéristiques très satisfaisantes par rapport aux matériaux testés dans des conditions moins sévères. Dans tous les cas, la protection est efficace puisque les vitesses de dégradation mises en avant par la littérature pour différents types de substrats en carbone sont supérieures à 3,0µm/s [LI, 2012 ; LI, 2013-2].

Finalement, les résultats obtenus dans ces travaux ont permis de classer différentes compositions de matrice contenant ZrB₂-ZrC-SiC et ZrB₂-SiC-Si élaborées par APS et RMI. L'optimisation des compositions de matrice n'apparaît pas cruciale mais les tendances pourraient être confirmées. Cependant, l'optimisation des conditions d'élaboration peut être approfondie dans le but d'élaborer des pièces de plus grandes dimensions (notamment plus épaisses).

Tableau 63 : Exemple de vitesses de dégradation issues de la littérature pour différents types de matériaux à base d’UHTC [ANDREANI, 2010 ; PI, 2012 ; LI, 2012 ; LI, 2013-2 ; CHEN, 2014-2 ; BARRE, 2015 ; TONG, 2015-2].

Référence	Composition et type de matériau → monolithique (revêtement) ou composite (2D ou 3D)	Elaboration et conditions de test	Température maximale atteinte en °C (vitesse des gaz)	Vitesse de dégradation en µm/s (au centre de l’impact)
[BARRE, 2015]	Revêtement sur composite C _f /C ZrB ₂ + 10%vol. SiC	Elaboration et test par torche plasma orienté à 90° avec apport d’eau = conditions plus sévères que O ₂ seul ou sous air	2170 (v _{gaz} > 100m/s)	5,8
[BARRE, 2015]	Revêtement sur composite C _f /C ZrB ₂ + 10%vol. SiC	Elaboration et test par torche plasma orienté à 90° avec apport d’eau	2280 (v _{gaz} > 100m/s)	2,2
[BARRE, 2015]	Revêtement sur composite C _f /C ZrB ₂ + 11%vol. SiC + 2%vol. Y ₂ O ₃	Elaboration et test par torche plasma orienté à 90° avec apport d’eau	2480 (v _{gaz} > 100m/s)	3,0
[ANDREANI, 2010]	Monolithe ZrB ₂	Frittage flash (SPS) Test au four solaire sous atmosphère ambiante	2450 (convection)	4,2
[ANDREANI, 2010]	Monolithe SiC	Frittage flash (SPS) Test au four solaire sous atmosphère ambiante	1900 (convection)	15,0
[ANDREANI, 2010]	Monolithe ZrB ₂ +7,5%vol.SiC	Frittage flash (SPS) Test au four solaire sous atmosphère ambiante	2400 (convection)	7,7

[ANDREANI, 2010]	Monolithe $\text{ZrB}_2+20\%\text{vol.SiC}$	Frittage flash (SPS) Test au four solaire sous atmosphère ambiante	2250 (convection)	4,0
[ANDREANI, 2010]	Monolithe $\text{ZrB}_2+20\%\text{vol.SiC}$	Frittage flash (SPS) Test au four solaire sous atmosphère ambiante	2400 (convection)	18,3
[PI, 2012]	Composite 2D C/SiC-ZrB ₂ -ZrC	RMI de ZrSi_2 Test sous torche oxyacétylénique à 90°	3000 ($v_{\text{gaz}} > 100\text{m/s}$)	2,0
[LI, 2013-2]	Composite C/C-SiC-ZrC	Composite C_f/C nappé d'un mélange de poudres Zr, Si, C et ZrO_2 , et traité thermiquement Test sous torche oxyacétylénique à 90°	2300 ($v_{\text{gaz}} > 100\text{m/s}$)	0,3 à 2,3
[LI, 2012]	Composite C/C-SiC-ZrC	Composite C_f/C nappé d'un mélange de poudres Zr, Si, C et ZrO_2 , et traité thermiquement Test sous torche oxyacétylénique à 90°	2300 ($v_{\text{gaz}} > 100\text{m/s}$)	0,5 à 2,7
[CHEN, 2014-2]	Composite C/ZrC-ZrB ₂	PIP résine phénolique et poudre B_4C , et RMI de Zr Test sous torche oxyacétylénique à 90°	2000 ($v_{\text{gaz}} > 100\text{m/s}$)	10,0
[TONG, 2015-2]	Composite C/ZrC-ZrB ₂	RMI de l'eutectique Zr:B (86:14) sur des feutres de carbone Test sous torche oxyacétylénique à 90°	3000 ($v_{\text{gaz}} > 100\text{m/s}$)	0,1 à 7,0

V. Conclusion

Les composites de références C_f/C -SiC, utilisés actuellement dans les propulseurs spatiaux, sont des matériaux à conductivité thermique accrue. La protection est assurée par la présence d'un revêtement en surface sous la forme d'une couche dense et homogène de SiC. L'avantage de ces matériaux réside dans le comportement en oxydation homogène du seul matériau protecteur qu'est SiC. En effet, sous atmosphère oxydante et corrosive et à $T < 2000^\circ\text{C}$, SiC subit un régime d'oxydation passif. Mais au-dessus de 2000°C , son comportement devient actif puisqu'il forme de manière transitoire l'oxyde liquide $\text{SiO}_{2(l)}$, qui se volatilise sous la forme $\text{SiO}_{(g)}$ et $\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z(g)$. L'avantage d'une protection monophasée est d'obtenir un comportement en oxydation homogène sur l'ensemble du matériau et une évacuation accrue de la chaleur de par la conductivité thermique élevée de SiC et C qui limite l'échauffement de la pièce. Néanmoins, la protection du carbone devient inefficace dès que le revêtement est localement consommé ou endommagé par fissuration.

L'introduction de matériaux protecteurs sous la forme d'une matrice permet d'apporter une protection jusqu'au cœur des matériaux. Le choix des céramiques UHTC comme constituants de la matrice est justifié par les conditions d'application à très haute température sous atmosphère oxydante et corrosive. En effet, la combinaison de ZrB_2 , ZrC et SiC permet d'obtenir une couche d'oxydes protectrice au fur et à mesure que le front d'oxydation progresse. Les résultats ont montré que la dégradation des composites est progressive et qu'aucun chemin d'oxydation préférentiel n'est créé. Les valeurs des vitesses de dégradation sont similaires ou inférieures à celles de matériaux massifs (testés dans des conditions moins sévères). Les couches d'oxydes ralentissent la progression de l'oxydation en jouant les rôles de barrière environnementale et de barrière thermique. La nature des oxydes et leur microstructure permettent de jouer un rôle protecteur vis-à-vis de la consommation du composite C_f/C .

Des oxydes solides, liquides et gazeux sont produits par les réactions hétérogènes entre les gaz de la flamme, les composés initiaux de la matrice (système {B;C;Si;Zr}) et le composite C_f/C . L'oxyde solide ZrO_2 se développe sous la forme d'un squelette colonnaire et poreux qui permet la rétention d'une partie de la silice liquide et le comblement des pores selon la quantité de SiC initiale. Bien que la quantité de $\text{SiO}_{2(l)}$ reste généralement insuffisante pour combler toute la porosité de ZrO_2 (proportions de SiC initiales faibles), les composites sont préservés d'une dégradation catastrophique, comme observée dans le cas de composites C_f/C non protégés.

Les couches d'oxydes formées en surface sont adhérentes tout au long des essais d'oxydation. L'adhérence des couches d'oxydes est favorisée **(i)** par la bonne évacuation des espèces gazeuses qui ne s'accumulent pas et ne provoquent pas l'éclatement des couches d'oxydes ; mais également grâce **(ii)** au caractère multi-phasé du matériau non oxydé sous le front d'oxydation qui permet de modérer les différences de coefficient d'expansion thermique notamment.

Les essais sous torche oxyacétylénique simples ont permis de classer les compositions de matrice, et ont montré que la composition 28%vol. ZrB_2 + 56%vol.ZrC + 16%vol.SiC obtenue par APS d'un mélange de poudres (50%vol. ZrB_2 +25%vol. SiB_6 +25%vol. Si) et RMI de la composition $\text{Zr}_{0,912}\text{Si}_{0,088}$ semble la plus protectrice.

Les essais cyclés ont montré la capacité des matériaux à se protéger dans le cas d'une possible réutilisation des matériaux. L'endommagement de la couche d'oxydes formée lors du premier cycle d'exposition sous torche ne remet pas en cause l'efficacité de la protection lors d'un second cycle d'exposition. Lors de ce second cycle, une rétention de $\text{SiO}_{2(l)}$ se produit sous la couche d'oxydes conservée du 1^{er} cycle. Il s'agira d'évaluer l'intérêt d'une couche mixte $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ pour des essais de plus longue durée sur des matériaux pré-oxydés, ou après un plus grand nombre de cycles.

La reproductibilité des résultats est limitée par l'hétérogénéité des matériaux (compositions, architecture fibreuse, et état de densification local). Néanmoins, les comportements observés permettent de conclure sur les relations entre composé(s) et comportement sous torche :

- une proportion en SiC trop faible entraîne une protection limitée (par exemple : composition testée contenant 5%vol. de SiC, combinaison 2) ;
- une proportion trop élevée en SiC conduit à la volatilisation d'une quantité importante de phases oxydes dans les couches d'oxydes, et à l'augmentation de la consommation du matériau (par exemple : composition testée contenant 42%vol. de SiC, combinaison 1) ;
- des proportions combinées d'environ 8 à 16%vol. pour SiC, 25 à 50%vol. pour ZrC et 45 à 30%vol. pour ZrB_2 montrent des comportements similaires mais différents par l'adhérence de la couche d'oxydes au matériau sain et les différences de coefficients d'expansion thermique au refroidissement.

L'optimisation des conditions d'élaboration par APS et RMI devront être dirigées vers l'augmentation de la proportion en SiC (sans dépasser les 30%vol.) et en ZrB_2 (au moins à 40%vol.) tout en diminuant celle de ZrC.

Conclusion générale et perspectives

Les excellentes propriétés mécaniques à ultra haute température ($T > 2000^{\circ}\text{C}$) des composites C_f/C en font des matériaux de choix pour les pièces structurales internes aux propulseurs spatiaux. Cependant, les conditions environnementales oxydantes et corrosives sévères conduisent à des phénomènes simultanés d'oxydation et de récession catastrophiques de ces matériaux. Afin d'augmenter la durée de vie des pièces, des revêtements protecteurs à base de carbure de silicium ont été développés. Ils protègent efficacement les composites utilisés aujourd'hui à des températures supérieures à 2000°C pendant des durées inférieures à 3 minutes. Néanmoins, les évolutions du marché de l'aérospatial nécessitent le développement de nouvelles technologies, dans le but d'améliorer les processus de production et la conservation des performances des matériaux sur une durée d'utilisation plus longue.

L'objectif de ces travaux de thèse était de mettre au point une protection plus efficace dans le temps en l'introduisant sous la forme d'une matrice. Un procédé en phase liquide a été choisi pour obtenir une composition chimique dans le système $(\text{B};\text{C};\text{O};\text{Si};\text{Zr})$ généralement mis en avant dans la littérature. Puis, le comportement des matériaux composites a été évalué à $T > 2000^{\circ}\text{C}$ sous un flux gazeux oxydant et corrosif.

La synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence les propriétés physico-chimiques et la stabilité thermochimique intéressantes des céramiques ultra-réfractaires (UHTC) testées dans des conditions environnementales sévères et des domaines de températures supérieurs à 1800°C . Une composition chimique de référence, $\text{ZrB}_2 + 20\% \text{vol. SiC}$, semble offrir le meilleur compromis entre compatibilité thermomécanique et chimique vis-à-vis du substrat C_f/C entre 1800 et 2000°C . Cependant, l'introduction de ces phases sous la forme d'une matrice se révèle complexe. Pour faciliter la mise en œuvre des UHTC, deux procédés d'élaboration en phase liquide ont été sélectionnés : **(i)** le comblement de la porosité par imprégnation de suspensions de poudres (SI – Slurry Infiltration, imprégnation réalisée dans ces travaux par APS), et **(ii)** la densification par infiltration réactive d'un métal fondu (RMI – Reactive Melt Infiltration). Des compositions chimiques variées peuvent ainsi être obtenues, notamment avec ZrB_2 , ZrC et SiC . Les travaux soulignent néanmoins la présence de métal résiduel, inhérente au procédé de RMI. L'effet de « choking off » de l'infiltration est également mis en évidence. Il s'agit de l'arrêt de l'alimentation en métal liquide à cause du bouchage des canaux poreux avec la formation des phases solides (généralement de type carbure dans le cas de la RMI sur composites C_f/C) en amont du front d'infiltration du métal. Différentes techniques de test sous haut flux permettant de se rapprocher des conditions d'applications ont ensuite été comparées. Ce bilan a conduit à la sélection de la torche oxyacétylénique en tant que moyen d'évaluation du comportement des matrices, suffisamment discriminant et représentatif de l'application visée.

La démarche expérimentale suivie au cours de l'élaboration permet de mettre en évidence l'influence des paramètres procédés sur l'état de densification des matériaux à chaque étape du procédé. Ainsi, à partir d'une préforme fibreuse pré-densifiée de type 3D-C_f/C à la texture complexe, certaines limites des procédés ont pu être identifiées vis-à-vis du taux de densification :

- des difficultés d'obtention de suspensions stables dans le temps avec plus de 2 poudres, notamment lorsque la granulométrie n'est pas homogène ;
- des taux de comblement de la porosité initiale maximum de l'ordre de 50%vol. par APS impliquent une quantité de poudres introduite pouvant être limitée et faible par rapport à la proportion nécessaire pour permettre une densification totale par les phases UHTC ;
- la présence d'une phase métallique résiduelle trop peu réfractaire et en trop grande quantité vis-à-vis de l'application finale dans le cas de la RMI de Si ;
- une consommation trop importante du pyrocarbone en épaisseur par le métal liquide pouvant conduire à l'attaque des fibres de carbone sur le temps d'infiltration ;
- l'apparition rapide de l'effet « choking off » au cours de la RMI des phases métalliques liquides de type Si-Zr, dont les phases solides formées par réaction avec des poudres de type SiB₆ ou B₄C introduites par APS, provoquent une augmentation de volume importante bouchant les canaux d'accès du métal liquide.

L'optimisation des paramètres procédés a permis de trouver plusieurs solutions permettant de surmonter ces limites. Les calculs des équilibres thermodynamiques et des coefficients de variations volumiques des phases solides associés aux réactions mises en jeu ont permis de sélectionner les proportions de précurseurs à introduire. L'influence des proportions de précurseurs est observée sur l'état de densification des composites après l'étape de RMI. L'apport de mélanges de poudres inertes et réactives en proportions variables par APS a permis d'augmenter l'état de densification final des matériaux en limitant l'augmentation de volume des phases solides formées. L'effet « choking off » est ainsi retardé. Les résultats de la caractérisation structurale et morphologique ont montré que la présence d'une quantité importante de carbone (sous la forme de PyC) permet de carburer totalement la phase métallique dans le cas de l'infiltration par RMI d'alliages Zr-Si (notamment ZrSi₂, Zr_{0,912}Si_{0,088} et Zr) contrairement à la RMI de Si. Il a donc été possible de calculer les compositions chimiques théoriques des matrices et d'estimer la proportion de PyC consommée. Les observations microscopiques ont permis de vérifier que le renfort fibreux n'était pas endommagé lors de l'infiltration par RMI. Il a été montré que suite à l'apport de silicium, la formation de SiC à la surface du PyC permet de créer un gradient de coefficients d'expansion thermique favorable à la cohésion à l'interface PyC/matrice UHTC (sachant que ZrB₂ et ZrC ont des CET plus éloignés du C par rapport à SiC). Plusieurs compositions de matrice ont ainsi été identifiées pour permettre une densification satisfaisante des matériaux.

L'évaluation du comportement de ces composites C_f/C-UHTC en oxydation/corrosion sous flux gazeux a ensuite été réalisée sous torche oxyacétylénique à flux incident constant. En s'assurant de la reproductibilité des conditions d'essais, la comparaison de la réponse des échantillons en fonction de leur composition de départ a pu être réalisée. Les paramètres d'essais ont été modulés afin de trouver les conditions les plus sévères et représentatives de l'application : T > 2000°C, vitesse des gaz supérieure à 100m/s, et mélange gazeux oxydant/corrosif. Les mesures de température réalisées en face avant et

arrière des échantillons permettent de mettre en évidence des propriétés supplémentaires de barrière thermique sous la couche d'oxydes formée en surface. Par ailleurs, les caractérisations structurales et morphologiques permettent d'accéder à la nature réfractaire de l'oxyde principal ZrO_2 et à sa structure poreuse. Ces caractéristiques contribuent à limiter le transfert de chaleur, et par conséquent l'échauffement du composite sain. Cette couche d'oxydes présente également des propriétés de barrière de diffusion aux espèces oxydantes et corrosives. Bien que l'oxyde liquide SiO_2 soit rapidement volatilisé en surface, il peut être présent dans les sous-couches d'oxydes selon la quantité susceptible d'être formée en fonction de la teneur initiale en SiC (et/ou Si) de la matrice. Si la quantité formée est importante, elle permet de remplir une partie de la porosité du squelette de ZrO_2 . La porosité de la couche externe d'oxydes permet l'évacuation des espèces gazeuses formées par oxydation/corrosion et empêche l'accumulation des gaz sous pression. Ce phénomène favorise la conservation de l'adhérence des couches d'oxydes au matériau sain tout au long des essais. Au refroidissement, les couches d'oxydes majoritairement constituées de ZrO_2 s'écaillent à cause des variations de volumes causées par les différences importantes de CET entre toutes les phases en contact, mais surtout à cause de la transformation allotropique de la zircone (de quadratique à monoclinique, +4,5%vol.). L'augmentation de la quantité de $SiO_{2(l)}$ formée (à partir de SiC) permet de limiter cet écaillage en créant une liaison plus forte à l'interface entre la couche d'oxydes et le composite C_f/C -UHTC. Elle permet une meilleure accommodation des variations de volumes grâce à sa plus forte capacité de déformation à l'état visqueux. Dans le cas des échantillons de type C_f/C - ZrB_2 -SiC-Si obtenus par RMI de Si, la proportion de SiC+Si dans la matrice peut être supérieure à 50%vol. La présence de Si résiduel ne s'est pas révélée être un frein pour l'utilisation à ultra haute température sous haut flux. Une couche externe de ZrO_2 et une sous-couche constituée de ZrO_2 et SiO_2 sont formées. Ces couches sont adhérentes tout au long des essais et au refroidissement. La progression de l'oxydation est cependant plus rapide que pour les composites C_f/C - ZrB_2 -ZrC-SiC dépourvus de métal résiduel, tout en restant dans la moyenne des cinétiques de dégradation issues de la littérature pour des matériaux de type ZrB_2 +SiC(+ZrC).

Malgré le caractère poreux de la couche externe de ZrO_2 , la couche d'oxydes peut être considérée comme protectrice. Le front d'oxydation reste net sur les échantillons malgré l'hétérogénéité de l'architecture du matériau. Toutes les compositions de matrice testées permettent de protéger efficacement le composite C_f/C , puisque les épaisseurs consommées sont plus faibles que celles obtenues sur des matériaux de référence de type C_f/C -SiC ou SiC fritté. Des essais cyclés ont été réalisés afin d'évaluer la capacité d'auto-protection des matériaux en cas d'endommagement de la surface, et pour juger d'une possible ré-utilisation de ceux-ci. Ces essais ont également permis : **(i)** de s'affranchir de l'état de surface initial des matériaux (présence d'une couche de carbures inhérente au procédé de RMI) lors d'une seconde exposition à la torche et **(ii)** de justifier la capacité des matériaux à se protéger grâce à la formation d'une nouvelle couche d'oxydes bien que les fibres de carbone ne soient plus protégées après écaillage de la couche d'oxydes intermédiaire. L'influence de l'état de surface n'apparaît pas primordiale sur l'amorçage de l'oxydation pour la formation de couches d'oxydes protectrices.

Il a été montré que l'oxydation/corrosion d'un matériau associant les composés ZrB_2 , ZrC et SiC dans le cas des composites C_f/C -UHTC permet de combiner les effets protecteurs de chacun des composés. La dégradation et la consommation des matériaux sains sont ainsi limitées dans le temps et une augmentation de la durée de vie des composites C_f/C en conditions d'utilisation peut être envisagée. L'influence de la proportion de chaque constituant a été évaluée et malgré un nombre limité

d'échantillons plusieurs tendances ont été observées : **(i)** ZrB₂ est indispensable dans la matrice initiale afin d'assurer la continuité entre ZrO₂ et le matériau sain, **(ii)** ZrC en proportion double par rapport à ZrB₂ n'est pas dommageable pour la résistance à l'oxydation, **(iii)** la présence de SiC est également nécessaire pour moduler le coefficients d'expansion thermique global du composite et assurer la cohésion PyC/matrice dans le matériau sain, et enfin **(iv)** SiC permet la formation de SiO₂ mais une proportion limitée doit être introduite pour éviter une trop forte volatilisation des oxydes conduisant à une porosité trop importante dans les couches d'oxydes.

Ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives tant pour l'élaboration de nouveaux composites C_f/C-UHTC à composition et à densification optimisées, que pour l'évaluation du comportement en conditions de propulsion.

- **Élaboration de matrices UHTC par des procédés en phase liquide :**

Les procédés en phase liquide tels que l'APS et la RMI ont révélé de nombreux avantages et une facilité d'introduction simultanée des phases UHTC telles que ZrB₂, ZrC et également SiC sous la forme d'une matrice dans un matériau composite. La principale limitation réside dans le contrôle de la composition de la matrice, et notamment sur l'augmentation de la proportion de ZrB₂. En effet, la réactivité des différents précurseurs implique une limitation de l'état de densification lorsque les cinétiques de formation des phases solides sont trop rapides vis-à-vis de la progression de l'infiltration du métal liquide lors de la RMI. Dans le cas de la formation de ZrB₂ à partir de B₄C ou SiB₆ et des alliages métalliques Si-Zr, les variations volumiques des phases solides sont très élevées et conduisent trop rapidement à l'effet « choking off ».

La présence de poudres au sein des porosités permet d'augmenter la force de capillarité favorisant l'infiltration du métal liquide. Il faut cependant introduire des poudres inertes vis-à-vis de la phase métallique pour ralentir le bouchage des porosités. L'utilisation d'une poudre de distribution granulométrique bimodale pourrait être considérée : poudre grossière de nature réactive et poudre plus fine de nature inerte. Dans cette configuration, les poudres les plus fines permettraient au métal liquide d'infiltrer la totalité de la porosité, tandis que les poudres plus grossières réagissant avec le métal liquide verraient leur réactivité baisser, pouvant diminuer les risques de « choking off ». Utiliser des poudres core-shell ou encapsuler les poudres réactives par imprégnation et pyrolyse d'une résine peuvent également être des solutions pour limiter la réactivité des poudres. Il faut alors déterminer quelle phase permettrait de ralentir suffisamment la formation des phases solides pour favoriser l'infiltration. Dans la littérature Pi *et al.* ont réalisé un cycle PIP pour déposer du carbone autour de poudres de B₄C [PI, 2012]. D'après les résultats de cette thèse, une très fine couche de SiC pourrait également être envisagée.

La présence d'une source de carbone importante sous forme de PyC matriciel représente également une limite pour l'infiltration homogène des composites. En effet, la réactivité du carbone est très élevée avec les phases métalliques infiltrées (température de fusion généralement très élevées qui accélère les cinétiques de réaction). La diffusion du carbone n'est pas suffisamment ralentie par les phases formées en surface du PyC, qui peuvent elles-mêmes réagir avec la phase métallique. Les phases solides formées grâce aux réactions avec le carbone contribuent à accélérer l'apparition de l'effet « choking off ». Cependant, le carbone permet de transformer la totalité de la phase métallique

en carbures et permet d'éliminer la présence de métal résiduel dans le cas des alliages Si-Zr. Il faudrait pouvoir limiter la réactivité du carbone. Dans la littérature, le dépôt d'une couche de SiC par CVI ou imprégnation et pyrolyse d'une résine semble permettre de protéger efficacement la couche de PyC [PI, 2012 ; ZHANG, 2014]. Nos travaux montreraient que cette couche n'est pas une barrière à la diffusion du carbone, du fait de la carburation totale des alliages Zr-Si et de la réactivité entre Zr et SiC, mais doit la ralentir.

La détermination plus précise des cinétiques : **(i)** d'infiltration et **(ii)** de réactions entre chaque précurseur ; est également nécessaire afin de mieux comprendre comment chaque paramètre influe sur l'état de densification des matériaux. Une meilleure connaissance des réactions entre le métal liquide et la surface des pores permettrait de quantifier les vitesses des phénomènes mis en jeu. Par exemple, SiC freine mais ne bloque pas la diffusion de C du PyC vers le métal. Cependant, la carburation de Zr en captant le carbone de SiC pourrait être envisagée. La modélisation du procédé de RMI au sein d'un composite C_f/C poreux pré-comblé par des poudres (réactives et/ou inertes) pourrait alors permettre de sélectionner par exemple la distribution granulométrique optimale favorisant une densification complète. En effet, les changements que subit le milieu poreux lors de la formation des phases solides en amont du front d'infiltration du métal liquide, ont un impact certain sur cet état de densification puisque les cinétiques d'infiltration et réaction sont alors modifiées.

Dans cette thèse, l'architecture de la préforme fibreuse C_f/C est identique tout au long des travaux. Le renfort fibreux est suffisamment protégé par le PyC déposé initialement par CVI, dont l'épaisseur est homogène dans l'ensemble de la préforme. Les pièces réelles pouvant atteindre des épaisseurs supérieures à 10cm, une protection apportée sur toute l'épaisseur contribuerait à fortement alourdir la pièce. Il pourrait être suffisant de limiter la protection uniquement à la face directement exposée au flux en utilisant des préformes fibreuses de composition hétérogène. Pour faciliter l'élaboration de cette protection, il faudrait réduire la quantité de carbone au niveau de la face exposée au flux en variant par exemple la fraction volumique de fibres ou de matrice PyC. En surface, la taille des porosités serait alors plus importante et faciliterait l'introduction de la matrice UHTC par APS et RMI. Dans le premier cas, une fraction volumique de fibres plus importante à cœur, et plus faible en surface, permet de conserver les propriétés mécaniques nécessaires à ces pièces. Dans le deuxième cas, un gradient de densification par le PyC pourrait être obtenu par exemple avec des techniques d'infiltration par voie gazeuse à gradient thermique. De ce fait, la surface n'étant pas exposée directement au flux gazeux pourrait être plus fortement densifiée par le PyC. Une protection fortement ancrée constituée des phases UHTC pourrait être obtenue sur plusieurs centimètres.

Le développement d'un outil de quantification des phases par analyse d'images serait un moyen pratique et précis pour déterminer la composition des matrices. Le contraste des phases par MO ou MEB (en électrons rétrodiffusés) n'est pas toujours suffisant pour permettre leur distinction. L'exploitation des cartographies par EDX peut alors être réalisé pour recomposer/colorier les images avec les phases exactes. Cette technique permettrait uniquement une quantification des phases matricielles. En effet, il faudrait pouvoir tenir compte de la consommation d'une partie du pyrocarbone pour une quantification plus globale des phases dans le composite. Une analyse plus précise et plus approfondie des diffractogrammes obtenus par DRX peut également être réalisée dans le but de quantifier les phases avec la méthode d'affinement de Rietveld. La difficulté réside dans le nombre de précurseurs apportés et le nombre de phases pouvant être formées au cours de l'élaboration.

La meilleure maîtrise et le contrôle plus précis des paramètres d'élaboration permettront de mieux contrôler la composition chimique de la matrice et sans doute d'améliorer la résistance à l'oxydation/corrosion.

- **Évaluation du comportement à ultra haute température sous flux gazeux :**

La torche oxyacétylénique s'est révélée être un moyen pratique et suffisamment flexible pour moduler rapidement les paramètres d'essais. Dans ce cadre, il est important de pérenniser la collaboration mise en place avec le LERMPS qui permet la mise en commun des compétences de chaque laboratoire. Néanmoins, l'instrumentation de l'essai peut être améliorée afin de s'assurer de la reproductibilité des conditions mais également pour améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des essais et la compréhension des mécanismes de dégradation des matériaux qui sont dépendants des conditions d'essai. Plusieurs pistes peuvent être suivies :

- la mesure de la température pourrait être confortée avec la détermination des émissivités des matériaux testés et des variations d'émissivités en cours d'essai ;
- la détermination plus précise de la composition de la flamme permettra également d'améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu et permettre d'étayer les observations avec des calculs des équilibres thermodynamiques solides/gaz de combustion et la détermination des diagrammes de volatilité dans les conditions d'essais ;
- la connaissance de la vitesse des gaz est également une condition essentielle pour envisager par exemple la modélisation des flux gazeux à la surface des échantillons ;
- la mesure des conductivités thermiques des matériaux avant et après les essais pourrait permettre d'évaluer plus précisément les variations de températures ayant lieu au sein des matériaux, et d'isoler le rôle de barrière thermique de la couche d'oxydes formée.

L'influence de l'état de surface initial des matériaux a été mise en évidence au cours de ces travaux de thèse. Ainsi, pour de futurs essais, il s'agira de supprimer la couche de carbure inhérente au procédé de RMI afin d'obtenir des valeurs d'épaisseurs consommées associées uniquement à la dégradation des composites $C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$ et $C_f/C-ZrB_2-SiC-Si$. Augmenter la taille des échantillons pour obtenir une surface de test plus importante pourrait être envisagée afin de s'affranchir de l'effet de bords à l'origine de l'écaillage, ayant lieu notamment lors du refroidissement. De même, il serait intéressant de réaliser la mesure des coefficients d'expansion thermiques des matériaux afin de définir les compositions de matrice et d'oxydes formés permettant de réduire les gradients de CET entre les couches d'oxydes formées et les composites sains (par exemple par dilatométrie par analyse thermo-mécanique).

Communications et publications

Publication dans un journal à comité de lecture

Titre : « UHTC-based matrix as protection for C_f/C composites: original manufacturing, microstructural characterisation and oxidation behaviour at temperature above 2000°C » – Soumise en novembre 2017 – Journal of the European Ceramic Society

Auteurs: C. Liégaut; P. Bertrand; L. Maillé; F. Rebillat.

Liste des communications:

- **Journées annuelles du GFC 2015 à Dijon, France– 24 au 26 mars 2015 – Poster**

Titre : « Élaboration de composites à matrice UHTC en voie liquide » ;

Auteurs : C. Liégaut; L. Maillé; F. Rebillat

- **Journée de l'École Doctorale des Sciences Chimiques à Bordeaux, France – 28 avril 2016 – Poster**

Titre : “Élaboration de composites à matrice céramique UHTC résistants à haute température sous flux gazeux”

Auteurs : C. Liégaut; L. Maillé; F. Rebillat; E. Mendez; C. Zeppa

- **Journées annuelles de la SF2M à Albi, France – 25 au 27 octobre 2016 – Présentation orale**

Titre : “Protection fortement ancrée de composites Carbone/Carbone à base de céramiques ultra hautes températures”

Auteurs : C. Liégaut; P. Bertrand; L. Maillé; F. Rebillat

- **48^{èmes} Journées d'Études de la Cinétique Hétérogène à Compiègne, France – du 16 au 17 mars 2017 – Présentation orale**

Titre : “Protection fortement ancrée de composites Carbone/Carbone à base de céramiques ultra hautes températures”

Auteurs : C. Liégaut; P. Bertrand; L. Maillé; F. Rebillat

- **Journées annuelles du GFC à Rennes, France – 21 au 23 mars 2017 – Présentation orale**

Titre : “Protection fortement ancrée de composites Carbone/Carbone à base de céramiques ultra hautes températures”

Auteurs : C. Liégaut; P. Bertrand; L. Maillé; F. Rebillat

- **15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society à Budapest, Hongrie – EcerS2017 – 9 au 13 juillet 2017 – Présentation orale**

Titre : “UHTC bases matrix as a protection for C/C composites for very high temperature use: original manufacturing and oxidation resistance”

Auteurs : C. Liégaut; P. Bertrand; L. Maillé; F. Rebillat

Références

- [ADELSBERG, 1966] L.M. Adelsberg, L.H. Cadoff, J.M. Tobin ; *Kinetics of the zirconium-carbon reaction at temperatures above 2000°C* ; Transactions of the metallurgical society of AIME 236 (1966) 972-977
- [AHLEN, 1999] N. Ahlen, M. Johnsson, M. Nygren ; *Oxidation behavior of $Ta_xTi_{1-x}C$ and $Ta_xTi_{1-x}C_yN_{1-y}$* ; Thermochemica Acta 336 (1999) 111-120 [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00214-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00214-2)
- [ANDREANI, 2010] A.-S. Andréani ; *Revêtements céramiques réfractaires à résistance accrue à l'oxydation : corrélation entre mécanisme de diffusion, microstructure et composition* ; Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre 4172 (2010) <http://www.theses.fr/2010BOR14172>
- [ANDREANI, 2010-2] A.-S. Andréani, F. Rebillat, A. Poulon-Quintin ; *Oxidation mechanism of ZrB_2-SiC tested in a solar furnace above 2200°C* ; Advances in Science and Technology 65 (2010) 124-129 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.65.124>
- [BANSAL, 2005] N. P. Bansal ; *Handbook of Ceramic Composites* ; édité par Springer Science & Business Media, ISBN : 0387239863, 9780387239866 (2005) 214
- [BARRE, 2015] C. Barré ; *Etude de la relation microstructure-propriétés de revêtements ultra-réfractaires mis en forme par projection plasma* ; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (2015) www.theses.fr/2015PA066385
- [BARICK, 2014] P. Barick, B.P. Saha, R. Mitra, S.V. Joshi ; *Effect of concentration and molecular weight of polyethyleneimine on zeta potential, isoelectric point of nanocrystalline silicon carbide in aqueous and ethanol medium* ; Ceramics International 41 [3] part B (2015) 4289-4293 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.115>
- [BARRIE, 2004] C.L. Barrie, P.C. Griffiths, R.J. Abbott, I. Grillo, E. Kudryashov, C. Smyth ; *Rheology of aqueous carbon black dispersion* ; Journal of colloid and interface science 272 (2004) 210-217 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.004>
- [BATTEZZATI, 1989] L. Battezzati, A.L. Greer ; *The viscosity of liquid metals and alloys* ; Acta Metallurgica 37 [7] (1989) 1791-1802 [https://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90064-3](https://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(89)90064-3)
- [BEHRENDT, 1994] D.R. Behrendt, M. Singh ; *Effect of carbon preform pore volume and infiltrants on the composition of reaction-formed silicon carbide materials* ; Journal of Materials Synthesis and Processing 2 [2] (1994) 117-123
- [BERNARD, 1997] B. Bernard, C. Robin-Brosse, J.-C. Cavalier ; *Method of densification of a porous substrate by a matrix containing carbon* ; European Patent, EP 0 495 700 B1 (1997) <https://google.com/patents/EP0495700B1>

- [BERTOLINO, 1999]** N. Bertolino, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir ; *Combustion synthesis of Zr-Si intermetallic compounds* ; Journal of Alloys and Compounds 288 (1999) 238-248 [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00077-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00077-8)
- [BINNER, 2015]** J. Binner ; *UHTC Composites : Processing, Performance and Future* ; Proceedings of the “Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications III”, G. Franks and C. Tallon, University of Melbourne Eds, ECI Symposium Series (2015) <http://dc.engconfintl.org/uhtc-iii/7>
- [BRISEBOURG, 2012]** M. Brisebourg ; *Corrosion active/passive de matériaux en présence de mélanges réactifs à très hautes température* ; Thèse de l’Université de Bordeaux 1, n° d’ordre : 4325 (2012) <http://www.theses.fr/2012BOR14325>
- [BROCKMEYER, 1998]** J.W. Brockmeyer, B.E. Williams, S. Heng ; *Characterization and testing of layered HfC/SiC protective coatings* ; Hard Coatings Based on Borides, Carbides & Nitrides, Edited by A. Kumar, Y.-W. Chung, & R.W.J. Chia – The Minerals, Metals & Materials Society (1998) 259-268
- [BULL, 1998]** J. Bull, M.J. White, L. Kaufman ; *Ablation resistant zirconium and hafnium ceramics* ; United States Patent, US005750450A (1998) www.google.ch/patents/US5750450
- [BYKChemie]** données fournisseur disponibles sur internet : <http://www.byk.com/fr> et <http://www.byk.com/fr/additifs/additifs-par-nom/disperbyk-181.php>
- [CAMUS, 2016]** G. Camus, C. Lorrette, R. Pailler, F. Rebillat, B. Reignier, F. Teyssandier ; *Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues* ; article issu des Techniques de l’Ingénieur, référence N4803 V2 (2016) <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-42578210/materiaux-composites-a-matrice-ceramique-et-a-renfort-par-fibres-longues-n4803/>
- [CANSECO, 2009]** V. Canseco Ruiz ; *Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale* ; Thèse de l’Université de Bordeaux 1, N° d’ordre : 3822 (2009) www.theses.fr/2009BOR13822
- [CARNEY, 2014]** C. Carney, A. Paul, S. Venugopal, T. Parthasarathy, J. Binner, A. Katz, P. Brown ; *Qualitative analysis of hafnium diboride based ultra high temperature ceramics under oxyacetylene torch testing at temperatures above 2100°C* ; Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 1045-1051 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.018>
- [CAVALIER, 1992]** J.-C. Cavalier, F. Christin ; *Matériaux composites thermostructuraux* ; article issu des Techniques de l’Ingénieur référence archives A7804 V1 (1992) <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-1/materiaux-composites-thermostructuraux-a7804/>
- [CHEN, 2008]** J. Chen, Z. Huang, X. Liu ; *The co-dispersion of silicon carbide with nano-C and B₄C in aqueous ethanol solution* ; Materials Chemistry and Physics 109 (2008) 194-198 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.11.034>

- [CHEN, 2009]** H.M. Chen, Y. Xiang, S. Wang, F. Zheng, L.B. Liu, Z.P. Jin ; *Thermodynamic assessment of the C-Si-Zr system* ; Journal of Alloys and Compounds 474 (2009) 76-80 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.086>
- [CHEN, 2009-2]** H.M. Chen, Y. Xiang, S. Wang, F. Zheng, L.B. Liu, Z.P. Jin ; *Thermodynamic assessment of the B-C-Si system* ; Journal of Alloys and Compounds 481 (2009) 182-189 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.044>
- [CHEN, 2014]** S. Chen, C. Zhang, Y. Zhang, H. Hu ; *Influence of pyrocarbon amount in C/C preform on the microstructure and properties of C/ZrC composites prepared via reactive melt infiltration* ; Materials and Design 58 (2014) 570-576 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.071>
- [CHEN, 2014-2]** S. Chen, C. Zhang, Y. Zhang, H. Hu ; *Preparation and properties of carbon fiber reinforced ZrC-ZrB₂ based composites via reactive melt infiltration* ; Composites: Part B 60 (2014) 222-226 <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.067>
- [CHEN, 2016]** X. Chen, S. Dong, Y. Kan, H. Zhou, J. Hu, D. Wang ; *3D C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites fabricated via sol-gel process combined with reactive melt infiltration* ; Journal of the European Ceramic Society 36 (2016) 3607-3613 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.011>
- [CLOUGHERTY, 1968]** E.V. Clougherty, R.L. Pober, L. Kaufman ; *Synthesis of Oxidation Resistant Metal Diboride Composites* ; Transactions of the Metallurgical Society AIME 242 (1968) 1077-1082
- [CORMACK, 2017]** L. Cormack, V. Rubio, J. Binner ; *Oxyacetylene and Oxypropane torch flame characterisation for UHTC and UHTCMC screening tests* ; ECers2017 book of abstract + Poster (2017) <https://ecers2017.akcongress.com> ou <http://static.akcongress.com/downloads/ecers/ecers2017-abstract-book.pdf>
- [CORRAL, 2008]** E.L. Corral, R.E. Loehman ; *Ultra-high-temperature ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites* ; Journal of the American Ceramic Society 91 [5] (2008) 1495-1502 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02331.x>
- [DEAL, 1965]** B.E. Deal, A.S. Grove ; *General relationship for the thermal oxidation of silicon* ; Journal of Applied Physics 36 [12] (1965) 3770-3778 <https://doi.org/10.1063/1.1713945>
- [DESMAISON-BRUT, 1997]** N. Desmaison-Brut, N. Alexandre, J. Desmaison ; *Comparison of the oxidation behavior of two dense hot isostatically pressed tantalum carbide (TaC and Ta₂C) materials* ; Journal of the European Ceramic Society 17 (1997) 1325-1334 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00235-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00235-X)
- [DESTRIKATS, 2010]** M. Destribats ; *Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux* ; Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre : 4151 (2010) www.theses.fr/2010BOR14151
- [DOREMUS, 1976]** R.H. Doremus ; *Oxidation of silicon by water and oxygen and diffusion in fused silica* ; The Journal of Physical Chemistry 80 [16] (1976) 1773-1775 <https://doi.org/10.1021/j100557a006>

- [EISERMANN, 2014]** C. Eisermann, C.Damm, B. Winzer, W. Peukert ; *Stabilization of carbon black particles with Cetyltrimethylammoniumbromide in aqueous media* ; Powder Technology 253 (2014) 338-346 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.051>
- [EUSTATHOPOULOS, 1999]** N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet ; *Wettability at high temperatures* ; Pergamon Materials Series, Volume 3, Elsevier Science (1999) ISBN: 978-0-08-042146-9
- [FAHRENHOLTZ, 2007]** W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski ; *Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium* ; Journal of the American Ceramic Society 90 [5] (2007) 1347–1364 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
- [FAHRENHOLTZ, 2007-2]** W.G. Fahrenholtz ; *Thermodynamic analysis of ZrB₂-SiC oxidation: Formation of a SiC-depleted region* ; Journal of the American Ceramic Society 90 [1] (2007) 143-148 <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01329.x>
- [FANTOZZI, 2011]** G. Fantozzi, S. Le Gallet, J.-C. Nièpce ; *Science & Technologies Céramiques* ; une publication du GFC, EDP Sciences (2011) ISBN : 978-2-7598-0428-3
- [FAUCHAIS, 2007]** P. Fauchais ; *Plasmas thermiques : production* ; Techniques de l'Ingénieur, Référence D2820 V2 (2007) <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/materiaux-conducteurs-et-plasmas-42251210/plasmas-thermiques-production-d2820/>
- [FERRO, 2008]** D. Ferro, J.V. Rau, V. Rossi Albertini, A. Generosi, R. Teghil, S.M. Barinov ; *Pulsed laser deposited hard TiC, ZrC, HfC and TaC films on titanium: Hardness and an energy-dispersive X-ray diffraction study* ; Surface and Coatings Technology 202 (2008) 1455-1461 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.060>
- [FITZER, 1983]** E. Fitzer, R. Gadow ; *Investigations of the reactivity of different carbons with liquid silicon* ; Proceedings of International Symposium on Ceramic Components for Engine (1983) 561-572
- [FOX, 2004]** A.C. Fox, T.W. Clyne ; *Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings* ; Surface and Coatings Technology 184 [2-3] (2004) 311-321 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.018>
- [FRITSCH]** données fabricant pour le granulomètre laser ANALYSETTE 22 Nanotec plus et le logiciel de traitement des données MaS Control ; <http://www.fritsch-france.fr/granulometrie/vue-densemble/>
- [GADOW, 2000]** R. Gadow, M. Speicher ; *Optimized morphological design for silicon infiltrated microporous carbon preforms* ; 24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings 21 [3] (2000) 485-492 <http://dx.doi.org/10.1002/9780470294628.ch57>

- [GASCH, 2004]** M. Gasch, D. Ellerby, E. Irby, S. Beckman, M. Gusman, S. Johnson ; *Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature* ; Journal of Materials Science 39 (2004) 5925-5937 <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSC.0000051689.90456.af>
- [GASSE, 1996]** A. Gasse ; *Rôle des interfaces dans le brasage non réactif du SiC par les siliciures de Co et Cu* ; Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, N° d'ordre : 96 INPG 0114 (1996) <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=193427>
- [GREEN, 1988]** J.H. Green, G.D. Parfitt ; *Stability of non-aqueous dispersions. Paper 7. Electrostatic stabilization of concentrated colloidal dispersions* ; Colloids and Surfaces 29 (1988) 391-402 [http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80149-5](http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(88)80149-5)
- [GREENWOOD, 2000]** R. Greenwood, K. Kendall ; *Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% yttria stabilized zirconia powders* ; Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 77-84 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00091-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00091-6)
- [GRIESSER, 2012]** A. Griesser ; *Réalisation de matériaux composites à conductivité accrue pour l'aéronautique* ; Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre : 4699 (2012) www.theses.fr/2012BOR14699
- [HAN, 2008]** J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, W. Han ; *Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200°C* ; Composites Science and Technology 68 (2008) 799-806 <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.08.017>
- [HE, 2013]** R. He, P. Hu, X. Zhang, W. Han, C. Wei, Y. Hou ; *Preparation of high solid loading, low viscosity ZrB₂-SiC aqueous suspensions using PEI as dispersant* ; Ceramics International 39 (2013) 2267-2274 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.073>
- [HE, 2014]** R. He, P. Hu, X. Zhang, W. Han, Q. Wang ; *Dispersion and rheology of aqueous zirconium diboride nanosuspensions* ; International Journal of Applied Ceramic Technology 11 [4] (2014) 706-713 <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12084>
- [HILLIG, 1975]** W.B. Hillig, R.L. Mehan, C.R. Morelock, V.J. DeCarlo, W. Laskow ; *Silicon/silicon carbide composites* ; American Ceramic Society Bulletin 54 [12] (1975) 1054-1056
- [HON, 1979]** M.H. Hon, R.F. Davis ; *Self-diffusion of ¹⁴C in polycrystalline β-SiC* ; Journal of Materials Science 14 [10] (1979) 2411-2421 <https://dx.doi.org/10.1007/BF00737031>
- [HU, 2009]** P. Hu, W. Guolin, Z. Wang ; *Oxidation mechanism and resistance of ZrB₂-SiC composites* ; Corrosion Science 51 (2009) 2724-2732 <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.005>
- [HUANG, 2007]** J.-F. Huang, F. Deng, X. Xiong, H. Li, K. Li, L. Cao, J. Wu ; *High performance Si-SiC Composite Coating for C/C Composites Prepared by a Two-Step Pack Cementation Process* ; Advanced Engineering Materials 9 No 4 (2007) 322-324 <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200600235>
- [HUNTER, 1985]** R. J. Hunter ; *Foundations of colloid science* ; Volume 1 (1985)

- [**ICHARD, 2002**] J.-C. Ichard ; *Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée* ; Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre : 2625 (2002) www.theses.fr/083013393
- [**JACOBSON, 2005**] N.S. Jacobson, E.J. Opila, D.L. Myers, E.H. Copland ; *Thermodynamics of gas phase species in the Si-O-H system* ; Journal of Chemical Thermodynamics 37 [10] (2005) 1130-1137 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2005.02.001>
- [**JIANG, 2014**] J. Jiang, S. Wang, W. Li, Z. Chen, Y. Zhu ; *Preparation of 3D C_f/ZrC-SiC composites by joint processes of PIP and RMI* ; Materials Science and Engineering A 607 (2014) 334-340 <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.03.071>
- [**JIANG, 2015**] J. Jiang, S. Wang, W. Li, Z. Chen ; *Fabrication of C_f/ZrC-SiC composites using Zr-8.8Si alloy by melt infiltration* ; Ceramics International 41 (2015) 8488-8493 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.055>
- [**KATOH, 2013**] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, L.L. Snead ; *Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications* ; Journal of Nuclear Materials 441 (2013) 718-742 <http://dx.doi.org/10.1111/j.jnucmat.2013.05.037>
- [**KIMURA, 1997**] S. Kimura, K. Terashima ; *A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt* ; Journal of Crystal Growth 180 [3-4] (1997) 323-333 [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-248\(97\)00263-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-248(97)00263-7)
- [**KRENKEL, 2004**] W. Krenkel ; *Carbon fiber reinforced CMC for high-performance structures* ; International Journal of Applied Ceramic Technology 1 [2] (2004) 188-200 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00169.x>
- [**LE PLUART, 2002**] L. Le Pluart ; *Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux* ; Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, N° d'ordre : 2002ISAL0061 (2002) www.theses.fr/2002ISAL0061
- [**LEDAIN, 2014**] O. Ledain ; *Elaboration de matrices céramiques par un nouveau procédé hybride : imprégnation de poudres et CVI réactive* ; Thèse de l'Université de Bordeaux, N° d'ordre : 0177 (2014) www.theses.fr/2014BORD0177
- [**LEE, 2007**] S.-H. Lee, Y. Sakka, Y. Kagawa ; *Dispersion behavior of ZrB₂ powder in aqueous solution* ; Journal of the American Ceramic Society 90 [11] (2007) 3455-3459 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01949.x>
- [**LENZ, 2012**] F. Lenz, W. Krenkel ; *Carbon fiber reinforced ceramics based on reactive melt infiltration process* ; Journal of the Korean Ceramic Society 49 [4] (2012) 287-294 <http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2012.49.4.287>
- [**LEVI, 2004**] C.G. Levi ; *Emerging materials and processes for thermal barrier systems* ; Current opinion in Solid state and Materials science 8 [1] (2004) 77-91 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2004.03.009>

- [LEVINE, 2002] S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, J.A. Salem ; *Evolution of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use* ; Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 2757-2767 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00140-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00140-1)
- [LEWIS, 2000] J.A. Lewis ; *Colloidal processing of ceramics* ; Journal of the American Ceramic Society 83 [10] (2000) 2341-2359 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x>
- [LI, 1996] J.-G. Li, H. Hausner ; *Reactive wetting in the liquid-silicon/solid-carbon system* ; Journal of the American Ceramic Society 79 [4] (1996) 873-880 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08519.x>
- [LI, 2006] X. Li, J. Shi, G. Zhang, H. Zhang, Q. Guo, L. Liu ; *Effect of ZrB₂ on the ablation properties of carbon composites* ; Materials Letters 60 (2006) 892-896 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.040>
- [LI, 2009] H. Li, L. Zhang, L. Cheng, Y. Wang ; *Ablation resistance of different coating structures for C/ZrB₂-SiC composites under oxyacetylene torch flame* ; International Journal of Applied Ceramic Technology 6 [2] (2009) 145-150 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02320.x>
- [LI, 2012] Z. Li, H. Li, S. Zhang, K. Li ; *Microstructures and ablation behaviors of integer felt reinforced C/C-SiC-ZrC composites prepared by a two-step method* ; Ceramics International 38 (2012) 3419-3425 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.054>
- [LI, 2013] Q. Li, S. Dong, Z. Wang, J. Hu, B. Wu, H. Zhou, P. He, J. Yang ; *Fabrication of a ZrC-SiC matrix for ceramic matrix composites via in-situ reaction and its application* ; Ceramics International 39 [1] (2013) 877-881 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.030>
- [LI, 2013-2] Z. Li, H. Li, S. Zhang, W. Li, J. Wang ; *Microstructures and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites prepared using C/C skeletons with various densities* ; Ceramics International 39 (2013) 8173-8181 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.093>
- [LI, 2015] D. Li, Z. Yang, D. Jia, X. Duan, P. He, Y. Zhou ; *Ablation behavior of grapheme reinforced SiBCN ceramics in an oxyacetylene combustion flame* ; Corrosion Science 100 (2015) 85-100 <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.006>
- [LIU, 2013] L. Liu, H. Li, W. Feng, X. Shi, H. Wu, J. Zhu ; *Effect of surface ablation products on the ablation resistance of C/C-SiC composites under oxyacetylene torch* ; Corrosion Science 67 (2013) 60-66 <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.003>
- [LIU, 2013-2] L. Liu, H. Li, X. Shi, W. Feng, Y. Wang, D. Yao ; *Effects of SiC addition on the ablation properties of C/C composites in different heat fluxes under oxyacetylene torch* ; Vacuum 90 (2013) 97-99 <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.09.025>
- [LIU, 2014] L. Liu, H. Li, X. Shi, Q. Fu, W. Feng, X. Yao, C. Ni ; *Influence of SiC additive on the ablation behavior of C/C composites modified by ZrB₂-ZrC particles under oxyacetylene torch* ; Ceramics International 40 (2014) 541-549 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.036>
- [LIU, 2015] L. Liu, Z. Ma, Z. Yan, S. Zhu, L. Gao ; *The ZrO₂ formation in ZrB₂/SiC composite irradiated by laser* ; Materials 8 (2015) 8745-8750 <http://dx.doi.org/10.3390/ma8125475>

[LOEHMAN, 2006] R. Loehman, E. Corral, H.P. Dumm, P. Kotula, R. Tandon ; *Ultra high temperature ceramics for hypersonic vehicle applications* ; SANDIA Report, Sandia National Laboratories, SAND2006-2925 (2006) <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2006/062925.pdf>

[LU, 2011] Z. Lü, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin ; *Processing and properties of ZrB₂-SiC composites obtained by aqueous tape casting and hot pressing* ; *Ceramics International* 37 (2011) 293-301 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.044>

[LUTHRA, 1993] K.L. Luthra, R.N. Singh, M.K. Brun ; *Toughened Silcomp composites – Process and preliminary properties* ; *American Ceramic Society Bulletin* 72 [7] (1993) 79-85

[MAGNANT, 2012] J. Magnant, L. Maillé, R. Pailler, J.-C. Ichard, A. Guette, F. Rebillat, E. Philippe ; *Carbon fiber/reaction-bonded carbide matrix for composite materials – Manufacture and characterization* ; *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 4497-4505 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.009>

[MALVAULT, 2013] G. Malvault ; *Détermination expérimentale de la distribution de taille de pores d'un milieu poreux par l'injection d'un fluide à seuil ou analyse harmonique* ; Thèse de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, spécialité Mécanique, N° d'ordre : 432 (2013) <http://www.theses.fr/2013ENAM0040>

[MARCHAIS, 2016] A. Marchais ; *Étude des mécanismes de montée capillaire du silicium liquide au sein d'une préforme en carbure de silicium* ; Thèse de l'Université de Bordeaux N° d'ordre : 0025 (2016) www.theses.fr/2016BORD0025

[McDEAVITT, 2001] S.M. McDeavitt, G.W. Billings, J.E. Indacochea ; *Fundamental Studies of Ceramic/Metal Interfacial Reactions at Elevated Temperatures* ; Proceedings of the 6th International Brazing High-Temperature Brazing and Diffusion Welding Conference, Aachen, GERMANY (May 2001)

[McKEE, 1991] D.W. McKee ; *Oxidation protection of carbon materials* ; Edited by P.A. Thrower. Marcel Dekker New-York, in *Chemistry and Physics of Carbon* vol.23 (1991) 173-232

[MEADUS, 1969] F.W. Meadus, I.E. Puddington, A.F. Sirianni, B.D. Sparks ; *The stability of colloidal carbon dispersions in nonaqueous media* ; *Journal of Colloid and Interface Science* 30 [1] (1969) 46-53 [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90377-4](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(69)90377-4)

[MEDRI, 2005] V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo, A. Bellosi ; *Comparison of ZrB₂-ZrC-SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot-pressing* ; *Advanced Engineering Materials* 7 [3] (2005) 159-163 <https://dx.doi.org/10.1002/adem.200400184>

[MEDRI, 2010] V. Medri, C. Capiani, D. Gardini ; *Slip casting of ZrB₂-SiC composite aqueous suspensions* ; *Advanced Engineering Materials* 12 [3] (2010) 210-215 <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200900275>

[MESCHI, 1960] D.J. Meschi, W.A. Chupka, J. Berkowitz ; *Heterogeneous reactions studied by mass spectrometry. I. Reaction of B₂O₃(s) with H₂O(g)* ; *The Journal of Chemical Physics* 33 [2] (1960) 530-533 <https://doi.org/10.1063/1.1731179>

- [MEUNIER, 2002]** J. Meunier, D. Bonn ; *Transitions de phases : Le mouillage dans tous ses états* ; Revue Les Images de la Physique 2001-2002 ; auteurs : J.-J. Aubert, P. Gillet, E. Giacobino, V. Sanchez, L. Néel ; éditée par le Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS (2002)
- [MONTEVERDE, 2002]** F. Monteverde, A. Bellosi, S. Guicciardi ; *Processing and properties of zirconium diboride-based composites* ; Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 279-288 [https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00284-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00284-9)
- [MOULIN, 2008]** G. Moulin, J. Favergeon, G. Béranger ; *Zircone – Céramique fonctionnelle* ; Techniques de l'Ingénieur, article n3210v1 (2008) <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/biomedical-pharma-th15/biomateriaux-et-biomecanique-42606210/zircone-n3210/>
- [NAKANISHI, 2000]** H. Nakanishi, K. Nakazato, K. Terashima ; *Surface tension variation of molten silicon measured by ring tensiometry technique and related temperature and impurity dependence* ; Japanese Journal of Applied Physics 39 [1] (2000) 6487-6492 <http://iopscience.iop.org/1347-4065/39/12R/6487>
- [NASLAIN, 1985]** R. Naslain ; *Introduction aux matériaux composites. 2-Matrices Métalliques et Céramiques* ; ISBN : (Br.) : .-2-222-03707-7 (Ed. du CNRS). – 2-905591-01-3 (I.M.C), Bordeaux, 1985
- [NICHOLLS, 2003]** J.R. Nicholls ; *Advances in Coating Design for High-Performance Gas Turbines* ; MRS Bulletin 28 [9] (2003) 659-670 <https://doi.org/10.1557/mrs2003.194>
- [NICOLE, 2014]** C. Nicole ; *Réalisation de suspensions de poudres de matériaux haute température pour la fabrication de composites* ; Rapport de stage interne LCTS-SAFRAN, Référence cahier de laboratoire : RC14-0012A (2014)
- [O'BRIEN, 1988]** R.W. O'Brien ; *Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles* ; Journal of Fluid Mechanics 190 (1988) 71-86 <https://doi.org/10.1017/S0022112088001211>
- [O'BRIEN, 1995]** R.W. O'Brien, D.W. Cannon, W.N. Rowlands ; *Electroacoustic determination of particle size and zeta potential* ; Journal of Colloid and Interface Science 173 [2] (1995) 406-418 <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1341>
- [OKAMOTO, 1990]** H. Okamoto ; *The Si-Zr (Silicon-Zirconium) System* ; Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 11 No. 5 (1990) 513-519
- [OKAMOTO, 1996]** H. Okamoto ; *C-Zr (Carbon-Zirconium) System* ; Journal of Phase Equilibria Vol. 17 No. 2 (1996) 162
- [OLESINSKI, 1984]** R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian ; *The B-Si (Boron-Silicon) System* ; Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 5 No. 5 (1984) 478-484
- [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 (1999) 2405-2414 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6)

- [OPEKA, 2004]** M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski ; *Oxidation-based materials selection for 2000°C hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience* ; Journal of materials sciences 39 (2004) 5887-5904 <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMASC.0000041686.21788.77>
- [OPILA, 1997]** E. Opila, R.E. Hann Jr. ; *Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor* ; Journal of the American Ceramic Society 80 [1] (1997) 197-205 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02810.x>
- [OPILA, 2003]** E.J. Opila ; *Oxidation and volatilization of silica forms in water vapor* ; Journal of the American Ceramic Society 86 [8] (2003) 1238-1248 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03459.x>
- [OPILA, 2004]** E. Opila, S. Levine, J. Lorincz ; *Oxidation of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics: Effects of Ta additions* ; Journal of Materials Science 39 (2004) 5969-5977 <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMASC.0000041693.32531.d1>
- [ORTONA, 2012]** A. Ortona, P. Fino, C. D'Angelo, S. Biamino, G. D'Amico, D. Gaia, S. Gianella ; *Si-SiC-ZrB₂ ceramics by silicon reactive infiltration* ; Ceramics International 38 (2012) 3243-3250 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.030>
- [PAMPUCH, 1986]** R. R.Pampuch, E. Walasek, J. Bialoskórski ; *Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures* ; Ceramics International 12 [2] (1986) 99-106 [http://dx.doi.org/10.1016/0272-8846\(86\)90023-4](http://dx.doi.org/10.1016/0272-8846(86)90023-4)
- [PARTHASARATHY, 2007]** T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans ; *A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂* ; Acta Materialia 55 (2007) 5999-6010 <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.027>
- [PAUL, 2012]** A. Paul, D.D. Jayaseelan, S. Venugopal, E. Zpata-Solvas, J. Binner, B. Vaidhyanathan, A. Heaton, P. Brown, W.E. Lee ; *UHTC composites for hypersonic applications* ; The American Ceramic Society Bulletin 91 [1] (2012) 22-28 <http://ceramics.org/publicationsand-resources/the-bulletin>
- [PAUL, 2013]** A. Paul, S. Venugopal, J.G.P. Binner, B. Vaidhyanathan, A.C.J. Heaton, P.M. Brown ; *UHTC-carbon fiber composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterization* ; Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 423-432 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.018>
- [PETTERSSON, 2000]** A. Pettersson, G. Marino, A. Pursiheimo, J.B. Rosenholm ; *Electrosteric Stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y-ZrO₂ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte* ; Journal of Colloid and Interface Science 228 (2000) 73-81 <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2000.6939>
- [PI, 2012]** H. Pi, S. Fan, Y. Wang ; *C/SiC-ZrB₂-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy* ; Ceramics International 38 (2012) 6541-6548 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.035>
- [POPPER, 1961]** P. Popper, D.G.S. Davies ; *The preparation and properties of self-bonded silicon carbide* ; Powder Metallurgy 4 [8] (1961) 113-127 <http://dx.doi.org/10.1179/pom.1961.4.8.009>

- [QUET, 2007]** A. Quet ; *Composites de friction à matrice céramique : relation composition / structure / comportement tribologique* ; Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre : 3512 (2007) www.theses.fr/2007BOR13512
- [REZAI, 2007]** A. Rezaie, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas ; *Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C* ; Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 2495-2501 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.012>
- [RHIM, 2000]** W.-K. Rhim, K. Ohsaka ; *Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator: density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity* ; Journal of Crystal Growth 208 [1-4] (2000) 313-321 [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00437-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00437-6)
- [RIDAOU, 2006]** H. Ridaoui, A. Jada, L. Vidal, J.-B. Donnet ; *Effect of cationic surfactant and block copolymer on carbon black particle surface charge and size* ; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 278 (2006) 149-159 <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.12.013>
- [ROWLANDS, 1995]** W.N. Rowlands, R.W. O'Brien ; *The dynamics mobility and dielectric response of kaolinite particles* ; Journal of Colloid and Interface Science 175 [1] (1995) 190-200 <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1445>
- [RUSTE, 2013]** J. Ruste ; *Microscopie électronique à balayage – Principe et équipement* ; article issu des Techniques de l'Ingénieur (2013) référence archives P865 V3 <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/>
- [SANFELD, 1992]** A. Sanfeld, A. Steinchen, S. Yazzourh, M. Lallemand, J.M. Salazar ; *Sur la force d'adhésion entre un oxyde et un substrat métallique : conséquences dans le déroulement de l'oxydation* ; Journal de Chimie Physique 89 (1992) 799-823, <https://jcp.edpsciences.org/articles/jcp/pdf/1992/01/jcp199289p799.pdf>
- [SANGSUWAN, 1999]** P. Sangsuwan, S.N. Tewari, J.E. Gatica, M. Singh, R. Dickerson ; *Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms* ; Metallurgical and Materials Transactions B 30 [5] (1999) 933-944 <http://dx.doi.org/10.1007/S11663-999-0099-1>
- [SASAKI, 1995]** H. Sasaki, E. Tokizaki, X.M. Huang, K. Terashima, S. Kimura ; *Temperature dependence of the viscosity of molten silicon measured by the oscillating cup method* ; Japanese Journal of Applied Physics 34 [1] (1995) 3432-3436 <http://iopscience.iop.org/1347-4065/34/7R/3432>
- [SAVINO, 2010]** R. Savino, M. De Stefano Fumo, D. Paterna, A. Di Maso, F. Monteverde ; *Arc-jet testing of ultra-high-temperature-ceramics* ; Aerospace Science and Technology 14 (2010) 174-187 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ast.2009.12.004>
- [SAYIR, 2004]** A. Sayir ; *Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite* ; Journal of Materials Science 39 [19] (2004) 5995-6003 <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041696.64055.8c>

- [SCATTEIA, 2008]** L. Scatteia, D. Alfano, F. Monteverde, J.-L. Sans, M. Balat-Pichelin ; *Effect of the machining method on the catalycity and emissivity of ZrB₂ and ZrB₂-HfB₂-based ceramics* ; Journal of the American Ceramic Society 91 [5] (2008) 1461-1468 <https://dx.doi.org/0.1111/j.1551-2916.2008.02325.x>
- [SHEN, 2010]** X. Shen, L. Kezhi, L. Hejun, D. Hongying, C. Weifeng, L. Fengtao ; *Microstructure and ablation properties of zirconium carbide doped carbon/carbon composites* ; Carbon 48 (2010) 344-351 <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.035>
- [SHEN, 2011]** X.-T. Shen, K.-Z. Li, H.-J. Li, Q.-G. Fu, S.-P. Li, F. Deng ; *The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame* ; Corrosion Science 53 (2011) 105-112 <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.028>
- [SHI, 2014]** X.-H. Shi, J.-H. Huo, J.-L. Zhu, L. Liu, H.-J. Li, X.-J. Hu, M.-Y. Li, L.-J. Guo, Q.-G. Fu ; *Ablation resistance of SiC-ZrC coating prepared by a simple two-step method on carbon fiber reinforced composites* ; Corrosion Science 88 (2014) 49-55 <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.014>
- [SHUGART, 2015]** K. Shugart, E. Opila ; *SiC depletion in ZrB₂-30 vol% SiC at ultrahigh temperatures* ; Journal of the American Ceramic Society 98 [5] (2015) 1673-1683 <https://doi.org/10.1111/jace.13519>
- [SINGH, 1994]** M. Singh, D. R. Behrendt ; *Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys into microporous carbons* ; Journal of Materials Research 9 [7] (1994) 1701-1708 [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09663-5](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)09663-5)
- [SINGH, 1995]** M. Singh, D. R. Behrendt ; *Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms* ; Materials Science and Engineering A 194 [2] (1995) 193-200 [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09663-5](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)09663-5)
- [SINGHAL, 1976]** S.C. Singhal ; *Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide* ; Journal of Materials Science 11 (1976) 1246-1253
- [SMITH, 1978]** I.W. Smith ; *The intrinsic reactivity of carbons to oxygen* ; Fuel 57 (1978) 409-414
- [SONG, 2003]** G.-M. Song , Y. Zhou, Y.-J. Wang ; *Ablation Effect of carbide particles on the ablation properties of tungsten composites* ; Materials Characterization 50 (2003) 293-303 [http://dx.doi.org/10.1016/S1044-5803\(03\)00123-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00123-2)
- [SUAREZ, 2015]** G. Suarez, S. Acevedo, N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti ; *Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO₄)* ; Ceramics International 41 (2015) 1015-1021 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.024>
- [SUN, 2001]** J. Sun, L. Gao ; *Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour* ; Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 2447-2451 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00196-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00196-0)
- [STRIFE, 1988]** J.R. Strife, J.E. Sheehan ; *Ceramic coatings for carbon-carbon composites* ; American Ceramic Society Bulletin 67 [2] (1988) 369-374

- [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 de l'Université de Bordeaux 1, N° d'ordre : 4184 (2011) <http://www.theses.fr/2010BOR14184>
- [TADA, 2000] H. Tada, A.E. Kumpel, R.E. Lathrop, J.B Slanina, P. Nieva, P. Zavracky, I.N. Miaoulis, P.Y. Wong ; *Thermal expansion coefficient of polycrystalline silicon and silicon dioxide thin films at high temperatures* ; Journal of Applied Physics 87 [9] (2007) 4189-4193 <http://doi.org/10.1063/1.373050>
- [TAILLET, 2014] B. Taillet ; *Procédés alternatives pour l'élaboration de matériaux composites à matrice céramique* ; Thèse de l'Université de Bordeaux, N° d'ordre : 0203 (2014) <http://www.theses.fr/2014BORD0203>
- [TANG, 2007] S. Tang, J. Deng, S. Wang, W. Liu, K. Yang ; *Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites* ; Materials Science and Engineering A 465 (2007) 1-7 <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.040>
- [TANG, 2017] S. Tang, C. Hu ; *Design, Preparation and Properties of Carbon Fiber Reinforced Ultra-High Temperature Ceramic Composites for Aerospace Applications: A Review* ; Journal of Materials Science and Technology 33 (2017) 117-130 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
- [THEBAULT, 1993] J. Thebault ; *Résistance à la corrosion des composites céramiques thermostructuraux* ; Colloque C9, supplément au Journal de Physique III [3] (1993) <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00252428> ou <https://doi.org/10.1051/jp4:1993986>
- [THERMODATA] éditeurs des logiciels COACH et GEMINI2 ; <http://thermodata.online.fr/index.html>
- [THILL, 1999] A. Thill ; *Agrégation des particules: structure, dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié: l'estuaire du Rhône* ; Thèse de l'Université d'Aix-Marseille 3, N° d'ordre : 99AIX30078 (1999) <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00109390>
- [TONG, 2012] Y. Tong, S. Bai, H. Zhang, K. Chen ; *C/C-SiC composite prepared by Si-10Zr alloyed melt infiltration* ; Ceramics International 38 (2012) 3301-3307 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.038>
- [TONG, 2012-2] Y. Tong, S. Bai, K. Chen ; *C/C-ZrC composite prepared by chemical vapor infiltration combined with alloyed reactive melt infiltration* ; Ceramics International 38 (2012) 5723-5730 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.017>
- [TONG, 2015] Y. Tong, S. Bai, Q.H. Qin, H. Zhang, Y. Ye ; *Effect of infiltration time on the microstructure and mechanical properties of C/C-SiC composite prepared by Si-Zr10 alloyed melt infiltration* ; Ceramics International 41 (2015) 4014-4020 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.088>
- [TONG, 2015-2] Y. Tong, S. Bai, Y. Ye, H. Zhang, Z. Yang ; *Reactive melt infiltration of a ZrB₂ modified C/ZrC composite by a eutectic Zr-B alloy* ; Materials Letters 138 (2015) 208-211 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.117>
- [TRIPP, 1973] W.C. Tripp, H.H. Davis, H.C. Graham ; *Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB₂* ; The American Ceramic Society, Ceramic Bulletin 52 [8] (1973) 612-616

- [VALLAR, 1999] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, J.-M. Haussonne ; *Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements* ; Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 1017-1021 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00365-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00365-3)
- [VAUGHN, 1990] W.L. Vaughn, H.G. Maahs ; *Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air* ; Journal of the American Ceramic Society 73 [6] (1990) 1540-1543
- [VERDON, 2014] C. Verdon ; *Dépôt, infiltration et oxydation de carbures réfractaires au sein d'une architecture de carbone* ; Thèse de l'Université de Bordeaux 1 (2014) <http://www.theses.fr/2014BORD0408>
- [VERDON, 2014-1] C. Verdon, O. Szwedek, S. Jacques, A. Allemand, Y. Le Petitcorps ; *Hafnium and silicon carbide multilayer coatings for the protection of carbon composites* ; Surface and Coatings Technology 230 (2013) 124-129 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.022>
- [VERDON, 2014-2] C. Verdon, O. Szwedek, S. Jacques, A. Allemand, Y. Le Petitcorps, P. David ; *High temperature oxidation of two- and three-dimensional hafnium carbide and silicon carbide coatings* ; Journal of the European Ceramic Society 34 [4] (2014) 879-887 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.019>
- [WANG, 2011] Y. Wang, X. Zhu, L. Zhang, L. Cheng ; *Reaction kinetics and ablation properties of C/C-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration* ; Ceramics International 37 (2011) 1277-1283 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.12.002>
- [WANG, 2012] 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 38 (2012) 4337-4343 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.016>
- [WANG, 2012-2] Y.-L. Wang, X. Xiong, G. Li, H. Liu, Z. Chen, W. Sun, X. Zhao ; *Ablation behavior of HfC protective coatings for carbon/carbon composites in an oxyacetylene combustion flame* ; Corrosion Science 65 (2012) 549-555 <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.064>
- [WESTWOOD, 1996] M.E. Westwood, J.D. Webster, R.J. Day, F.H. Hayes, R. Taylor ; *Review – Oxidation protection for carbon fibre composites* ; Journal of Materials Science 31 [6] (1996) 1389-1397 <http://dx.doi.org/10.1007/BF00357844>
- [WHALEN, 1975] T.J. Whalen, A.T. Anderson ; *Wetting of SiC, Si₃N₄, and Carbon by Si and Binary Si Alloys* ; Journal of the American Ceramic Society 58 [9-10] (1975) 396-399 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb19006.x>
- [WIDEGREN, 2000] J. Widegren, L. Bergström ; *The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol* ; Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 659-665 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00199-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00199-5)

[WUCHINA, 2007] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy ; *UHTCs : Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications* ; The Electrochemical Society "Interface" Winter 2007 (2007) 30-36

[XIE, 2014] J. Xie, K. Li, H. Li, Q. Fu, L. Liu ; *Cyclic ablation behavior of C/C-ZrC-SiC composites under oxyacetylene torch* ; *Ceramics International* 40 (2014) 5165-5171
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.069>

[XU, 2007] R. Xu, C. Wu, H. Xu ; *Particle size and zeta potential of carbon black in liquid media* ; *Carbon* 45 (2007) 2806-2809
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.09.010>

[YANG, 1997] M. Yang, C.M. Neubauer, H.M. Jennings ; *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : review and results from paste* ; *Advanced cement based materials* 5 [1] (1997) 1-7
[http://dx.doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)90009-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1065-7355(97)90009-2)

[ZHANG, 2008] X. Zhang, P. Hu, J. Han, S. Meng ; *Ablation behavior of ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions* ; *Composites Science and Technology* 68 (2008)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.009>

[ZHANG, 2012] X. Zhang, Y. Hou, P. Hu, W. Han, J. Luo ; *Dispersion and co-dispersion of ZrB₂ and SiC nanopowders in ethanol* ; *Ceramics International* 38 (2012) 2733 – 2741
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.042>

[ZHANG, 2014] L. Zhang, S. Dong, H. Zhou, Y. Kan, F. Zhou, Z. Wang ; *3D C_f/ZrC-SiC composites fabricated with ZrC nanoparticles and ZrSi₂ alloy* ; *Ceramics International* 40 (2014) 11795-11801
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.009>

[ZHANG, 2016] X. Zhang, Z. Chen, X. Xiong, R. Liu, Y. Zhu ; *Morphology and microstructure of ZrB₂-SiC ceramics after ablation at 3000°C by oxy-acetylene torch* ; *Ceramics International* 42 (2016) 2798-2805
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.012>

[ZHOU, 1993] H. Zhou, R.N. Singh ; *Reaction kinetics and mechanism in Si-C and Si-C-Mo systems* ; *Ceramic Transactions* 38 - *Advances in ceramics-Matrix Composites*, edited by N.P. Bansal (1993) 91-102

[ZIMMERMANN, 2007] J.W. Zimmermann, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, F. Monteverde, A. Bellosi ; *Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB₂-SiC ceramics* ; *Journal of the European Ceramic Society* 27 [7] (2007) 2729-2736
<http://dx.doi.org/10.1111/j.jeurceramsoc.2006.11.074>

[ZIMMERMANN, 2008] J.W. Zimmermann, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, R.B. Dinwiddie, W.D. Porter, H. Wang ; *Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC ceramics* ; *Journal of the American Ceramic Society* 91 [5] (2008) 1405-1411
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02268.x>

[ZOU, 2010] L. Zou, N. Wali, J.-M. Yang, N.P. Bansal ; *Microstructural development of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration* ; Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 1527-1535 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.016>

[ZUO, 2013] F. Zuo, L. Cheng, L. Xiang, L. Zhang, L. Li ; *Ablative property of laminated ZrB₂-SiC ceramics under oxyacetylene torch* ; Ceramics International 39 (2013) 4627-4631 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.179>

Annexes

Annexe 1 : Notions théoriques sur la stabilisation de suspensions de poudres.

Les procédés poudres, aussi appelés colloïdaux pour les particules qui possèdent au moins une dimension inférieure à $10\mu\text{m}$, sont très souvent utilisés pour l'élaboration des céramiques du fait de la possibilité de réaliser des pièces de formes plus ou moins complexes, et du faible coût engagé [CHEN, 2008]. Cinq étapes se distinguent généralement [LEWIS, 2000] :

- synthèse des poudres ;
- préparation des suspensions ;
- consolidation dans la forme choisie, à adapter dans le cas d'une préforme fibreuse par l'intermédiaire d'un procédé d'imprégnation de poudre ;
- élimination du solvant ;
- densification avec obtention de la microstructure et de la forme désirées.

Pour ces travaux de thèse, différents paramètres du procédé d'imprégnation de poudres doivent être optimisés afin d'assurer une bonne reproductibilité vis-à-vis du procédé de densification par RMI qui le suit. La réussite de cette étape dépend fortement de la taille, de la forme et de la concentration en particules tout cela couplé à une bonne stabilité de la dispersion [BARRIE, 2004]. La stabilisation des suspensions de poudres est donc une étape essentielle.

Notions théoriques sur la stabilisation

L'état stabilisé d'une suspension signifie que les particules solides dispersées ne peuvent pas former d'agrégats (aussi appelés floccs). La suspension ne sédimente/décante pas pendant un certain temps, même très long [THILL, 1999]. La distribution de la taille des particules n'évolue pas au cours du temps. Certains systèmes sont thermodynamiquement instables. C'est le cas de la dispersion de poudres très fines qui, du fait d'interfaces liquide-solide extrêmement étendues, présente un fort excès d'énergie libre. L'état le plus stable correspond alors à la floculation.

Des facteurs physiques sont connus pour être à l'origine de l'instabilité des suspensions de poudres [HUNTER, 1985]. La gravité, par exemple, conduit à la sédimentation des particules, surtout celles de grande taille. Les forces de sédimentation peuvent être réduites par l'augmentation de la viscosité. L'effet d'agitation créé par le mouvement brownien, peut également causer la floculation par l'intermédiaire de collisions entre les particules [MEADUS, 1969]. Les particules sont également soumises à des forces de différentes natures au sein d'une suspension [LEWIS, 2000], dont :

- les forces de London-van der Waals : attractives, provenant des interactions de van der Waals entre particules (dipôles instantanés créés par les fluctuations des nuages électroniques autour des atomes) ;
- les forces électrostatiques : répulsives, provenant des interactions électrostatiques entre les charges opposées à la surface des particules ;
- les forces stériques et de recouvrement : répulsives, provenant des interactions stériques (encombrement) entre particules ayant adsorbées des macromolécules (polymères par exemple).

Dans une suspension très concentrée, les particules sont assez proches les unes des autres pour pouvoir interagir. L'équilibre entre les forces électrostatiques (répulsion) et les forces de Van der Waals (attraction) conduit soit à la coagulation ou floculation, soit à la stabilisation des suspensions. Le potentiel d'énergie électrostatique permet de déduire les dépendances au potentiel de surface, à la concentration ionique et à la constante diélectrique de la phase aqueuse ou non aqueuse [GREEN, 1988]. La proportion de chacune de ces forces permet de déterminer l'état de dispersion des particules, à savoir : dispersées, faiblement floculées ou fortement floculées (Figure 155). Un minimum d'énergie potentielle dictera la distance d'équilibre entre particules. Le maximum d'énergie correspond à la barrière de potentiel à franchir avant de pouvoir rapprocher deux particules.

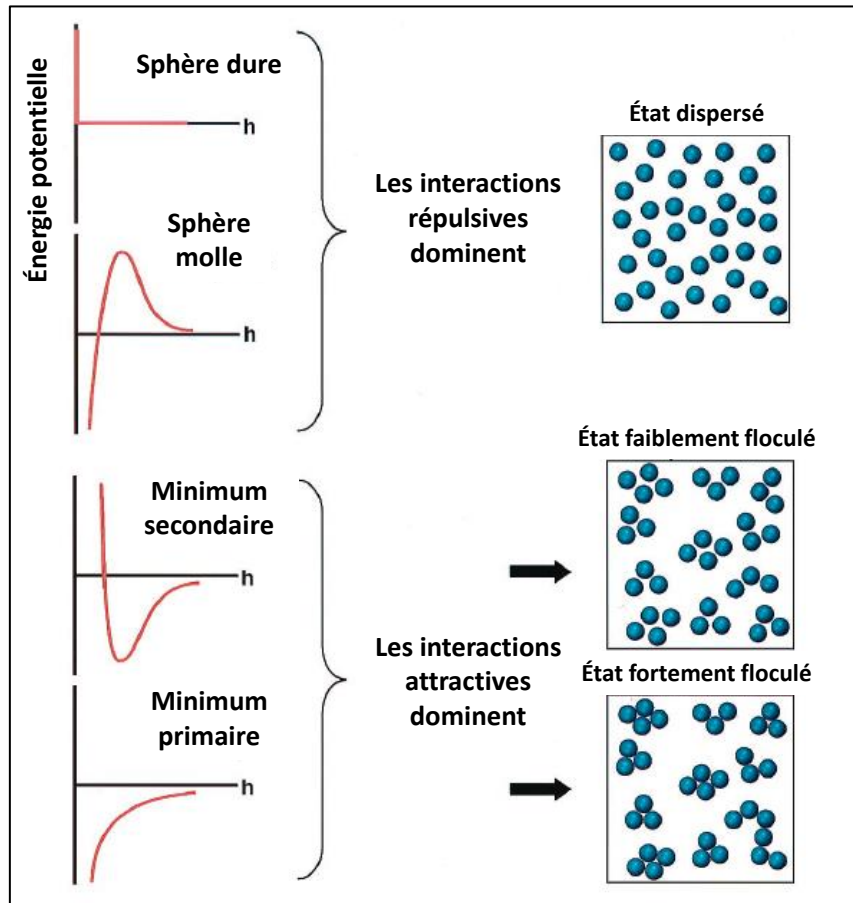


Figure 155 : Illustration de la relation entre l'énergie potentielle totale inter-particulaire et l'état de suspension résultant adapté de J.A. Lewis [LEWIS, 2000].

L'agrégation peut donc être évitée si les contacts et les collisions entre particules individuelles sont contrôlés/maîtrisés. Plusieurs modes de stabilisation peuvent être proposés en fonction du solvant et de la nature des particules :

- répulsion électrostatique : modification des propriétés électriques superficielles des particules ;
- répulsion stérique : modification de la distance minimale entre particules par adsorption de molécules polymériques ;
- répulsion électro-stérique : combinaison des deux modes ci-dessus.

Dans le paragraphe suivant, différents modes de stabilisation sont détaillés, notamment par l'intermédiaire du modèle de la double couche électrique et de la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) qui sont généralement utilisés pour décrire la stabilité d'une suspension. La notion de stabilisation stérique est également introduite.

Modèle de la double couche électrique

En solution (milieu aqueux notamment), les surfaces solides sont chargées électriquement. Ces charges peuvent provenir de :

- la dissolution partielle du solide ;
- l'ionisation de la surface favorisant la fixation de groupements superficiels (par exemple : carboxyle, sulfate, silanol ...) ;
- la substitution d'ions du réseau cristallin du solide.

La solution contient également des ions (aussi appelés électrolytes). Quelle que soit la charge de surface, le principe d'électroneutralité s'applique. Des charges de signe opposé (contre-ions) permettent de rétablir l'équilibre grâce à une redistribution des ions à la surface des particules (co-ions et contre-ions) [CANSECO, 2009]. La Figure 156 schématise un exemple de double couche électrique décrite par Stern et Grahame [LE PLUART, 2002] [CANSECO, 2009].

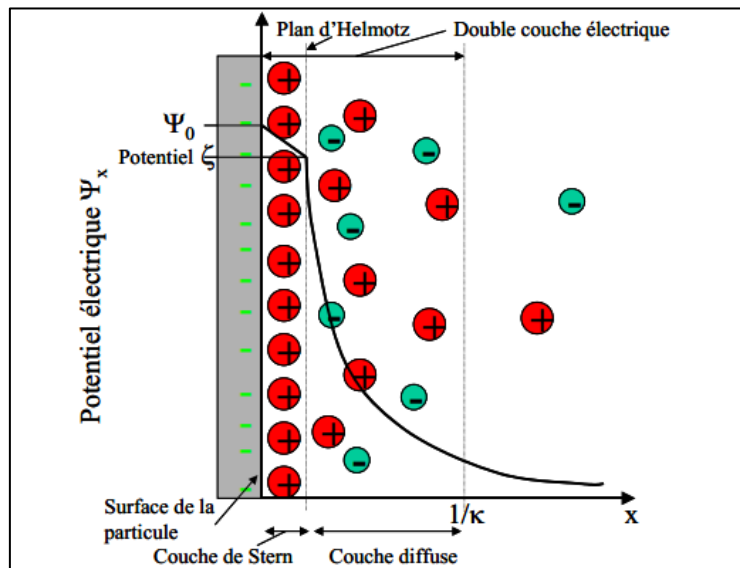


Figure 156 : Représentation schématique de la double couche électronique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [LE PLUART, 2002].

A l'interface solide-solution, la couche de Stern, dite rigide, se forme par l'adsorption des contre-ions qui sont solidaires de la particule. La seconde couche est appelée couche diffuse, puisqu'elle est formée par les co-ions et les contre-ions mobiles et répartis au sein de la solution. La limite entre les deux couches est appelée plan de Helmholtz. La concentration en ions évolue en fonction de la distance à la surface. L'accumulation de contre-ions au voisinage de la surface voit sa concentration décroître progressivement avec l'augmentation de la distance inter-particulaire. Loin de l'interface solide-solution, la solution est homogène [THILL, 1999].

La différence de concentration entre anions et cations engendre un potentiel électrique. Celui-ci décroît de façon linéaire à travers la couche de Stern, puis exponentiellement d'après la théorie de Gouy-Chapman jusqu'à respecter l'électroneutralité dans la solution. L'intensité de la répulsion est donc directement liée à la concentration en espèces ioniques et au potentiel de surface [DESTRIBATS, 2010]. La valeur du potentiel électrique au plan de Helmholtz est appelé potentiel zêta (ζ), et représente/constitue la seule valeur pouvant être obtenue/déterminée expérimentalement.

Le potentiel zêta (ζ)

Le potentiel zêta dépend principalement de la force ionique de la double couche et du pH de la solution [CANSECO, 2009]. La variation de la force ionique entraîne un déplacement du plan de Helmholtz. Le pH influe notamment sur la nature des charges électrostatiques à la surface des particules. Par exemple, lors de la dispersion d'une poudre oxyde dans l'eau, une réaction de surface mène à la formation de groupes hydroxyde pouvant se dissocier suivant le caractère acide ou basique de la suspension [VALLAR, 1999].

Cela se traduit par une variation du potentiel zêta dont un exemple est présenté sur la Figure 157. La valeur nulle du potentiel zêta indique le pH pour lequel la suspension a atteint le point isoélectrique, qui correspond à l'inversement de la polarité de la charge de surface.

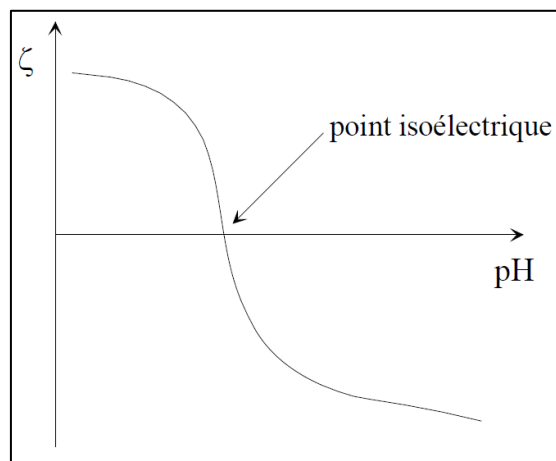


Figure 157 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH pour un électrolyte quelconque [CANSECO, 2009].

Des critères de stabilité des suspensions ont été établis en fonction de la valeur du potentiel zêta. La Figure 158 présente une classification des états de dispersion en fonction de la valeur absolue du potentiel zêta, dans le cas de suspensions sans ajout de dispersant. La floculation est maximale au point iso-électrique, en s'éloignant de cette valeur la stabilité augmente. D'après Greenwood *et al.*, l'énergie nécessaire pour minimiser la coagulation d'une suspension aqueuse de poudre oxyde correspond à une valeur absolue du potentiel zêta au moins supérieure à 25 mV à 20°C [GREENWOOD, 2000].

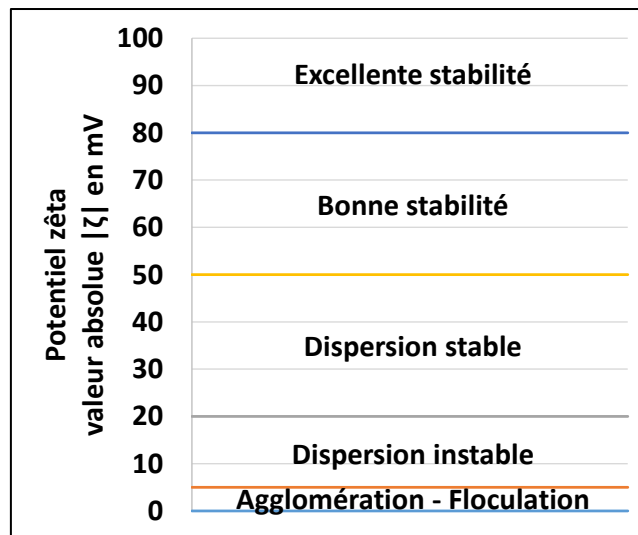


Figure 158 : Degré de stabilité d'une suspension en fonction de la valeur absolue du potentiel zêta, adapté de Vallar *et al.* [VALLAR, 1999].

Principe de la stabilisation électrostatique et théorie DLVO

La théorie DLVO classique (développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) prend en compte le potentiel d'interaction total entre deux particules sphériques. C'est-à-dire, à la fois le potentiel attractif dispersif des forces de London-Van der Waals, et le potentiel répulsif de la double couche électrique (qui décroît exponentiellement lorsque la distance entre particules augmente [YANG, 1997]). Les interactions considérées par cette théorie sont dites de longue portée, dans le cas de particules chargées identiquement.

Les profils d'énergie obtenus grâce à la théorie DLVO varient en fonction de la distance entre particules, dont un exemple est présenté sur la Figure 159. La somme des forces attractives et répulsives fait apparaître une barrière d'énergie dont la hauteur détermine la qualité de la stabilité [LE PLUART, 2002]. La stabilisation résulte de la répulsion entre deux particules, uniquement lorsque les forces de répulsion sont supérieures aux forces d'attractions. Les particules seront dans un état coagulé si elles ont une énergie suffisamment importante pour dépasser cette barrière et se rapprocher à une distance où l'attraction domine. À plus grandes distances, les particules peuvent être piégées dans un puit de potentiel correspondant à un deuxième minimum, cet état correspond à la flocculation des particules.

La création d'une forte densité de charges à la surface des particules permet le renforcement de la répulsion provoquée par la double couche électrique [WIDEGREN, 2000]. Ce type de stabilisation est considérée plus forte que la stabilisation stérique [MEDRI, 2010] et plus efficace dans un milieu ayant une constante diélectrique élevée [ZHANG, 2012], comme pour l'eau, du fait de la présence d'une couche de contre-ions plus importante, qu'il est également possible d'améliorer dans l'éthanol [WIDEGREN, 2000].

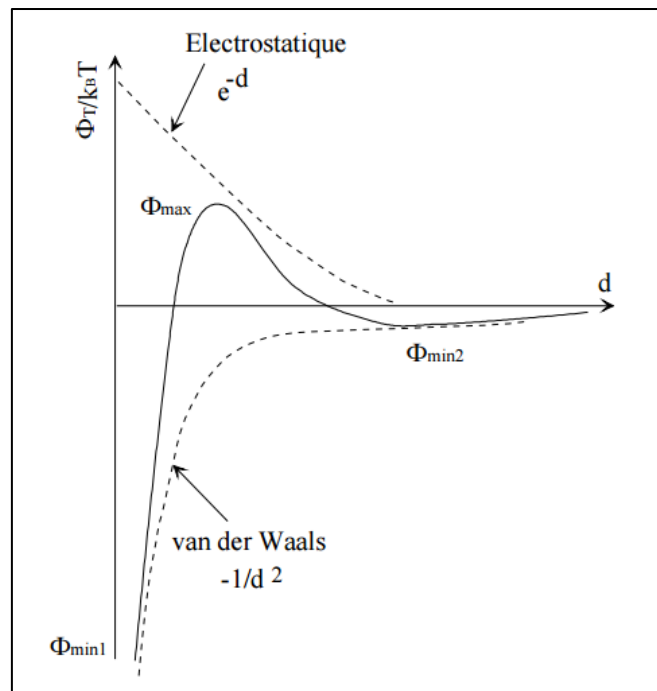


Figure 159 : Profil d'énergie potentielle entre deux particules en fonction de la distance les séparant en tenant compte de la théorie DLVO classique [CANSECO, 2009].

Cette théorie reste cependant incomplète, puisque de nombreux facteurs influent sur la stabilité entre 2 particules : la taille et la forme des particules, la rugosité de surface, la nature du milieu dispersif, le pH, la concentration en électrolytes, la température, la répartition des charges en surface, ... Pourtant, il semble que de faibles potentiels de surface soient suffisants pour stabiliser des suspensions à dimension colloïdale [MEADUS, 1969]. Néanmoins, les forces de répulsion électrostatiques ne sont parfois pas suffisantes pour stabiliser une suspension, notamment à cause d'un phénomène de compression de la double couche électrique lorsque la concentration ionique est trop élevée [GRIESSER, 2012]. C'est pourquoi d'autres moyens de stabilisation peuvent y être associés, notamment la stabilisation stérique qui fait l'objet du paragraphe suivant.

Principe de la stabilisation stérique

La répulsion stérique consiste en l'adsorption de macromolécules, comme les polymères, à la surface des particules créant ainsi une force de répulsion consécutive à l'interpénétration des différentes couches de polymères [WIDEGREN, 2000]. L'utilisation de polymères permet d'améliorer la dispersion et la stabilité de certaines suspensions ou au contraire de provoquer une floculation. Il a été constaté que ce type de répulsion est favorisé dans des milieux non aqueux aux constantes diélectriques faibles [ZHANG, 2012]. Trois états d'adsorption peuvent être observés sur les particules : l'adsorption insaturée, l'adsorption saturée et enfin la sur-saturation du système comme schématisé sur la Figure 160 [HE, 2014].

L'encombrement stérique limite ainsi le rapprochement entre particules à des distances pour lesquelles les forces de Van der Waals prédominent. La théorie de la répulsion stérique prend en compte les interactions qui se manifestent dès lors que les couches de polymères adsorbées sont en contact. La combinaison des deux modes de stabilisation, électrostatique et stérique, est alors plus efficace [ZHANG, 2012] [HE, 2014].

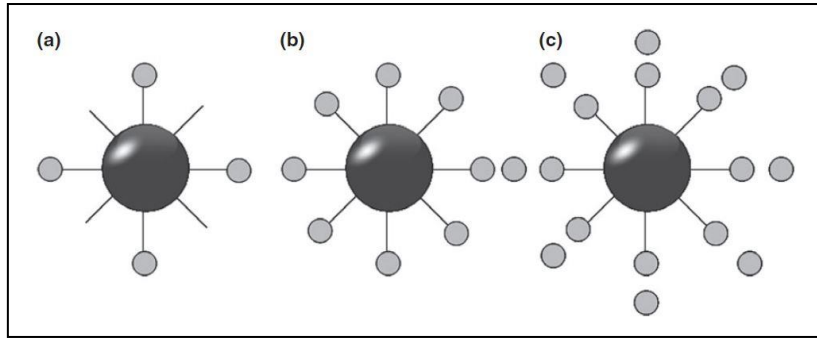


Figure 160 : Les différents états d'adsorption, exemple d'acide polyacrylique polyélectrolytes (PAA) à la surface d'une particule : a) adsorption insaturée, b) l'adsorption saturée et c) la sur-saturation [HE, 2014].

L'optimisation de la stabilité permet entre autre de diminuer la viscosité et de limiter la sédimentation des particules dans le temps. Dans le cas d'une imprégnation de préformes fibreuses, cela conduira à l'introduction d'une quantité plus élevée de poudres, et de ce fait à un comblement plus important des porosités. Des exemples de stabilisation électro-stérique sont présentés plus en détail dans le chapitre I, notamment pour des suspensions de ZrB_2 et de noir de carbone.

Annexe 2 : Réactivité entre les phases issues du système binaire Si-Zr.

Le suivi des interactions entre Zr et Si peut être réalisé lors d'expériences de SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) sur des systèmes pulvérulents [BERTOLINO, 1999]. Les compositions de départ riches en Si présentent généralement 2 phases majoritaires : $ZrSi_2$ et $ZrSi$. Les compositions de départ riches en Zr sont constituées majoritairement de la phase Zr_5Si_3 avec la possibilité de retrouver d'autres phases minoritaires (voir Tableau 64).

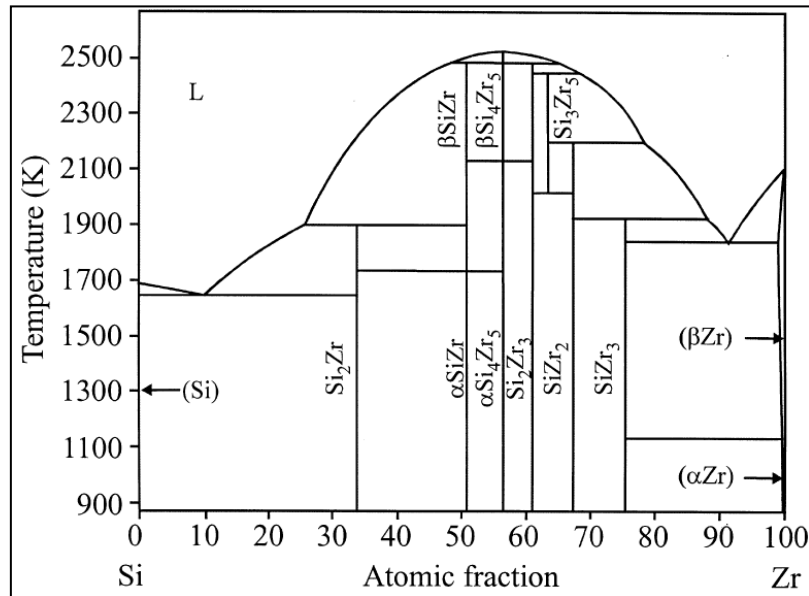


Figure 161 : Diagramme de phase Si-Zr simplifié [BERTOLINO, 1999].

Composés	Mélange initial ratio Zr:Si						
	1:2	1:1	5:4	3:2	5:3	2:1	3:1
Si	m						
$ZrSi_2$	M	M					
$\alpha ZrSi$		M		t			
$\beta ZrSi$			M	M	t	t	m
αZr_5Si_4			t	t	m		
βZr_5Si_4							
Zr_3Si_2							
Zr_5Si_3			m	M	M	M	t
Zr_2Si							
Zr_3Si							
Zr	m			t		m	M

Tableau 64 : Proportion relative des composés intermétalliques en fonction du ratio Zr:Si initial avec : M phase majoritaire, m phase minoritaire et t trace [BERTOLINO, 1999].

L'élément qui déclenche en premier la réaction SHS pour ce système, est la fusion du silicium ($T_f=1415^\circ\text{C}$) suivie de réactions/interactions solide (Zr)-liquide (Si) ou liquide-liquide. Des expériences de couple de diffusion ont également montré l'importance des interactions solide-solide. Plusieurs mécanismes interviennent : **(i)** la dissolution de Zr solide dans le Si liquide, **(ii)** l'interdiffusion des réactifs dans la phase liquide, **(iii)** la nucléation à partir des phases fondues et **(iv)** la diffusion à l'état solide.

Les résultats des expériences de couples de diffusion Zr-Si de Bertolino *et al.* ne mettent pas en évidence la présence des phases riches en Zr autres que Zr_2Si . Les couches produites contiennent toujours les phases $ZrSi_2$ et $ZrSi$. Zr_5Si_3 doit théoriquement être la phase finale majoritaire. Deux explications sont alors possibles : **(i)** soit la nucléation de Zr_5Si_3 est cinétiquement favorable comme pour $ZrSi$, **(ii)** soit sa formation a lieu à très haute température par réaction entre $ZrSi$ et Zr fondu (d'après le diagramme de phase de la Figure 161 pour une $T \geq 1745^\circ C$). Cette phase est donc stable uniquement à très haute température (supérieure à $1925^\circ C$), et sera donc d'autant plus présente que la vitesse de refroidissement est grande.

Tant que la source de silicium est disponible, l'épaisseur de la couche de $ZrSi$ n'évolue pas. Si cette source se tarie, la couche de $ZrSi$ se met à croître jusqu'à devenir le composé principal. Les interactions solide-solide sont très rapides. La couche de $ZrSi$ formée est également dépendante de la température. Pour une température de $1513^\circ C$, la quantité de $ZrSi$ augmente car la réaction entre Zr et $ZrSi_2$ se produit, et une autre phase apparaît, il s'agit de Zr_2Si (Figure 162).

Les phénomènes sont différents pour des températures supérieures à celle de la composition eutectique riche en Zr ($T_f=1570^\circ C$). Avec l'apparition d'une phase liquide, la cinétique d'interaction entre les deux réactifs accélère, même si cette température est inférieure à leur point de fusion (température notamment inférieure à la température de fusion du zirconium de $1850^\circ C$). Une large couche biphasée contenant Zr et Zr_3Si croît (phases correspondantes à l'eutectique riche en Zr, Figure 163). Il semble que la diffusion de Si dans Zr soit très rapide et soit améliorée par la présence d'une phase liquide.

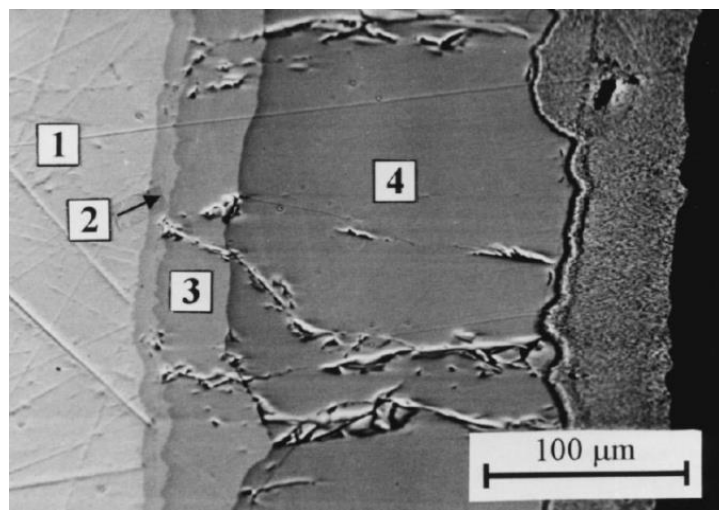


Figure 162 : Résultat des interactions entre Zr solide et Si fondu dans le cas d'un excès en Zr, $T = 1513^\circ C$, $t = 180s$. Cliché MEB d'une section polie : (1) Zr, (2) Zr_2Si , (3) $ZrSi$, (4) $ZrSi_2$. [BERTOLINO, 1999].

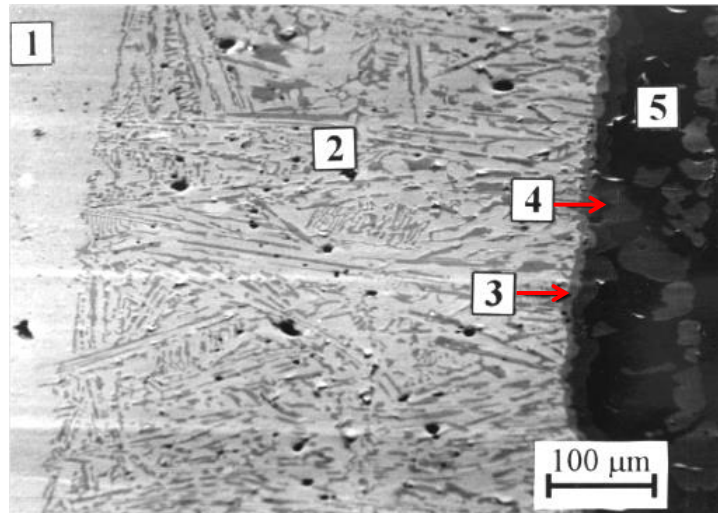


Figure 163 : Couple de diffusion entre Zr et Si pour $T = 1600^{\circ}\text{C}$ ($> T_f$ (eutectique riche en Zr) = 1570°C), $t = 400\text{s}$. Cliché MEB d'une section polie : (1) Zr, (2) Zr et Zr_3Si = eutectique, (3) ZrSi , (4) ZrSi_2 , (5) Si [BERTOLINO, 1999].

La description des interactions entre les phases métalliques permet d'appréhender l'évolution des phases en cours de RMI. En effet, selon les températures de RMI et l'appauvrissement de la phase métallique en Si ou Zr conduira à la formation de composés définis au point de fusion plus ou moins élevé. Les phases identifiées après RMI et leur répartition au sein du matériau pourront être expliquées et reliées aux interactions déjà observées et présentées dans cette annexe.

Annexe 3 : Mesure de la masse volumique et du taux de porosité d'un milieu poreux par différentes méthodes expérimentales et théoriques.

Plusieurs techniques d'analyses permettent d'estimer le taux de porosité ainsi que la distribution de taille d'entrée de pores, mais également les masses volumiques apparente et vraie d'un matériau. Cette annexe présente une description comparative entre chacune des méthodes pour adapter la technique à l'état de densification du matériau à analyser. La pycnométrie hélium, la porosimétrie à l'eau (méthode d'Archimède) et la porosimétrie par intrusion de mercure sont détaillées, une ouverture sur l'évaluation de la porosité par micro-tomographie X est également proposée. La mesure de la porosité ouverte repose essentiellement sur la connaissance du volume géométrique V_g et du volume réel de solide V_s . Après imprégnation de poudres, les variations de masses permettent également d'évaluer la proportion de porosité résiduelle.

- La pycnométrie hélium :

La pycnométrie hélium peut être utilisée pour suivre l'évolution de la porosité ouverte tout au long du processus d'élaboration puisqu'elle met en jeu un gaz inerte vis-à-vis des matériaux utilisés. L'hélium possède un faible diamètre atomique et peut donc s'infiltrer dans l'ensemble des porosités ouvertes d'un matériau. Cette technique est non-destructive. La dimension des échantillons impose l'utilisation du modèle AccuPyc 1330 de Micromeritics qui dispose d'une cellule d'analyse suffisamment grande (30cm^3). Pour garantir des résultats fiables, il faut permettre un remplissage supérieur à 30%vol. du volume de la cuve par l'échantillon et des billes de calibration.

Le principe repose sur l'injection d'hélium à une pression donnée dans une cellule de référence. Ce gaz est ensuite détendu dans l'enceinte de mesure où une nouvelle mesure de la pression est réalisée. L'application de la loi de Mariotte permet d'établir la relation entre les valeurs de volumes et de pressions suivant l'Équation 71.

$$P_1 V_1 = P_2 (V_0 + V_1 - V_s) \quad \text{Équation 71}$$

$$\text{donc } V_s = V_0 + V_1 \left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right)$$

Où V_0 est le volume de l'enceinte de mesure, V_1 est le volume de l'enceinte de référence, V_s le volume de l'échantillon, P_1 est la pression dans l'enceinte de référence et P_2 est la pression dans l'enceinte de mesure après détente du gaz.

Le résultat de l'analyse est la moyenne de 10 mesures consécutives. Connaissant le volume géométrique (mesuré par l'intermédiaire d'un pied à coulisse ou tout autre outil de mesure), le taux de porosité et déduit selon l'Équation 72.

$$1 - \tau_p = \frac{V_s}{V_g} \quad \text{Équation 72}$$

Où τ_p est le taux de porosité ouverte.

De même, connaissant la masse du solide poreux m_s , la masse volumique est calculée par l'Équation 73.

$$\rho = \frac{m_s}{V_s} \quad \text{Équation 73}$$

Où ρ est la masse volumique du solide poreux analysé.

- **La porosimétrie à l'eau (méthode d'Archimède) :**

La méthode de mesure par porosimétrie à l'eau est une méthode simple et rapide. Elle ne peut être utilisée que sur les préformes initiales et les matériaux consolidés (après RMI dans le cadre de ces travaux). En effet, l'eau peut altérer le comblement par les poudres après l'étape d'imprégnation des préformes. L'échantillon poreux est immergé dans un récipient rempli d'eau et placé sous vide pendant au moins 2 heures. L'eau pénètre ainsi dans les porosités ouvertes. Différentes mesures de masses permettent d'accéder aux valeurs de densités apparente d_{app} et vraie d_v ainsi qu'à la porosité ouverte P_0 du matériau :

- m_0 : masse du matériau sec ;
- m_1 : masse du matériau immergé dans l'eau ;
- m_2 : masse du matériau humide dans l'air.

Cette dernière masse m_2 est la plus sujette aux erreurs de mesure, puisque la pellicule d'eau à la surface de l'échantillon doit être éliminée, tout en évitant d'aspirer l'eau contenue dans les pores. Les formules suivantes peuvent ensuite être appliquées :

$$d_{app} = \frac{m_0}{m_2 - m_1} \quad \text{Équation 74}$$

$$d_v = \frac{m_0}{m_0 - m_1} \quad \text{Équation 75}$$

$$P_0 = \frac{m_2 - m_0}{m_2 - m_1} \quad \text{Équation 76}$$

- **La porosimétrie par intrusion de mercure :**

La porosimétrie mercure est une technique destructive mais précise, qui n'est réalisée que sur des échantillons clés permettant de confirmer les optimisations apportées aux différents procédés de densification. Elle permet de déterminer à la fois la distribution de la taille d'entrée des pores et le pourcentage de porosité ouverte. Connaissant la masse sèche de l'échantillon, les densités vraie et apparente peuvent être déduites. Les mesures sont réalisées avec un porosimètre Autopore IV 9500 de Micromeritics.

Le principe de la mesure est basé sur la pénétration capillaire d'un liquide non mouillant, tel que le mercure. La pression d'intrusion dépend du diamètre des pores, il est donc possible de déduire la distribution de taille des pores d'un solide poreux. La relation entre la pression appliquée et le diamètre d'un pore est exprimée par l'équation de Washburn (loi de Laplace), Équation 77, et considère un pore homogène de forme cylindrique. La géométrie réelle d'une porosité est complexe et n'est pas accessible avec cette technique. Le diamètre interne du pore reste inconnu, seul le diamètre d'entrée du pore est extrait.

$$D = - \frac{4 \gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Équation 77}$$

Où D est le diamètre des pores, P est la pression appliquée, γ est la tension de surface du mercure (environ $0,48 \text{ N.m}^{-2}$), et θ est l'angle de mouillage du mercure avec une surface solide (environ $135\text{-}140^\circ$) ; valeurs issues de [MALVAULT, 2013 ; LEDAIN, 2014].

Les macropores sont caractérisés à basse pression ($P <$) Les pores de plus petites tailles sont identifiés à plus haute pression ($<P <$). La gamme de porosité accessible par l'appareil se situe entre 3 nm et 900 μm . La porosité mesurée correspond uniquement à la porosité percolante, c'est-à-dire ouverte. La mesure implique l'application de pressions élevées. Cette pression peut provoquer la rupture de parois de porosités fermées ou modifier la structure du solide. La rugosité de la surface des pores ou plus généralement du solide n'est pas prise en compte via cette technique. Par conséquent, la présence de particules au sein des pores pouvant induire une modification de la rugosité n'est pas prise en compte.

- **La reconstruction 3D d'un milieu poreux par micro-tomographie X :**

La micro-tomographie est une technique d'analyse en 3 dimensions qui permet d'obtenir une série d'images pouvant permettre une reconstruction en volume. C'est une technique rapide et non-destructive. L'appareil utilisé est un micro-tomographe X-ray microCT de GE modèle V/TOME/X S.

Le principe de l'analyse est schématisé sur la Figure 164. Un échantillon est traversé par un flux de rayons X. Une partie de ce flux est absorbée par la matière et l'autre partie est transmise vers une surface réceptrice grâce à laquelle une projection est obtenue. L'information principale permettant l'obtention des images est basée sur la variation du coefficient d'absorption linéaire des rayons X. L'échantillon effectue une rotation de 360°. Des radiographies en niveaux de gris sont obtenues à chaque pas de mesure. Le traitement informatique de chaque projection 2D permet de reconstruire l'échantillon en 3D. Finalement, un contraste de phase est obtenu et permet d'identifier chaque constituant d'un matériau, comme la porosité (ouverte et fermée).

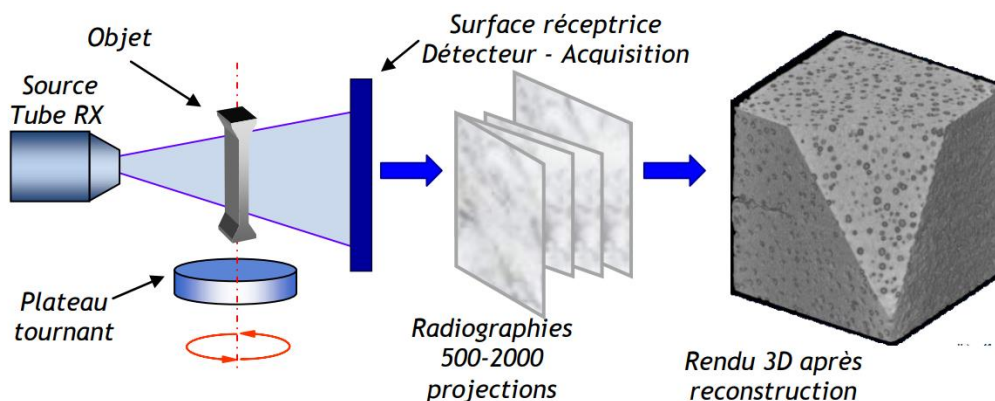


Figure 164 : Schéma du fonctionnement d'un tomographe X pour l'acquisition d'images en vue d'une reconstruction 3D. Issu de <http://eduscol.education.fr/sti/sites/eduscol.education.fr/sti/files/ressources/techniques/5469/5469-la-tomographie-en-sm-et-mm-ens.pdf>

Cette technique présente des avantages non négligeables. Néanmoins, le matériau doit transmettre au moins 10% du rayonnement initial afin d'obtenir un contraste suffisant (les éléments trop absorbants limitent fortement l'utilisation de cette technique). De plus, les coefficients d'absorption des rayons X des différents composés doivent être suffisamment éloignés pour pouvoir les distinguer.

La résolution des images est fortement dépendante de la taille des échantillons à analyser et de la capacité de stockage des dispositifs. Cela implique de ne pas pouvoir utiliser cette technique pour observer des constituants à des échelles trop réduites. La taille des échantillons analysés est également

Il s'agit bien sûr de rester suffisamment représentatif de la structure du composite. Par exemple, des particules trop fines ne pourront pas être détectées après imprégnation de poudre, et induiraient une source d'erreur importante.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, la micro-tomographie X est utilisée pour caractériser les préformes en C fournies par Safran Ceramics et ArianeGroup.

L'utilisation du logiciel Avizo permet le traitement des données 3D. Plusieurs fonctions de reconstruction ont permis de séparer les niveaux de gris associés à la matière carbonée et au vide (porosité) pour un volume bien défini. Ainsi, le rapport du nombre de pixels associés à la porosité sur le nombre de pixels totaux permet d'extraire le taux de porosité global. La résolution obtenue est de l'ordre de 6 à 7 μm . La reconstruction en 3 dimensions du réseau poreux est également possible.

- **Variation de masse et porosité résiduelle après imprégnation de poudres :**

La porosité initiale P_0 des préformes est connue grâce aux différentes techniques citées précédemment. Ainsi, après imprégnation par les poudres, la variation de masse Δm de l'échantillon correspond à la masse de poudre introduite. Connaissant la masse volumique de la poudre ou du mélange de poudre (calculée par la loi des mélanges), le volume de poudre introduit peut être calculé. La formule suivante est utilisée pour déterminer le taux de porosité résiduelle après imprégnation de poudres (Équation 78) :

$$P_{\text{APS}} = \frac{\left(\frac{V_{\text{géo}} \times P_0}{100} - \frac{m_{\text{APS}} - m_0}{\rho_{\text{poudre}}} \right) \times 100}{V_{\text{géo}}} \quad \text{Équation 78}$$

Où $V_{\text{géo}}$ est le volume géométrique de la préforme en cm^3 , m_{APS} la masse totale de l'échantillon après imprégnation par APS en g, m_0 la masse initiale de la préforme en g, ρ_{poudre} la masse volumique de la poudre ou du mélange de poudre en g/cm^3 , P_0 la porosité initiale des préformes en %vol. (environ 31,2%vol.) et P_{APS} la porosité résiduelle après imprégnation par APS en %vol.

Il faut néanmoins respecter la condition de volume géométrique constant. Les échantillons peuvent sécher avec une couche de poudre en surface. Cette couche doit donc être enlevée avant la mesure de la masse après imprégnation pour limiter les erreurs de mesure.

Annexe 4 : Caractérisation structurale et morphologique par Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage sont présentées dans cette annexe.

- La diffraction des rayons X, DRX :

Le principe de cette analyse est basé sur l'interaction des rayons X et de la matière qui donne lieu à des interférences. Seuls les matériaux cristallisés peuvent être analysés. En effet, un réseau cristallin peut être considéré comme la répétition périodique tridimensionnelle d'atomes. Lorsqu'un faisceau de rayons X est envoyé sur un échantillon cristallin, ce faisceau est renvoyé dans des directions caractéristiques du réseau formé par les atomes. Les mesures des angles et de l'intensité des rayons diffractés permettent de déterminer la structure cristalline mais également la nature des atomes. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences entre les rayons (issus d'atomes différents) sont soit constructives, soit destructives. Lorsque ces interférences sont constructives, les rayons diffractent. Le faisceau est diffracté lorsque les conditions de Bragg sont vérifiées (Équation 79). Les résultats sont obtenus sous la forme d'un diffractogramme, où les pics sont indexés en fonction de l'angle de diffraction. Le schéma de la Figure 165 montre la position de l'angle de Bragg θ dans le cas d'interférences constructives.

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Équation 79

Où d est la distance interréticulaire (c'est-à-dire la distance entre 2 plans cristallographiques), θ est le demi-angle de déviation entre le faisceau incident et le détecteur, n est l'ordre de réflexion, et λ est la longueur d'onde des rayons X (qui dépend de la source utilisée pour générer les rayons X).

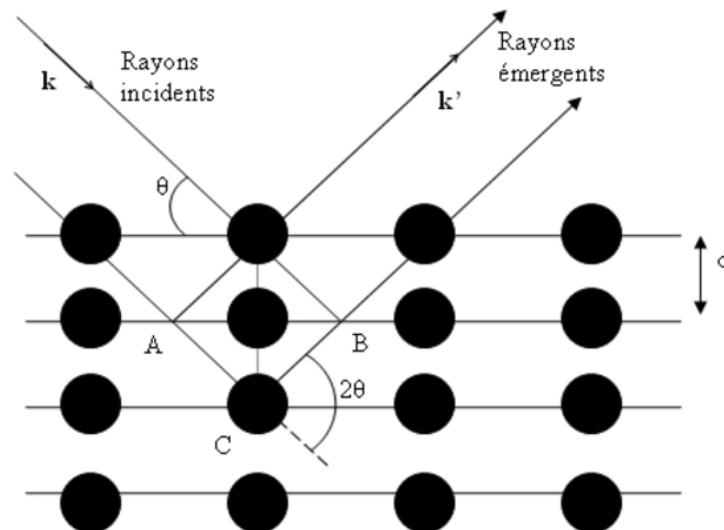


Figure 165 : Schéma de la réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d . Issu de <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>

Le laboratoire dispose d'un diffractomètre D8 advance de Bruker, équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$). La géométrie de Bragg-Brentano utilisée par l'appareil correspond à une configuration angulaire de type θ - 2θ , où la source et le détecteur de rayons X bougent alors symétriquement. L'échantillon est immobile tout au long de l'analyse. Le logiciel EVA permet de traiter les diffractogrammes obtenus en corrélant la position et l'intensité des pics avec la base de

données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Cette analyse permet l'identification des phases cristallines présentes dans les composites après élaboration. La pureté des précurseurs initiaux est également vérifiée, afin d'exclure la présence d'impuretés ou pollutions avant l'élaboration. Généralement, les échantillons analysés sont des poudres, dans le cas des matériaux composites, l'analyse est réalisée sur une surface plane ou en section. Après les essais d'oxydation, les analyses sur les surfaces rugueuses sont uniquement qualitatives, les analyses en section sont plus précises.

Les conditions d'acquisition des diffractogrammes par DRX dépendent des éléments recherchés :

- analyse rapide (identification rapide des phases aux différents stades d'élaboration) : plage 8 à 110°, pas de mesure de 0,008°, temps d'acquisition par pas de 0,3 s, durée totale 1h05min37s, à 40kV et 40mA ;
- analyse longue (détection du Si résiduel après essais d'oxydation/corrosion, ou identification des phases oxydes en section après les essais) : plage 20 à 65°, pas de mesure de 0,019°, temps d'acquisition par pas de 17 s, durée totale de 11h40min25s, à 40kV et 40mA.

Les fiches JCPDS utilisées pour l'identification des phases formées dans les composites en cours d'élaboration et après les essais sous torche oxyacétylénique sont les suivantes :

Tableau 65 : Fiche JCPDS associées aux phases identifiées et utilisées au cours de la thèse.

Phases identifiées	Numéro fiche JCPDS
B₄C rhomboédrique axe H	00-035-0798
C graphite	00-041-1487
Si	00-005-0565
SiB₆ orthorhombique	00-035-0809
SiC hexagonal	04-010-5698
SiO₂ quadratique	00-013-0026
Zr	04-008-1477
ZrB₂ hexagonal	04-001-1203
ZrC_{0,957} cubique	04-002-5610
ZrC_{0,96} cubique	04-002-5304
ZrO₂ quadratique	04-001-7278
ZrO₂ monoclinique	00-037-1484
ZrSi	01-072-2031
ZrSi₂	00-032-1499
Zr₂Si	04-001-0938
Zr₃Si	04-001-3081

- **La microscopie électronique à balayage, MEB :**

Le principe de fonctionnement de cet outil se base sur les interactions électrons-matière. Il permet l'obtention d'images de haute résolution de la surface d'échantillons divers. Un faisceau d'électrons est émis et concentré via des lentilles électromagnétiques sur la surface d'un échantillon (le balayage est induit par une bobine). Les observations sont généralement réalisées sous vide afin d'éviter toute interaction avec d'autres atomes que ceux de l'échantillon à analyser. Selon l'énergie apportée par les électrons incidents, le matériau va réagir de manière différente en fonction de sa nature. Le résultat de cette interaction provoque l'émission de différentes réponses sous forme d'électrons ou de rayonnements (électromagnétique ou X), regroupées sur le schéma de la Figure 166 et qui apportent chacune une information spécifique [RUSTE, 2013].

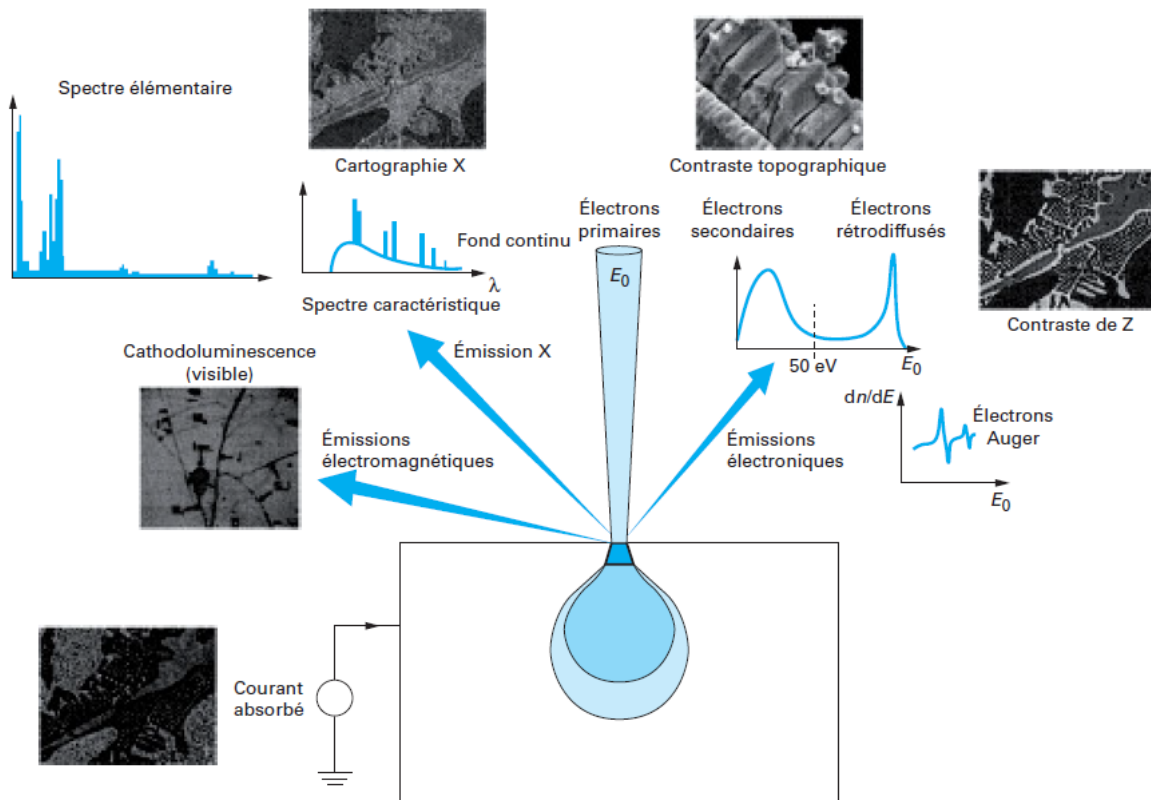


Figure 166 : Rayonnements réémis dans le cas de l'interaction d'un faisceau d'électron avec un échantillon massif [RUSTE, 2013].

Un volume d'interaction, aussi appelé poire d'interaction de par sa forme, se crée au niveau et sous la zone d'impact. Chaque réponse provient d'une source plus ou moins profonde, et plus ou moins étendue (Figure 167).

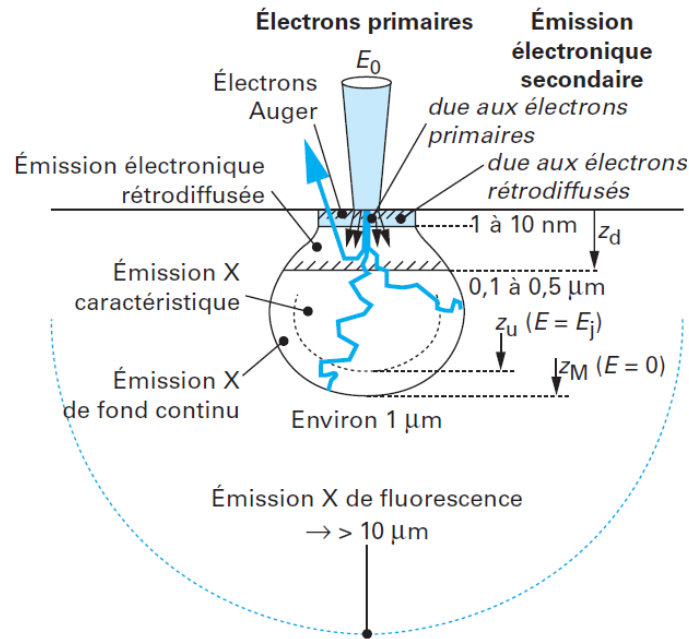


Figure 167 : Schéma des dimensions spatiales des différentes zones d'émissions électroniques et électromagnétiques [RUSTE, 2013]. Avec d_0 le diamètre du faisceau électronique incident (quelques nm), E_j l'énergie d'ionisation du niveau électronique j , z_d la profondeur de « complète diffusion » limite de l'émission rétrodiffusée, z_u la profondeur de pénétration utile définie par $E = E_j$, et z_M la profondeur de pénétration totale définie par $E = 0$.

Différents détecteurs sont nécessaires pour caractériser ces émissions. Les principales émissions analysées sont :

- l'émission électronique secondaire, zone d'environ quelques nm³ au niveau de l'impact du faisceau incident. Une énergie faible de l'ordre de 10 eV caractérise ces électrons. Les électrons primaires sont fortement ralentis par des chocs inélastiques. Il s'agit de l'éjection d'un électron de valence par ionisation (Figure 168). La quantité d'électrons collectés par les détecteurs est fortement dépendante de l'état de surface. Ces électrons renseignent sur la topographie de la surface.

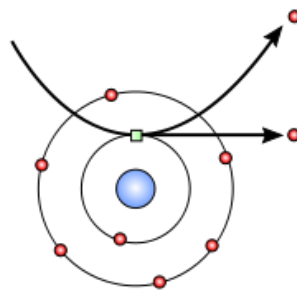


Figure 168 : Éjection d'électrons secondaires par ionisation d'un électron de valence peu lié à la bande de conduction de l'atome.

- l'émission électronique rétrodiffusée, la zone est plus large et plus profonde, d'environ quelques centaines de nm³. Ce sont des électrons issus du faisceau primaire qui ont subi un certain nombre de chocs élastiques (avec les noyaux atomiques) et inélastiques (avec les électrons orbitaux). Ils sont réémis dans une direction proche de celle d'origine avec une moindre perte d'énergie (Figure 169). L'information apportée par ces électrons est dépendante du numéro atomique des éléments considérés. Ainsi, un contraste de phase apparaît sur les images. Plus un atome est lourd et plus la zone observée apparaîtra brillante.

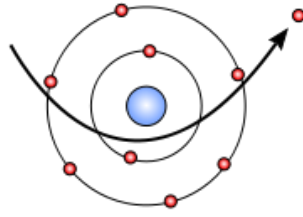


Figure 169 : Émission d'un électron rétrodiffusé après collision avec le noyau atomique et des électrons orbitaux.

- l'émission de rayons X (photons très énergétiques) se produit dans une zone d'environ quelques μm^3 . Après l'éjection d'un électron de cœur, l'atome est dans un état excité. Le réarrangement des électrons permet la désexcitation de l'atome. Lors du passage d'un électron de valence d'une bande extérieure vers une bande de cœur de l'atome, une certaine quantité d'énergie est libérée sous la forme d'un rayonnement X. Ce rayonnement est caractéristique de la nature chimique de l'atome considéré. Cette désexcitation est schématisée sur la Figure 170. La détection de ce rayonnement et la mesure de son intensité permettent la réalisation des analyses par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

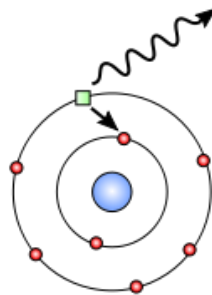


Figure 170 : Émission d'un photon X lors de la désexcitation après l'ionisation d'un atome.

Les observations sont réalisées avec un MEB QUANTA 400 FEG V3 de FEI. Il est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le premier mode permet l'analyse de la morphologie de surface des échantillons, contraste topographique. Le second mode permet d'observer les contrastes de composition chimique, la rétrodiffusion des électrons est dépendante du numéro atomique des éléments analysés et augmente avec l'accroissement de la masse atomique. Par ailleurs, cet appareil est équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) permettant de réaliser des cartographies élémentaires, et d'évaluer la composition chimique de l'échantillon (analyse qualitative).

Les échantillons massifs sont généralement métallisés par CVD (Chemical Vapour Deposition, ou dépôt chimique en phase vapeur) d'or-palladium afin de faciliter l'absorption des électrons vers la masse et ainsi augmenter la stabilité des images en limitant les phénomènes de charges. Ces observations permettront d'observer les différentes populations d'une poudre et analyser sa pureté, de visualiser la répartition des phases au sein d'un composite, et enfin, d'évaluer l'état des fibres, l'état de fissuration et la porosité dans le composite après élaboration.

Conditions d'observations MEB et analyse élémentaire par EDS : 5kV, spot 3 ou 4, diaphragme 3 (50 μm) ou 4 (40 μm), métallisation or-palladium (par CVD, dépôt chimique en phase vapeur) des échantillons.

Annexe 5 : Mécanismes relatifs à l'infiltration d'un milieu poreux par un liquide.

Dans cette annexe les notions théoriques sur le mouillage d'une surface solide par un liquide, et la force capillaire moteur de l'infiltration d'un liquide dans un cylindre sont abordées. Elles permettent de comprendre les propriétés qui ont une influence sur l'infiltration d'un milieu poreux par un liquide tant pour l'imprégnation par des suspensions de poudres ou pour l'infiltration par un métal fondu.

- Notion de mouillage :

Lorsqu'un liquide est mis en contact avec une surface solide, des forces de natures différentes s'exercent. Une zone d'interaction se crée entre chacune des phases (liquide, gaz et solide). L'énergie de surface minimale nécessaire à l'établissement d'une interface cohésive est proportionnelle à l'aire de l'interface (A en m^2) et à la tension de surface (σ en $J.m^{-2}$), voir Équation 80.

$$E_s = \sigma \cdot A \quad \text{Équation 80}$$

L'équilibre thermodynamique lié à la minimisation des énergies de surface à chacune des interfaces, peut être comparé à l'équilibre mécanique lié à une ligne triple dont la représentation schématique est donnée à la Figure 171. Les trois forces qui en résultent sont reliées par l'équation de Young-Dupré (Équation 81).

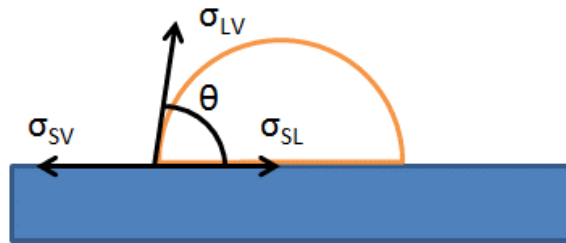


Figure 171 : Schéma de l'équilibre mécanique de la ligne triple formée à l'interface entre une goutte de liquide, une surface solide et un gaz [MEUNIER, 2002].

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta \quad \text{Équation 81}$$

Où σ_{SV} , σ_{SL} , σ_{LV} sont respectivement les tensions de surface solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur, et θ est l'angle de mouillage en $^\circ$. Cette loi impose que : $-1 \leq \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \leq +1$.

Lorsque l'angle prend une valeur nulle, le mouillage est total. Un mouillage partiel du solide sera équivalent à un angle de contact compris entre 0 et 180°. Un angle de 180° correspond alors une situation de séchage total, autrement dit un mouillage total de la vapeur. Ces situations sont schématisées à la Figure 172. Plus généralement, un liquide est considéré mouillant sur une surface solide lorsque la valeur de l'angle de contact est comprise entre 0 et 90°. La mesure de l'angle de contact peut être réalisée expérimentalement et permet de justifier de la création d'une interface cohésive nécessaire à l'imprégnation. L'évolution de l'angle de mouillage a donc été évaluée au cours de ces travaux et est présentée au paragraphe III.2.c.

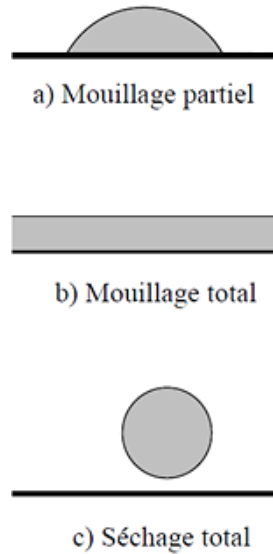


Figure 172 : Schémas des trois états de mouillage : a) mouillage total du solide, b) mouillage partiel, et c) séchage total (=mouillage total de la vapeur) [MEUNIER, 2002].

- Force capillaire :

Un autre critère nécessaire à l'imprégnation est la présence d'une pression capillaire qui participe l'écoulement du liquide au sein du réseau poreux. Dans le cas le plus simple, un tube de section constante est plongé dans un liquide mouillant ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) et une interface courbe se crée par la différence de tension de surface entre liquide et vapeur (Figure 173). La valeur de la pression capillaire est donnée par la relation de Laplace (Équation 82).

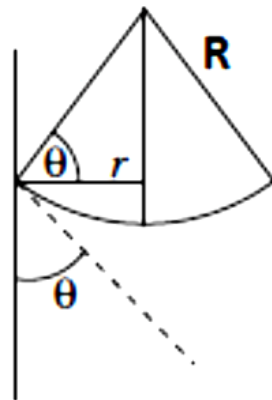


Figure 173 : Schéma de l'interface liquide-vapeur lors de la montée capillaire dans un tube solide de section constante [MARCHAIS, 2016].

$$P_c = P_{NM} - P_M = \frac{2 \sigma_{LV} \cos \theta}{r}$$

Équation 82

Où $P_{NM}-P_M$ est la différence de pressions de part et d'autre de l'interface, r le rayon du tube, σ_{LV} la tension de surface liquide-vapeur, et θ l'angle de contact.

De nombreuses lois ont été établies afin de rendre compte de la dynamique de l'imprégnation capillaire de milieux poreux (généralement simples et homogènes). Ces lois s'appuient sur des régimes d'écoulement laminaire à faible vitesse d'écoulement, notamment les lois de Darcy et Lucas-Washburn. Les évolutions de ces lois ont permis de prendre en compte des cas plus complexes relatifs

à des milieux poreux non homogènes, type préforme fibreuse ou des compacts de poudres. Les différents travaux menés ont montré l'importance des propriétés caractéristiques du milieu poreux, comme la perméabilité, la distribution de taille de pores (et la définition d'un diamètre de pore représentatif de l'architecture), la tortuosité, ou la surface spécifique. La caractérisation des préformes C_i/C a donc été réalisée afin de prendre en compte ces différents paramètres pour l'optimisation de la densification des matériaux.

Les propriétés du liquide ont également une influence non négligeable, notamment la densité, la viscosité et la tension de surface, paramètres à relier également à la mouillabilité du liquide sur la surface solide. La réactivité des composés solide et liquide doit également être prise en compte afin d'évaluer les changements de composition chimique pouvant avoir lieu. La modification de cette composition peut également avoir un impact sur l'état de surface et donc sur la rugosité qui peut avoir un effet positif pour l'infiltration.

Annexe 6 : Scenarii de densification détaillés de la Figure 75.

Scénario 1 : Combinaison APS et traitement thermique (TT) réactif

Pour le scénario 1, l'apport de poudres réactives (et inertes) est réalisé par APS en visant un taux de comblement le plus élevé possible. Un unique traitement thermique (TT) de frittage permet de faire réagir les poudres en apportant l'ensemble des constituants de la matrice et obtenir la densification de la matrice. Plusieurs réactions sont alors possibles : une réaction entre les poudres uniquement, et/ou une réaction entre les poudres et le PyC de la matrice conduisant à la formation d'une ou plusieurs phases UHTC. Une densification complète ne peut être obtenue que dans le cas où l'expansion volumique globale des réactions est suffisamment élevée pour combler la porosité :

- l'introduction des phases UHTC visées ($ZrB_2 + SiC$) conduit à un frittage non réactif, qui n'induit pas de variation volumique → la porosité est maintenue ;
- l'introduction de composés réactifs non métalliques et métalliques sous forme pulvérulente conduit à une composition chimique de type $ZrB_2 + SiC$ mais les variations volumiques induisent souvent un retrait volumique → la porosité est augmentée.

La Figure 174 met en évidence la consommation du PyC. Or, sa consommation doit être limitée afin de ne pas endommager les fibres de carbone. Ce scénario est le plus simple à mettre en œuvre, cependant les taux de comblement par APS restent inférieurs à 60%vol. Des taux de densification faibles seraient atteints avec les systèmes réactionnels issus du système global (B;C;Si;Zr). La scénario 1 est donc écarté vis-à-vis des travaux.

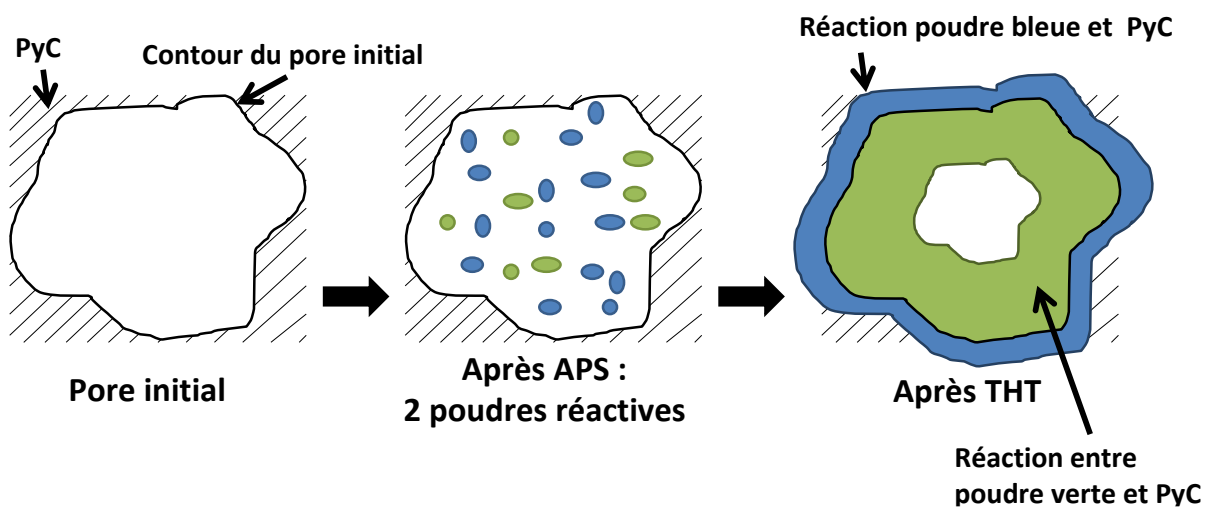


Figure 174 : Schéma de densification par le scénario 1 : APS + TT.

Scénario 2 : Combinaison APS et RMI

Le scénario 2 correspond à un procédé hybride qui combine un comblement par les poudres puis une densification par RMI. L'apport de poudres réactives et/ou inertes peut être réalisé par APS avec un taux de comblement approprié pour conserver une distribution de taille de pores suffisante pour que le métal puisse s'infiltrer. Un taux de comblement adapté permettra d'éviter l'effet « choking off » qui stopperait la progression du métal au sein des préformes pré-comblées. La densification est alors assurée par l'infiltration homogène et complète du métal lors de la RMI (Figure 175). Le métal peut alors réagir avec :

- les poudres réactives (introduites en proportions variables dans un mélange avec une poudre inerte) ;
- et/ou le PyC de la matrice.

Du métal résiduel peut être présent selon les proportions de précurseurs pulvérulents et de PyC (de la matrice de la préforme C_f/C) engagées dans la réaction globale. Il s'agit donc de trouver le meilleur compromis entre le taux de comblement par APS et l'expansion volumique des réactions considérées lors de la RMI, en fonction des proportions de poudres réactives et/ou inertes des nouveaux systèmes réactionnels considérés. Le scénario 2 est évalué pour la suite des travaux.

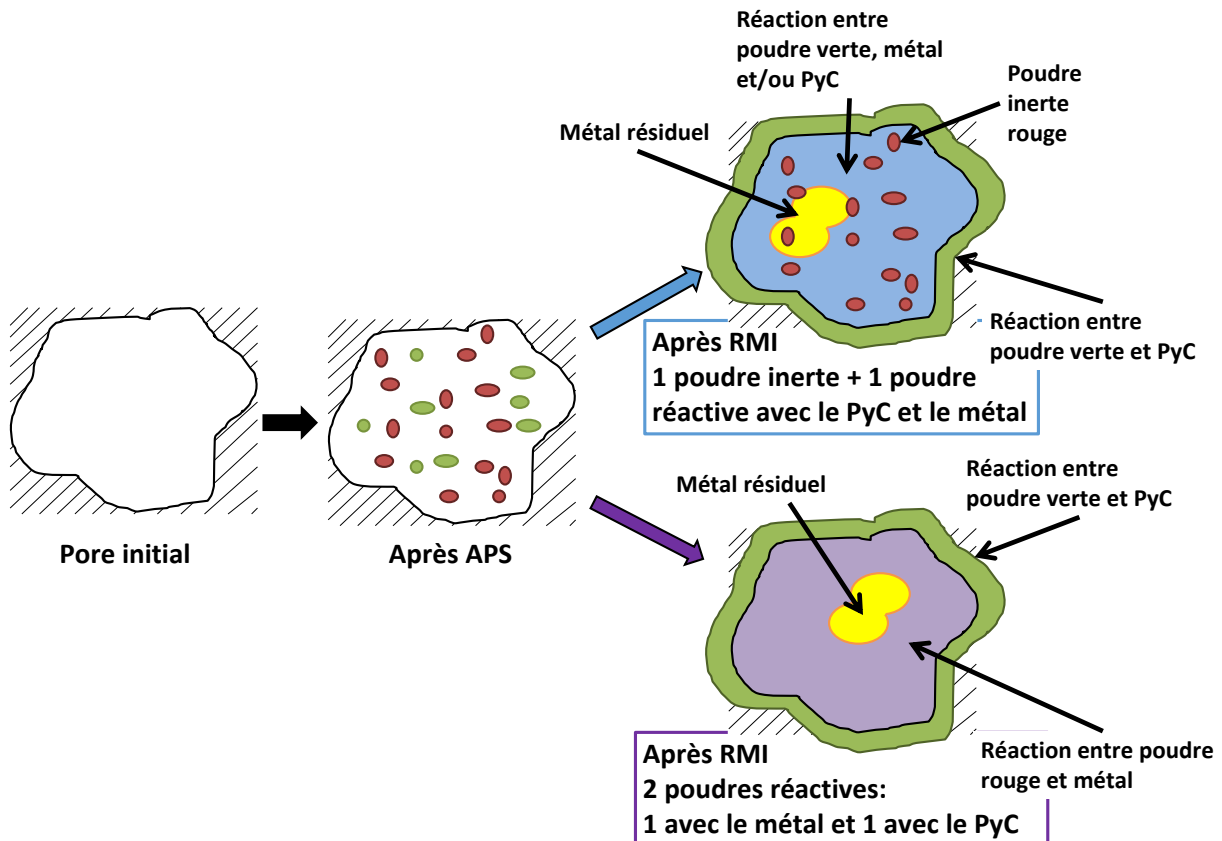


Figure 175 : Schéma de densification par le scénario 2 : APS + RMI.

Scénario 3 : Combinaison APS, TT réactif et RMI

Le scénario 3 dérive du scénario 2 lorsque la poudre réactive réagit complètement avec le PyC. Un TT est effectué après l'apport de poudres réactives (et inertes) par APS. Ce traitement thermique permet d'amorcer la réaction entre les poudres réactives et le PyC de la matrice pour former une ou plusieurs nouvelles phases. Ces phases peuvent alors être réactives et/ou inertes lors de l'étape de RMI qui suit. La variation volumique de la réaction engagée lors du TT doit être maîtrisée. Une expansion volumique inférieure ou égale à 1 permet de conserver une distribution de taille de pores et un taux de porosité adaptés pour permettre au métal de s'infiltrer. La densification maximale est finalement assurée par l'infiltration homogène et complète par le métal liquide lors de la RMI. Le métal réagit avec la ou les phases réactives, précédemment formées lors du TT, pour former une ou plusieurs nouvelles phases et peut être présent en phase résiduelle (Figure 176). Le nombre de phases formées est limité par la nature de la ou des poudres introduites par APS. Le scénario 3 ne sera pas rencontré

seul mais toujours associé au scénario 2 (la montée en température lors de l'étape de RMI pouvant correspondre à un TT).

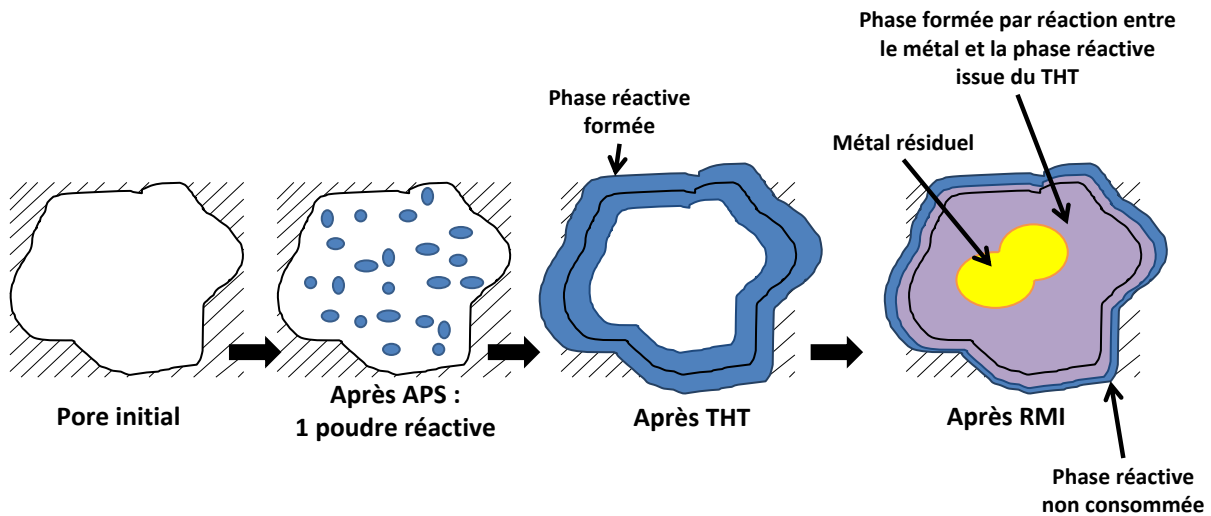


Figure 176 : Schéma de densification par le scénario 3 : APS + TT + RMI.

Scénario 4 : Combinaison 1^{ère} APS, TT réactif, 2^{nde} APS et RMI

Le scénario 4 dérive du scénario 3 en envisageant une nouvelle étape de comblement par APS après le TT. Un second apport de poudres réactives ou inertes peut être envisagé par APS si le taux de porosité et la distribution de taille de pores sont suffisants pour permettre l'imprégnation de poudres. Comme pour chaque scénario précédent, le taux de comblement par APS doit être maîtrisé afin d'assurer une infiltration du métal liquide complète et homogène en évitant l'effet « choking off ». Lors de la RMI, le métal peut réagir avec :

- les phases réactives précédemment formées lors du TT,
- et/ou avec les poudres introduites lors de la seconde imprégnation par APS, pour former une ou plusieurs nouvelles phases
- le PyC de la matrice.

Du métal résiduel peut être présent au sein de la matrice si les proportions des phases réactives ne permettent pas sa consommation complète (Figure 177). La distribution de taille de pores ne pouvant pas être suffisamment bien contrôlées après le TT, une seconde imprégnation par APS n'est pas réalisable. Ce scénario permettrait un meilleur contrôle de la composition chimique finale de la matrice, et également de l'organisation des phases formées. Mais la complexité du scénario 4 ne permet pas de l'envisager pour la suite des travaux.

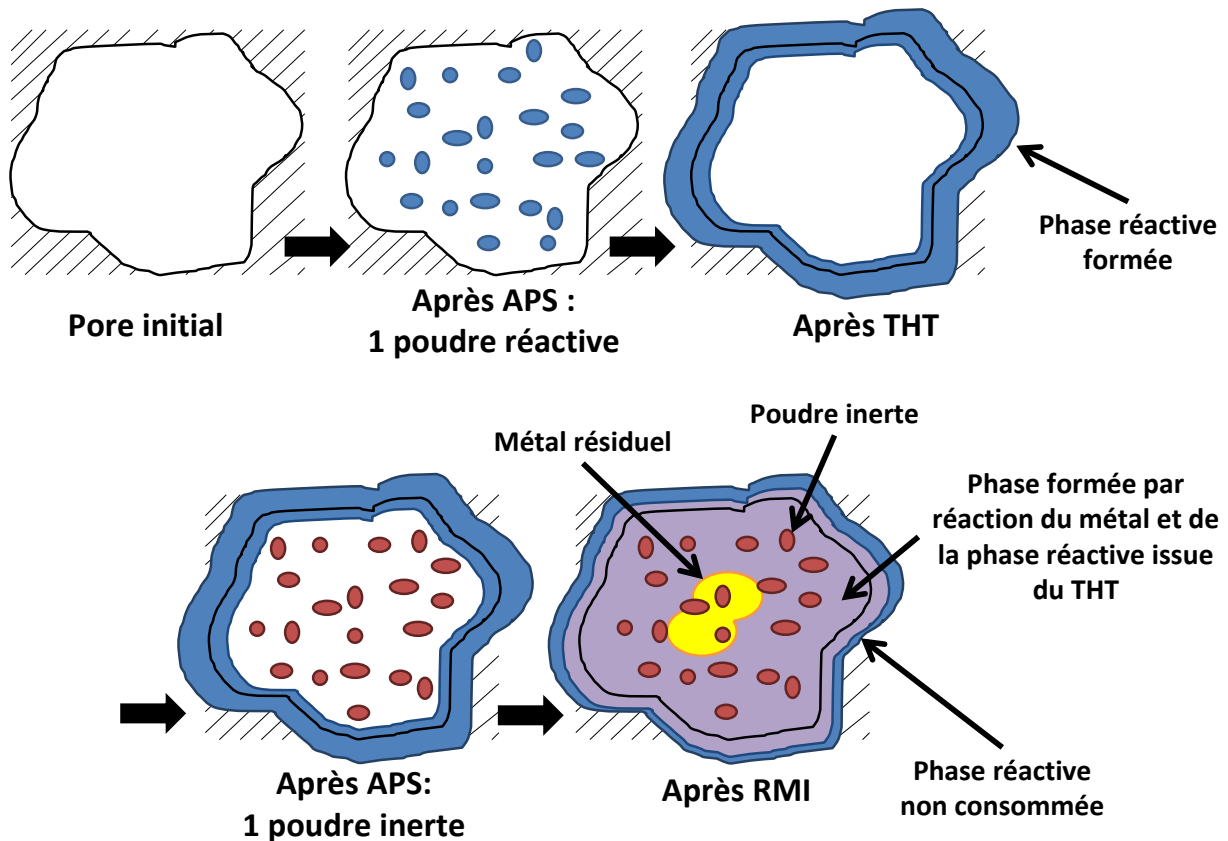


Figure 177 : Schéma de densification par le scénario 4 : APS + TT + APS + RMI.

Au bilan, chaque scénario présente des avantages intéressants pour améliorer la densification et pour limiter la quantité de phase métallique résiduelle. Seuls les scénarii 2 et 3, ou leur combinaison, sont envisageables dans le système (B;C;Si;Zr). L'apport de matière pulvérulente par une 2nde imprégnation par APS, comme dans le scénario 4, n'est pas réalisable car le réseau poreux est trop étroit pour permettre l'écoulement d'une suspension de poudre. Le scénario 1 ne permet pas de densifier totalement le composite, puisque la matrice est uniquement consolidée par frittage des composés ou par réaction des phases pulvérulentes apportées par APS ne conduisant pas à une expansion volumique.

Annexe 7 : Calculs théoriques de la composition chimique de la matrice et des proportions des différentes phases dans le composite obtenu après APS et RMI.

Cette annexe décrit les étapes des calculs de détermination des proportions des phases UHTC dans le composite après élaboration par imprégnation de poudres par APS et par infiltration d'un métal liquide par RMI.

- **État initial des préformes C_f/C :**

Les préformes poreuses C_f/C sont constituées de fibres de carbone et d'une matrice partielle de pyrocarbone. Un volume géométrique fixe (V₀) est considéré. Le volume poreux initial (V_{Pi} - Équation 83) et le volume de fibres+PyC initial (V_{fib+PyC i} - Équation 84) sont extraits grâce aux données expérimentales de mesure de la porosité. Les caractéristiques des préformes sont regroupées dans le Tableau 66. Une porosité initiale est représentée sur la Figure 178. Les préformes sont ensuite imprégnées par des poudres par APS.

Tableau 66 : Propriétés des préformes C_f/C définitives (LR = Laminaire Rugueux).

Propriétés	Valeurs
Masse volumique apparente en g/cm ³	1,35
Masse volumique vraie en g/cm ³	1,93
Porosité en %vol.	32,00
Proportion de fibres C ex-PAN en %vol. (dans le composite)	31,76
Masse volumique des fibres C ex-PAN en g/cm ³	1,75
Proportion de PyC matriciel (LR) en %vol. (dans le composite)	36,24
Masse volumique du PyC matriciel (LR) en g/cm ³	2,13

$$V_{Pi} = V_0 \times 0,32$$

Équation 83

Avec V_{Pi} le volume poreux initial, V₀ le volume géométrique initial et P₀=0,32 le taux de porosité initial de la préforme C_f/C/.

$$V_{fib+PyC i} = V_0 \times (1 - 0,32)$$

Équation 84

Avec V_{fib+PyC i} le volume de fibres et de PyC matriciel initial, V₀ le volume géométrique initial et P₀=0,32 le taux de porosité initial de la préforme C_f/C.

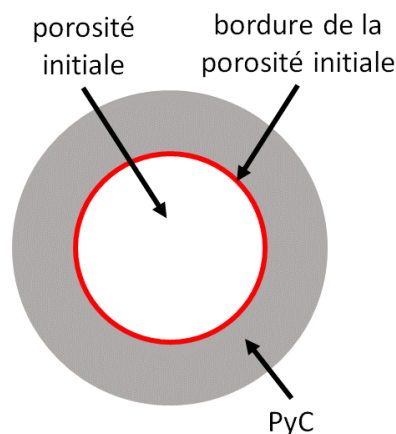


Figure 178 : Schéma d'une porosité de la préforme C_f/C initiale.

- **Étape d'imprégnation de poudre par APS :**

Les données accessibles expérimentalement après APS permettent de calculer le taux de comblement par les poudres (de même nature ou mélangées). Ainsi, le taux de comblement (α_{APS}) est une donnée d'entrée pour les calculs pour extraire le volume des poudres introduites (V_{poudres} – Équation 85). Les proportions de poudres dans chaque mélange ($x_{\text{composé } j}$ en %vol.) permettent de déterminer le volume de chaque nature de poudre ($V_{\text{composé } j}$ – Équation 86). Les poudres utilisées sont : ZrB_2 , Si, SiB_6 , C et/ou B_4C . Le volume poreux après APS ($V_{\text{P APS}}$) est également calculé (Équation 87). Le nombre de moles de chaque composés ($n_{\text{composé } j}$) est ensuite calculé par l'intermédiaire des volumes molaires (V_{Mj} – Équation 88). Les propriétés physico-chimiques des poudres sont regroupées dans le Tableau 67. Une porosité comblée par une poudre après APS est représentée sur la Figure 179. La porosité restante est ensuite comblée par infiltration réactive d'un métal fondu.

Tableau 67 : Masse volumique, masse molaire, volume molaire et température de fusion des phases pulvérulentes pouvant être introduites par APS : ZrB_2 , Si, SiB_6 , C et B_4C .

Composé pulvérulent	ZrB_2	SiC	SiB_6	ZrC	B_4C	C (noir de carbone)
Masse volumique en g/cm^3	6,10	3,23	2,43	6,73	2,51	1,88
Masse molaire en g/mol	112,84	40,1	92,94	103,24	55,25	12,01
Volume molaire en cm^3/mol	18,50	12,41	38,25	15,34	22,01	6,39
Température de fusion en $^\circ\text{C}$	3245	2700	1850	3540	2470	3550 (sublimation)

$$V_{\text{poudres}} = V_{\text{Pi}} \times \frac{\alpha_{\text{APS}}}{100} \quad \text{Équation 85}$$

Avec V_{poudres} le volume de poudres introduites, V_{Pi} le volume poreux initial, et α_{APS} le taux de comblement par APS.

$$V_{\text{composé } j} = V_{\text{poudres}} \times x_{\text{composé } j} \quad \text{Équation 86}$$

Avec $V_{\text{composé } j}$ le volume pour chaque nature de poudre j (inerte ou réactive), V_{poudres} le volume des poudres introduites par APX, et $x_{\text{composé } j}$ la proportion volumique de chaque nature de poudre j (inerte ou réactive).

$$V_{\text{P APS}} = V_{\text{Pi}} \times \left(1 - \left(\frac{\alpha_{\text{APS}}}{100}\right)\right) \quad \text{Équation 87}$$

Avec $V_{\text{P APS}}$ le volume poreux après APS, V_{Pi} le volume poreux initial, et α_{APS} le taux de comblement par APS.

$$n_{\text{composé } j} = \frac{V_{\text{composé } j}}{V_{\text{Mj}}} \quad \text{Équation 88}$$

Avec $n_{\text{composé } j}$ le nombre de mole de chaque nature de poudre j (réactive), $V_{\text{composé } j}$ le volume pour chaque nature de poudre j (réactive), et V_{Mj} le volume molaire de chaque poudre j (réactive).

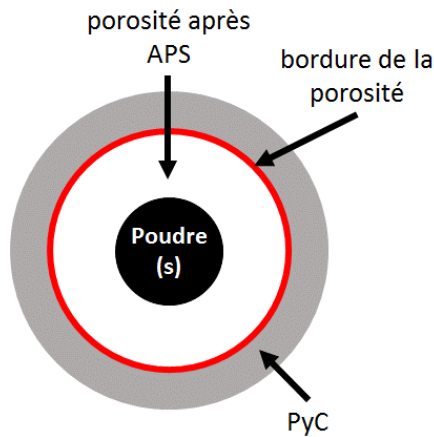


Figure 179 : Schéma d'une porosité de la préforme C_i/C comblée par une poudre après APS.

- **Étape d'infiltration réactive d'un métal fondu, RMI :**

La composition de la phase métallique est nécessaire afin d'adapter les calculs aux réactions chimiques ayant lieu dans les composites. Plusieurs hypothèses sont formulées en fonction de la priorité donnée aux réactions (de l'Équation 37 à l'Équation 50) :

- (1) la totalité des phases pulvérulentes réactives réagit avec le métal infiltré, ainsi les phases ZrB₂, SiC, ZrC et une phase métallique résiduelle peuvent être formées ;
- (2) la phase métallique résiduelle après réaction complète des phases pulvérulentes réactives réagit ensuite entièrement avec le PyC matriciel pour former SiC et ZrC (hypothèse raisonnable vis-à-vis des résultats expérimentaux) ;
- (3) la porosité est considérée nulle après RMI ; c'est-à-dire que les phases ZrC et SiC sont formées afin de combler la totalité de la porosité. Leurs proportions dépendent de la phase métallique Si-Zr infiltrée par RMI.

Les hypothèses (1) et (2) sont relatives à la réaction complète des poudres réactives. Les réactions définies dans le paragraphe II.2.c (de l'Équation 45 à l'Équation 50) sont utilisées afin de déterminer le nombre de moles de chaque produit ($n_{\text{produit } j}$) et calculer le volume correspondant à chaque composé solide formé ($V_{\text{produit } j}$ - Équation 89). Du PyC peut également être emprunté à la matrice afin de permettre la réaction totale de la poudre ou de la phase métallique résiduelle, le nombre de mole est également déterminé ($n_{\text{PyC consommé } 1}$) pour calculer le volume de PyC consommé ($V_{\text{PyC consommé } 1}$ - Équation 91). Selon le taux de comblement, la réaction totale des poudres ne permet pas de combler la totalité de la porosité, ainsi le volume poreux restant après réaction des poudres peut être calculé ($V_{\text{P réaction poudres}}$ - Équation 91). Une représentation schématique de ces hypothèses est proposée sur la Figure 180.

$$V_{\text{produit } j} = n_{\text{produit } j} \times V_{Mj}$$

Équation 89

Avec $V_{\text{produit } j}$ le volume de chaque composé j formé par réaction des poudres avec le métal, $n_{\text{produit } j}$ le nombre de moles de chaque composé j formé par réaction des avec le métal, et V_{Mj} le volume molaire de chaque composé j .

$$V_{\text{PyC consommé } 1} = n_{\text{PyC consommé } 1} \times V_{\text{M PyC}}$$

Équation 90

Avec $V_{\text{PyC consommé } 1}$ le volume de PyC consommé par les réactions des poudres avec le métal, $n_{\text{PyC consommé } 1}$ le nombre de moles de PyC consommé par les réactions des poudres avec le métal, et $V_{\text{M PyC}}$ le volume molaire du PyC.

$$V_{\text{P réaction poudres}}$$

Équation 91

$$= V_{\text{Pi}} - \left(\sum_j V_{\text{produit } j} \right) + \left(\sum_j V_{\text{composé inerte } j} \right) - \left(\sum_j V_{\text{composé réactif } j} \right) - V_{\text{PyC consommé } 1}$$

Avec $V_{\text{P réaction poudres}}$ le volume poreux après réaction des poudres avec le métal, V_{Pi} le volume poreux initial, $V_{\text{produit } j}$ le volume de chaque composé j formé par réaction des poudres avec le métal, $V_{\text{composé inerte } j}$ le volume de poudre inerte j , $V_{\text{composé réactif } j}$ le volume de chaque poudre j (réactive), et $V_{\text{PyC consommé } 1}$ le volume de PyC consommé participant aux réactions des poudres avec le métal.

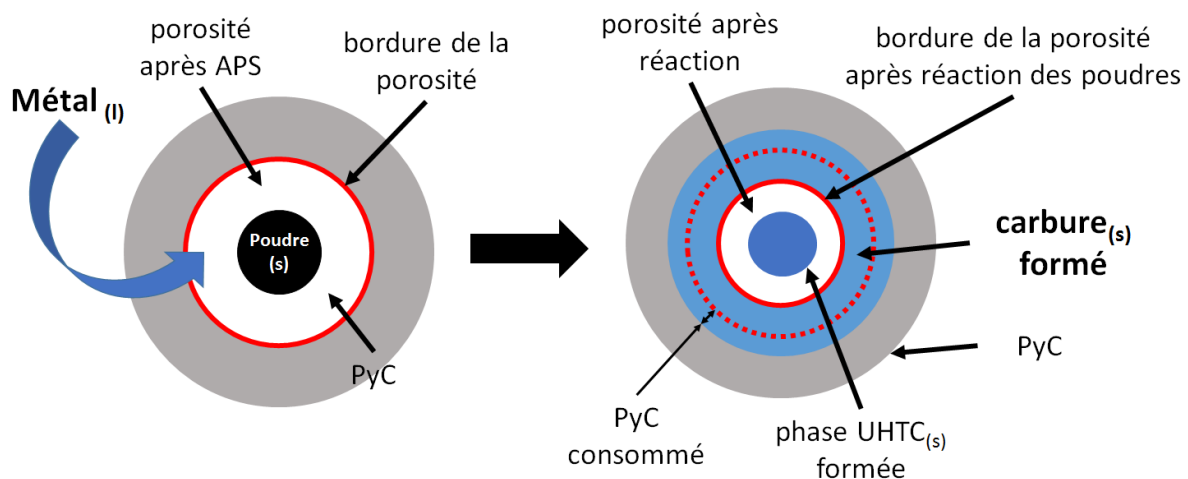


Figure 180 : Schéma d'une porosité de la préforme C/C en cours de RMI après réaction totale des poudres introduites lors de l'étape d'imprégnation de poudres par APS.

L'hypothèse (3) implique une porosité nulle après la densification par RMI. Après réaction des poudres, lorsque $V_{\text{P réaction poudres}} > 0$, le comblement total de la porosité est obtenu par la formation des phases carbures au regard de la composition de la phase métallique utilisée (en prenant en compte la consommation de PyC nécessaire aux réactions). Ainsi, les proportions finales de SiC et de ZrC pour remplir le reste de la porosité sont regroupées dans le Tableau 68, au regard de la proportion de PyC consommée (Υ_{PyC}) pour un volume de porosité restant à combler.

Tableau 68 : Répartition des phases carbures formées (en %vol.) et proportion de PyC consommée (γ_{PyC}) par rapport au volume poreux restant à combler.

Phase métallique	Proportion finale SiC formée en %vol. (par rapport au volume total de carbures formés)	Proportion finale ZrC formée en %vol. (par rapport au volume total de carbures formés)	Proportion PyC consommée en %vol. (par rapport au volume poreux restant à combler)
Si	100	0	83,2
ZrSi ₂	38,2	61,8	72,7
Zr _{0,912} Si _{0,088}	92,8	7,2	59,7
Zr	0	100	58,1

Le volume de PyC consommé ($V_{\text{PyC consommé 2}}$) est donc calculé à partir de l'Équation 92. Le volume total des phases carbures formées pour combler le reste de la porosité ($V_{\text{carbures2}}$) est ensuite calculé (Équation 93). De ce volume de carbures total, il est possible d'extraire les proportions de SiC et ZrC correspondantes. Une représentation schématique de l'état final de la matrice est présentée sur la Figure 181.

$$V_{\text{PyC consommé 2}} = V_{\text{P réaction poudres}} \times \frac{\gamma_{\text{PyC}}}{100} \quad \text{Équation 92}$$

Avec $V_{\text{PyC consommé 2}}$ le volume de PyC consommé pour la formation des phases carbures finales, $V_{\text{P réaction poudres}}$ le volume poreux après réaction des poudres avec le métal, et γ_{PyC} la proportion de PyC nécessaire pour la formation des phases carbures permettant de combler la porosité après réaction des poudres avec le métal.

$$V_{\text{carbures2}} = V_{\text{P réaction poudres}} + V_{\text{PyC consommé 2}} \quad \text{Équation 93}$$

Avec $V_{\text{carbures2}}$ le volume des phases carbures finales, $V_{\text{P réaction poudres}}$ le volume poreux après réaction des poudres avec le métal, et $V_{\text{PyC consommé 2}}$ le volume de PyC consommé pour la formation des phases carbures finales pour combler la porosité restante après réaction des poudres avec le métal.

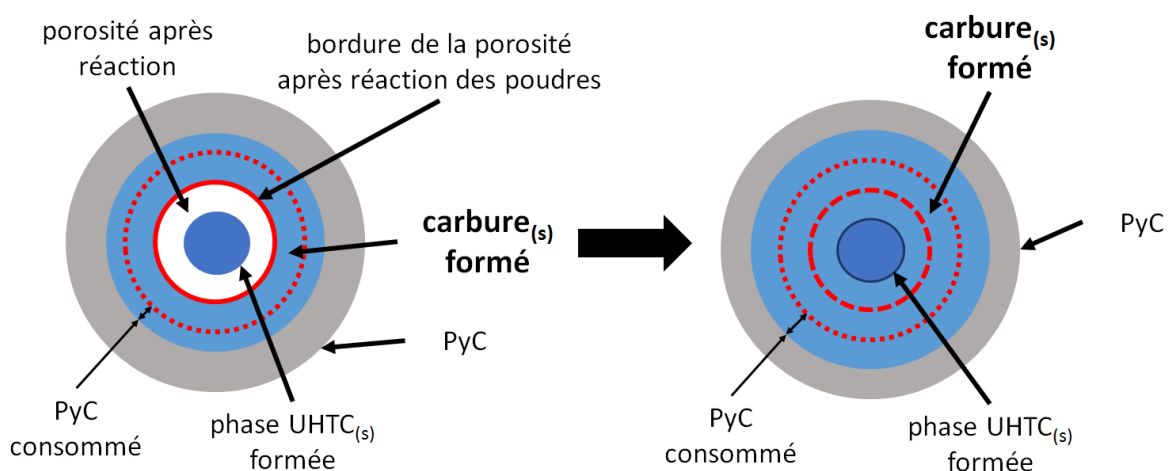


Figure 181 : Schéma d'une porosité de la préforme C_f/C après la densification totale de la matrice par RMI (pas de porosité résiduelle).

- **État final du matériau :**

Finalement, il est possible de calculer :

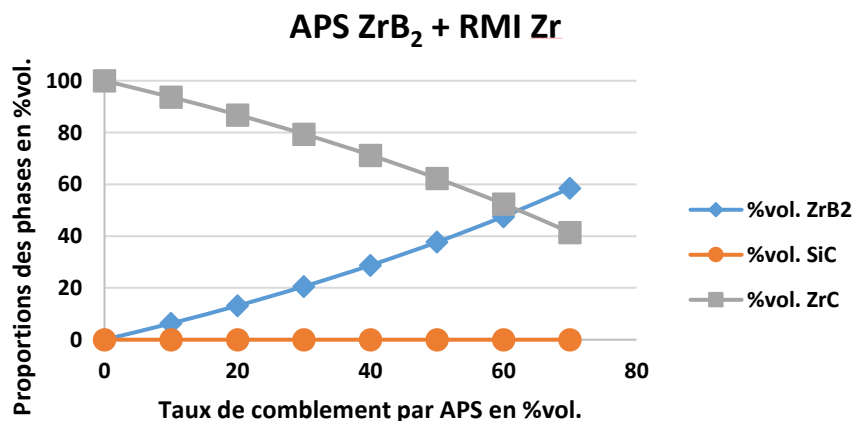
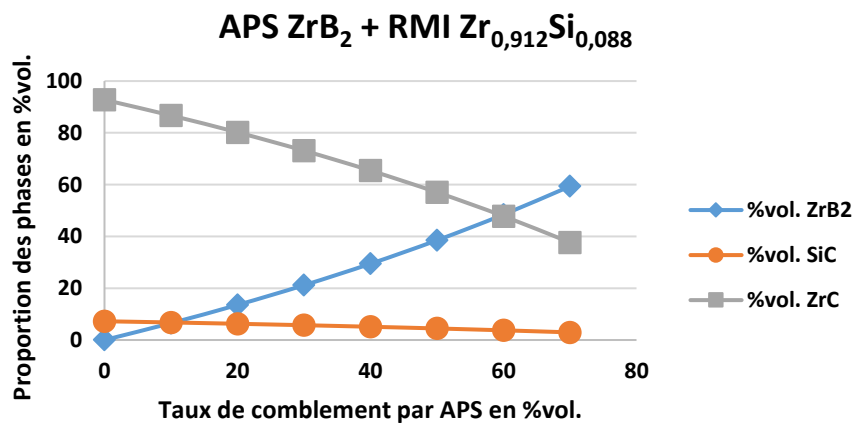
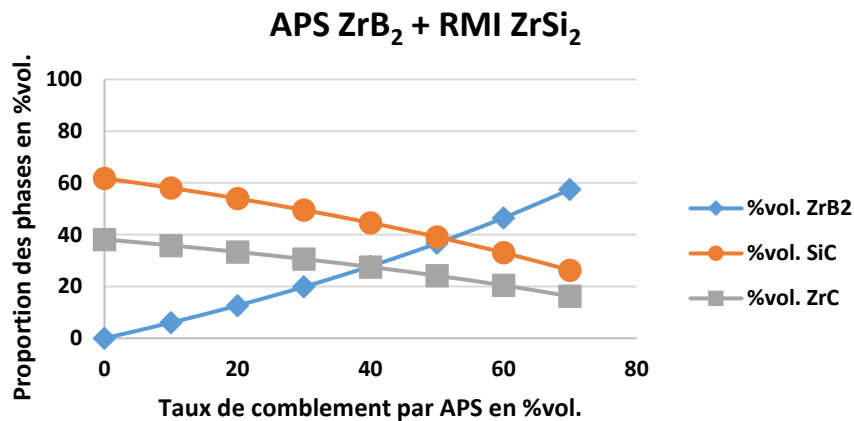
- la composition chimique de la matrice : ZrB_2 , ZrC et SiC ;
- la composition chimique globale du composite : C_f, PyC, ZrB_2 , ZrC et SiC ;
- la proportion de PyC consommée ;
- et la masse volumique théorique.

Ces différentes propriétés seront utilisées pour décrire les matériaux dans le manuscrit, et permettre de déterminer l'influence des différentes compositions chimiques sur le comportement en oxydation/corrosion à ultra haute température sous flux gazeux.

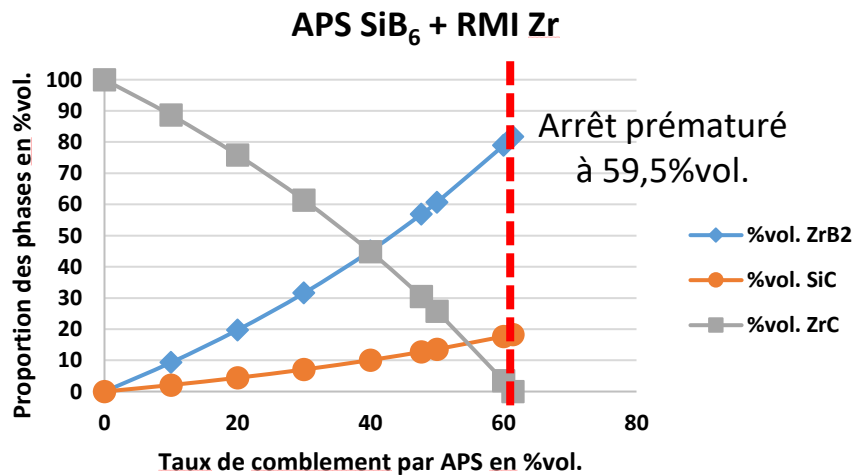
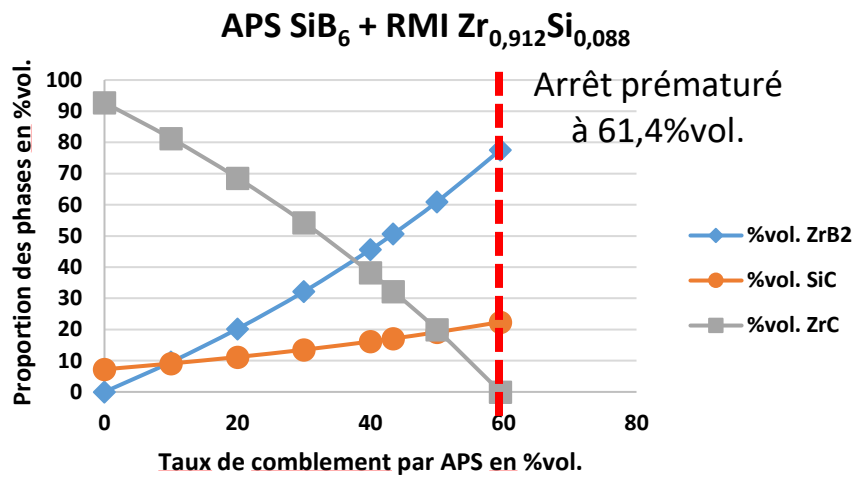
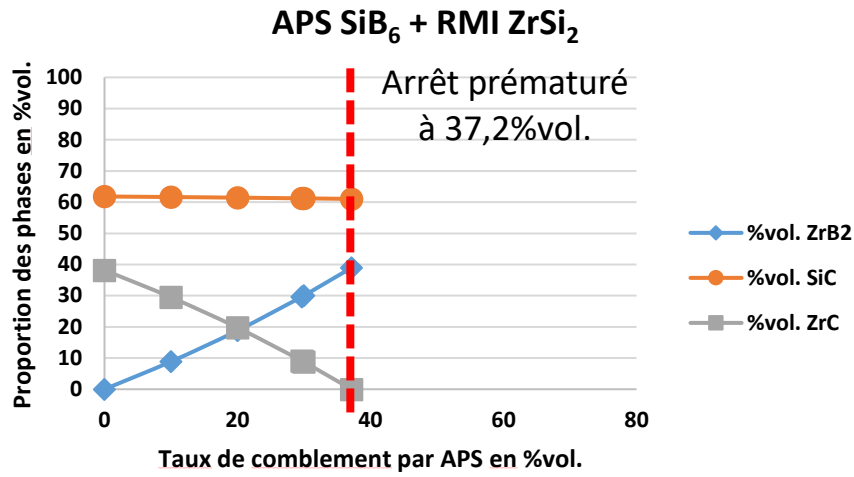
Annexe 8 : Compositions des matrices en fonction du taux de comblement par APS pour différentes combinaisons poudre/métal.

Cette annexe regroupe l'évolution des compositions chimiques de matrice élaborées par APS de ZrB_2 , SiB_6 ou B_4C , et par RMI de $ZrSi_2$, $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ ou Zr . Chaque combinaison poudre/métal permet l'obtention d'une matrice contenant ZrB_2 , SiC et ZrC dans des proportions dépendantes du taux de comblement par APS. Les évolutions générales sont décrites dans le manuscrit au paragraphe II.3.b. Le taux de comblement conduisant à une densification totale uniquement par réaction des poudres réactives avec le métal liquide est signifié sur les graphiques correspondants.

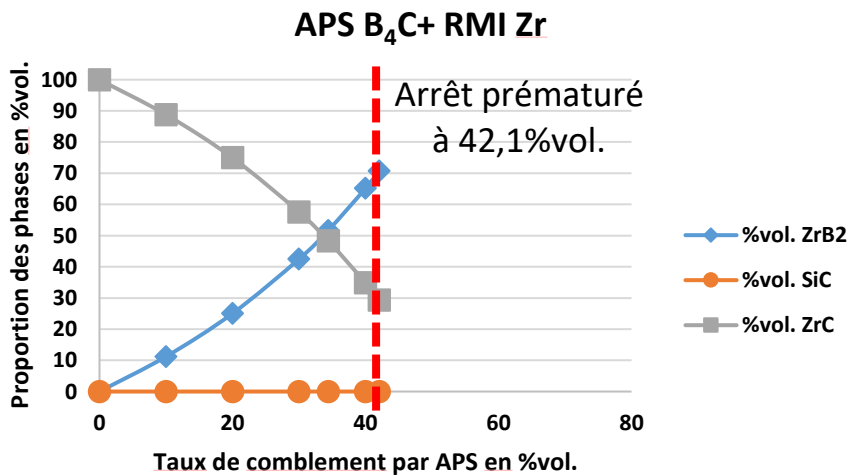
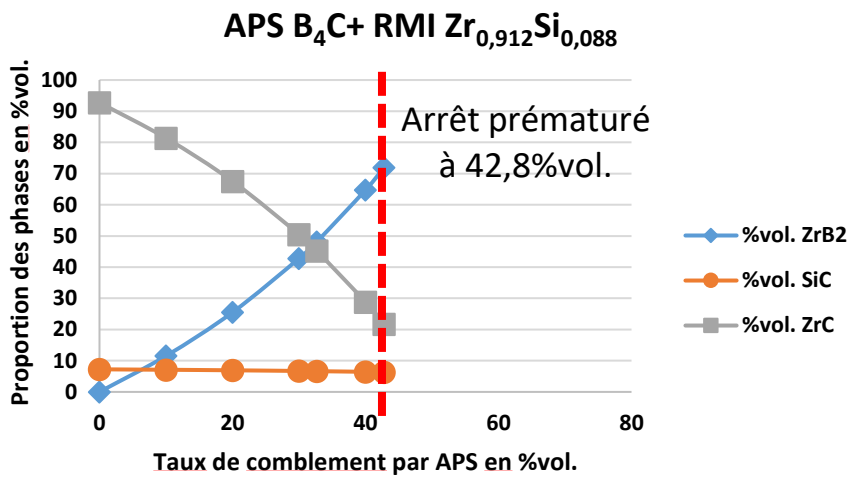
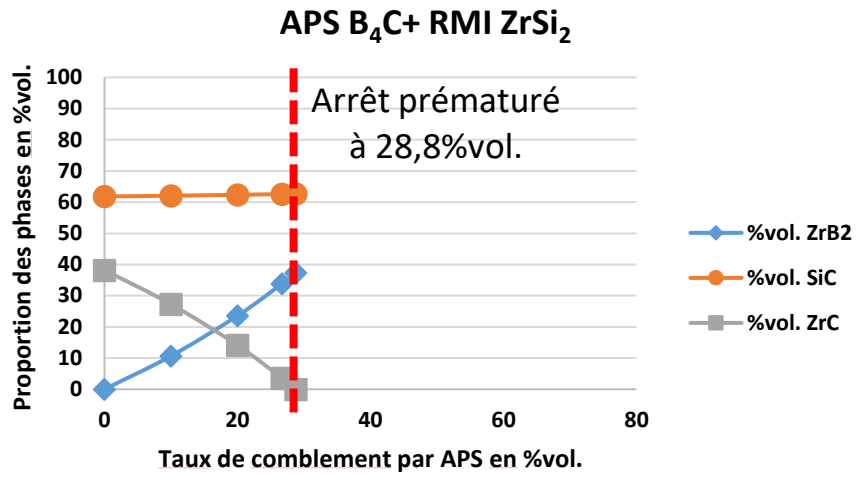
- APS d'une poudre de ZrB_2 et RMI de $ZrSi_2$, $Zr_{0,912}Si_{0,088}$ et Zr :



- APS d'une poudre de SiB_6 et RMI de ZrSi_2 , $\text{Zr}_{0,912}\text{Si}_{0,088}$ et Zr :



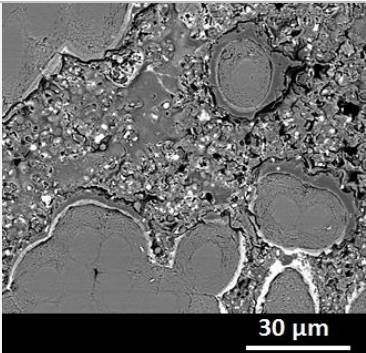
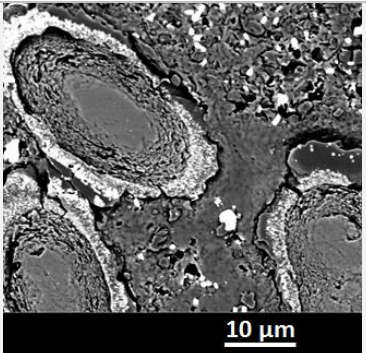
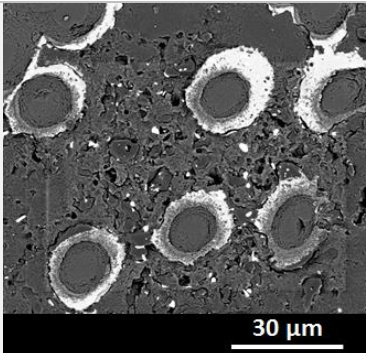
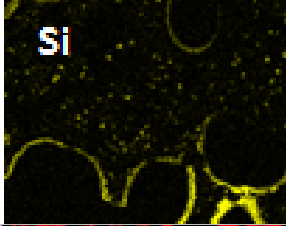
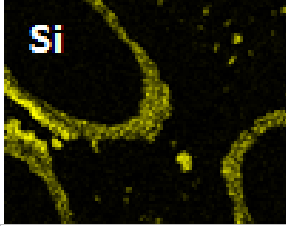
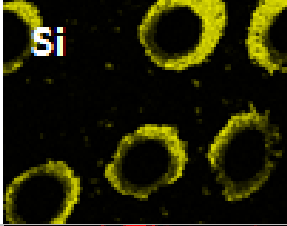
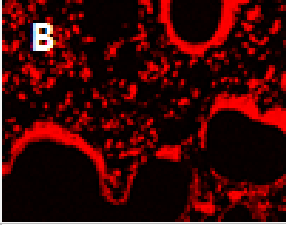
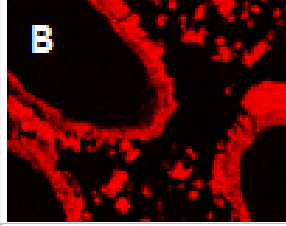
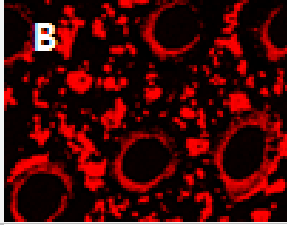
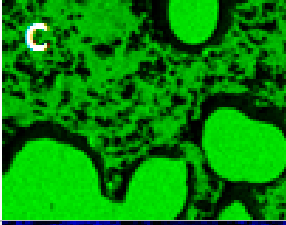
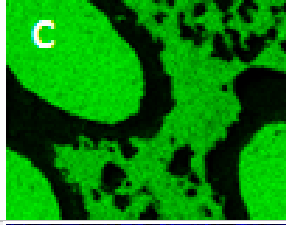
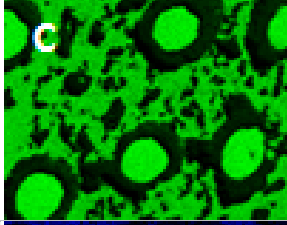
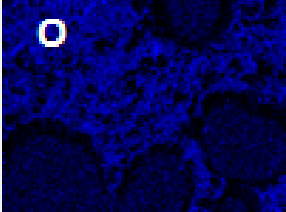
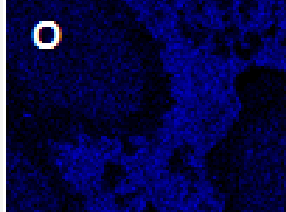
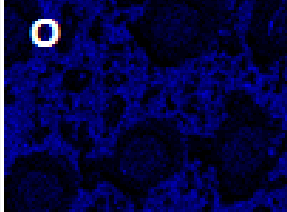



- APS d'une poudre de B₄C et RMI de ZrSi₂, Zr_{0,912}Si_{0,088} et Zr :



Annexe 9 : Comparaison des clichés MEB et cartographies élémentaires réalisées après différents traitements thermiques sur des échantillons de type C_f/C-SiB₆.

Différentes conditions de traitement thermique ont été réalisées sur des préformes C_f/C comblées par APS d'une poudre de SiB₆. Les clichés MEB et les cartographies EDX des éléments B, C, O et Si sont présentées dans cette annexe en fonction des conditions de traitement thermique (Tableau 69).

Tableau 69 : Clichés MEB en électrons rétrodiffusés de composites C_f/C comblés par APS d'une poudre de SiB₆ après différentes conditions de traitement thermique, et les cartographies par EDX associées aux éléments B, C, O et Si.

	Conditions de traitement thermique		
	Température de palier-durée de maintien-vitesse de montée en température		
	1650°C-2h-5°C/min	1850°C-1h-5°C/min	1850°C-1h-20°C/min
APS	15%vol. de comblement	44%vol. comblement	39%vol. de comblement
Cliché MEB-BSE			
			
			
			
Cartographie élémentaire par EDX			
			

Quelles que soient les conditions de traitement thermique, les analyses par DRX montrent la présence des phases : C, SiC, B₄C (y compris B₁₂C₃ et B₁₃C₂). La température de palier, la vitesse de montée en température ou la durée de palier ne semblent pas influencer la nature des phases formées. Les observations MEB et les cartographies élémentaires par EDX indiquent qu'une couche multi-phasée se développe à la surface du PyC matriciel. Un gradient de composition existe au sein de la couche sous la forme :



Le traitement thermique n'endommage pas les fibres de carbone, en effet, seule une faible proportion de PyC semble consommée. Dans les porosités se trouvent également des grains identifiés comme une phase B₄C. Une vitesse de montée en température de 5°C/min semble favoriser la séparation des phases de manière à obtenir une phase plus riche en SiC au contact du PyC et une phase plus riche en B₄C à la surface de la couche. L'échantillon ayant été traité thermiquement à 1650°C pendant 2h possède une couche d'épaisseur plus faible du fait d'un taux de comblement par les poudres faible (de l'ordre de 15%vol., contre 41±3%vol. pour les 2 autres conditions de traitement thermique).

Thermodynamiquement, en excès de carbone, l'équilibre se crée avec la formation de SiC et B₄C, plus stables que C et SiB₆. D'après la répartition des phases, le carbone semble diffuser plus rapidement que les autres éléments chimiques. Il réagit avec SiB₆, de manière préférentielle avec le bore pour former la phase carbure de bore. Le silicium est libéré sous forme liquide ou gazeuse (proportion accrue sous vide à haute température) et diffuse à travers la porosité jusqu'à une surface réactive de carbone. Une couche de type SiC est ainsi formée en contact direct avec le PyC matriciel (les phases SiC et C peuvent coexister). En s'éloignant du PyC, la concentration en B augmente et la concentration en Si diminue jusqu'à former une phase de type B-C en surface (SiC et B₄C peuvent coexister en même temps que C). B₄C se retrouve également sous la forme de grains dispersés dans la porosité initiale.

Le traitement thermique permet l'obtention *in situ* d'une couche dense et continue en surface du PyC matriciel qui pourrait agir comme une barrière de diffusion au carbone vers le métal de la RMI. Dans la direction inverse, cette couche pourrait également agir comme une barrière de diffusion vis-à-vis du métal liquide lors de la RMI vers le PyC matriciel. La réactivité du métal avec le PyC matriciel serait atténuée puisque le contact direct métal/PyC est limité.

Résumé

En français : Élaboration de composites à matrice céramique ultra-réfractaire résistants aux très hautes températures sous flux gazeux

Les composites de type C_r/C sont utilisés en tant que pièces structurales dans les propulseurs spatiaux du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques dans le domaine des très hautes températures. Néanmoins, l'atmosphère oxydante et corrosive créée lors du décollage des lanceurs et les hauts flux gazeux dégradent ces matériaux. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux vis-à-vis de l'oxydation/corrosion, une protection composée de céramiques ultra-réfractaires (dites UHTC) peut être appliquée. Pour une efficacité de protection optimale, des phases UHTC ont été introduites en tant que constituants de la matrice. Dans ces travaux de thèse, la matrice a été réalisée par l'intermédiaire d'un procédé d'élaboration en phase liquide combinant : **(i)** l'introduction de poudres et **(ii)** la densification par infiltration réactive d'un métal fondu. La composition de la matrice appartient au système (B;C;Si;Zr). La caractérisation des matériaux après élaboration a permis de comprendre les mécanismes d'infiltration et les réactions permettant de mieux contrôler la composition chimique et la répartition des phases. Des essais sous torche oxyacétylénique ont été utilisés pour se placer dans des conditions proches de l'application visée. La caractérisation post-test des matériaux a permis d'évaluer l'efficacité de la protection dans le cas d'une utilisation unique et également d'une possible réutilisation. Les résultats en oxydation/corrosion ont permis de classer les matériaux en fonction de leur efficacité de protection.

Mots clés : composites, CMC, propulsion spatiale, céramique ultra réfractaire, diborure de zirconium, carbure de silicium, carbure de zirconium, imprégnation de poudres APS, infiltration réactive d'un métal fondu RMI, oxydation/corrosion, tests sous torche oxyacétylénique.

In English: Manufacturing and oxidation behaviour of UHTC-based matrix as a protection for C/C composites in space propulsion systems

Since many decades, Carbon/Carbon composites are used as structural parts in rocket engines due to their excellent thermomechanical properties. However, under highly oxidizing/corrosive atmosphere and high gas flow rates, carbon suffers from severe oxidation. To improve oxidation resistance of these composites, Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) can be used as a protection. To protect the whole composite, the introduction of UHTC as a matrix has been done using a liquid phase process combining: **(i)** slurry infiltration process and **(ii)** reactive melt infiltration. Matrix constituents belong to the (B;C;Si;Zr) system. Material characterisation allowed a better understanding of the infiltration mechanisms and of the phase distribution and composition in respect to the processing conditions. To select the best composition, oxyacetylene torch testing has been done to recreate spacecraft launch environmental conditions. Post-test characterisation has been done to evaluate protection efficiency of each matrix composition for single use and possible reuse. Finally, advantages and drawbacks assessment of each composition allowed to highlight the most protective composition and phase distribution.

Keywords: composites, CMC, launchers, ultra-high temperature ceramics, zirconium diboride, silicon carbide, zirconium carbide, slurry cast, reactive melt infiltration, oxidation/corrosion, oxyacetylene torch testing.