



HAL
open science

Mécanismes et cinétiques d'oxydation de matériaux ultraréfractaires sous conditions extrêmes

Vincent Guérineau

► **To cite this version:**

Vincent Guérineau. Mécanismes et cinétiques d'oxydation de matériaux ultraréfractaires sous conditions extrêmes. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066646 . tel-02415214v2

HAL Id: tel-02415214

<https://theses.hal.science/tel-02415214v2>

Submitted on 5 Feb 2020

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 DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Science des Matériaux

École Doctorale de Sciences mécaniques, acoustique, électronique et robotique de
Paris

Présentée par

Vincent GUÉRINEAU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Mécanismes et cinétiques d'oxydation de matériaux
ultraréfractaires sous conditions extrêmes**

Soutenue le 15 Décembre 2017

Devant le jury composé de :

Mme M. BALAT-PICHELIN	PROMES-CNRS	Rapporteuse
M. A. MAÎTRE	SPCTS, CNRS	Rapporteur
Mme M-P. PLANCHE	UTBM, ICB-LERMPS	Examinatrice
M. J. PULPYTEL	UPMC	Examinateur
M. C. GUYON	PSL-Chimie Paristech	Examinateur
Mme. A. JANKOWIAK	ONERA	Examinatrice
M. S. CAVADIAS	UPMC	Directeur de thèse

Thèse préparée à l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales

Remerciements

Je remercie en premier lieu le jury de thèse pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je remercie l'ONERA pour m'avoir accueilli dans ses locaux. Plus particulièrement, je remercie Jean-François Maire et Pascal Geoffroy pour m'avoir très bien reçu au sein de leur département et unité.

Je remercie ensuite Aurélie Jankowiak, qui m'a encadré pendant 3 années à l'ONERA. Ses conseils, ses relectures, sa disponibilité, et de manière générale sa bonne humeur ont rendu ces trois années non seulement très constructives, mais également très agréables.

Je remercie mon directeur de thèse Simeon Cavadias qui m'a guidé et aidé durant certains moments clés de la thèse.

Je remercie Pierre Beauchêne et Jean-Claude Daux qui, outre l'extrême sympathie qui rayonne de ces grises éminences, m'ont apporté une aide essentielle durant de nombreuses manipulations et expériences (BLOX notamment). Je ne saurais suffisamment souligner leur apport à ce travail.

Je remercie Nelly Dorval et Gautier Vilmart pour la collaboration très constructive que nous avons eu lors des essais LIF.

Je remercie Claire Sanchez pour les essais DRX.

Je remercie Denis Boivin et Nicolas Horezan pour leur aide précieuse lors des analyses MEB. La frustration intense générée par un problème du MEB était souvent atténuée dans les 10 minutes par leurs salutaires interventions.

Je remercie Marie-Hélène Ritti pour sa bonne humeur constante, sa disponibilité et son aide tout au long de ces trois ans.

Je remercie Johan Petit pour l'aide apportée sur la simulation. Je souhaite qu'il cultive son sens de l'humour, qui est un précieux diamant qui ne demande qu'à être poli.

Je remercie Jean-François Justin et Bruno Passilly pour toutes les discussions animées en salle de pause et de café, toujours dans la bonne humeur.

Je remercie également Valentin D'Henin, stagiaire courte durée qui a su être efficace et utile dans le faible temps imparti.

Enfin, je remercie les forces vives de l'équipe, les différents doctorants, stagiaires, apprentis que j'ai eu la chance de côtoyer : Louise Sevin, Vincent Tabouret, Julie Odinet, Laetitia Letue, Romain Delannoy, Jeremy Rame. Si ces trois années ont été aussi plaisantes, c'est également grâce à eux.

Je remercie Prévert, grâce à qui on peut faire des listes et passer pour un littéraire.

Je remercie Robin Miomandre, venu d'un pays fort lointain pour assister à ma doctorisation.

Je remercie ma famille pour leur soutien, et je remercie particulièrement ma copine, qui a parfaitement géré la boutique, notamment lors du sprint final.

Table des matières

Introduction	7
1 L'oxydation des UHTC : État de l'art	9
1.1 Introduction	10
1.2 Généralités sur les propriétés des céramiques UHTC	10
1.3 Procédés de fabrication des UHTC sous forme monolithique	12
1.4 Oxydation des matériaux ZrB_2/HfB_2	13
1.5 Généralités sur les mécanismes d'oxydation des composés $(Hf/Zr)B_2-SiC$	15
1.6 Oxydation des matériaux types $(Hf/Zr)B_2-SiC$ jusqu'à 2000°C	19
1.7 Résumé des comportements d'oxydation	34
1.8 Mécanismes de stabilité de la couche multi-oxyde	34
1.9 Oxydation à plus de 2000°C	38
1.10 Influence de divers paramètres sur le comportement à l'oxydation	49
2 Description des techniques d'élaboration et de caractérisation	73
2.1 Élaboration des matériaux	74
2.2 Méthodes de caractérisation et d'oxydation	76
3 Microstructures des matériaux en fonction des conditions d'essai	85
3.1 Définition de la matrice d'essais	86
3.2 Microstructure de ZrB_2-SiC	88
3.3 Microstructure de HfB_2-SiC	95
3.4 Microstructure de $HfB_2-SiC-Y_2O_3$	104
3.5 Microstructure de HSY20	117
4 Analyse du comportement à l'oxydation des matériaux	123
4.1 Influence de la température sur le comportement à l'oxydation des différents matériaux	125
4.2 Résumé schématique des microstructures observées	137
4.3 Influence de la durée d'oxydation	139
4.4 Influence de la nature du matériau	154
4.5 Influence de la concentration initiale en yttrine sur le comportement à l'oxydation	163
4.6 Analyse des gains de masse de chaque matériau	165
4.7 Analyse in-situ de la phase vitreuse en surface par mesures LIF de BO_2	169
5 Modélisation de la croissance des couches oxydées sur un matériau simple	181
5.1 Architecture du modèle	182
5.2 Description du modèle sous Comsol	186
5.3 Résultats obtenus grâce au modèle	189
Conclusion générale	195

Introduction

L'aéronautique et l'aérospatial sont des secteurs requérant des matériaux capables de résister à des conditions extrêmes de température, de vitesse de gaz ou de corrosion. Les solutions actuelles à base de composites C/C protégés, de SiC ou Si₃N₄ résistent jusqu'à 1600°C sous conditions oxydantes. Ils sont ainsi utilisés ou analysés en tant que matériaux thermostrostructuraux pour des véhicules à rentrée atmosphérique [1].

Cependant, le récent développement d'applications telles que les avions hypersoniques ou les véhicules réutilisables à rentrée atmosphérique prévoit que les matériaux constitutifs seront soumis entre autres à des températures supérieures à 2000°C, notamment au niveau des parties proéminentes comme les bords d'attaques. De plus, ce secteur souhaite augmenter la température de fonctionnement des chambres de combustion afin d'en augmenter l'efficacité. Pour ce faire, de nouveaux matériaux, capables de supporter ces contraintes thermiques et chimiques, doivent être développés. D'une manière générale, le développement de matériaux capables de résister mécaniquement, thermiquement et chimiquement à des environnements de plus en plus extrêmes ouvrirait de nombreuses possibilités nouvelles.

Les matériaux les plus prometteurs pour résister à de telles contraintes sont les Céramiques Ultra-Haute Température, ou UHTC. Cette famille de matériaux comporte des borures (ZrB₂, HfB₂...), des carbures (ZrC, HfC, TaC...) et des nitrures (HfN...). Ceux-ci sont caractérisés par des températures de fusion très élevées (supérieures à 3000°C pour la plupart), de bonnes propriétés mécaniques et sont plutôt inertes chimiquement. Ces matériaux, et en particulier les diborures, ont été étudiés depuis les années 40-60 [2][3]. Plusieurs études ont ensuite montré que parmi les UHTC, les plus à même de résister à l'oxydation sous air sont HfB₂ puis ZrB₂. Néanmoins, les limites de ces matériaux ont rapidement été atteintes. En effet, la résistance à l'oxydation de ces matériaux repose sur la formation d'une couche B₂O₃ en surface, et celle-ci s'évapore à trop basse température. De nombreuses études se sont ensuite penchées sur l'introduction d'additifs afin d'améliorer la résistance vis-à-vis de l'oxydation, notamment le SiC [4] [5] [6] [7] [8] [9] [1]. Le consensus actuel est qu'un ajout de 20 vol% est optimal du point de vue de la résistance à l'oxydation. L'intérêt du SiC est que, lors de l'oxydation, celui-ci va former SiO₂(l) qui, en interagissant avec B₂O₃(l), va former en surface une phase vitreuse borosilicate beaucoup plus stable comparée à une phase uniquement constituée de B₂O₃. Elle sera en effet plus visqueuse et moins sujette à la volatilisation thermique.

La littérature concernant l'oxydation des UHTC, qui sera étudiée dans le premier chapitre, est ainsi majoritairement constituée d'études sous air. Lorsque les très hautes températures (> 2000°C) sont étudiées, les moyens d'essais utilisés ne permettent pas généralement de connaître avec précision l'environnement corrosif et oxydant auquel le matériau est soumis (torche oxy-acétylénique ou Plasmatron). Peu d'études concernent l'oxydation des UHTC sous vapeur d'eau. Or, ce composé est un produit de réaction lors de la combustion, et son influence se doit donc d'être étudiée pour évaluer leurs potentiels pour de telles applications. En outre, il convient de connaître avec précision la pression partielle en vapeur d'eau lors d'une telle étude. Cette thèse a donc pour objectif principal d'étudier le comportement de matériaux UHTC sous vapeur d'eau à haute et ultra-haute température (de 1200 à 2400°C), et d'en extraire les mécanismes et cinétiques d'oxydation.

Dans un premier temps, un état de l'art sera effectué sur l'oxydation des UHTC. Cette étude sera consacrée principalement à l'oxydation de matériaux ZrB₂-SiC et HfB₂-SiC. Elle permettra de

connaître l'influence des principaux paramètres qui vont gouverner le comportement à l'oxydation de ces matériaux : température, concentration initiale en additifs, présence ou non de vapeur d'eau etc...

Le deuxième chapitre est consacré à la description des moyens d'élaboration et d'essais utilisés lors de cette thèse. Outre les techniques de caractérisation "classiques" (ATG, MEB, DRX), une attention particulière sera donnée aux moyens d'essais spécifiques à l'ONERA : le banc laser d'oxydation (BLOX) au sein duquel seront effectués les essais d'oxydation à haute température, ainsi que la mise en place de la technique LIF (Fluorescence Induite par Laser) qui permet de mesurer, par spectroscopie, le signal de fluorescence de molécules gazeuses au-dessus d'un échantillon à haute température.

Le troisième chapitre présentera, de manière descriptive, les résultats obtenus lors des différentes campagnes d'oxydation. Il détaillera ainsi la matrice d'essais c'est-à-dire les matériaux, durées d'oxydation et températures de palier, et présentera les microstructures des différents échantillons après oxydation. En outre une analyse DRX systématique effectuée en surface permettra de connaître la nature des composés d'oxydation formés à la surface. Ceux-ci seront également identifiés en profondeur, via les analyses MEB/EDS. Ce chapitre permettra ainsi de saisir les températures de transition (*i.e.* où la microstructure est largement modifiée), et nous verrons les liens entre celles-ci et la stabilité de la phase vitreuse formée durant l'oxydation.

Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse des résultats précédemment obtenus. Il détaillera d'abord l'influence de la température sur le comportement à l'oxydation de chaque type de matériaux. Il s'arrêtera ensuite sur l'analyse de la cinétique d'oxydation des matériaux. Enfin, une comparaison sera effectuée entre chaque matériau afin de saisir les causes des différents comportements observés. L'importance de la phase vitreuse, de sa nature, de sa stabilité et de ses moyens d'interaction avec le substrat sera considérée. Afin de saisir plus finement le comportement de la phase vitreuse surfacique en cours d'oxydation, nous décrirons les résultats et les interprétations issus de la campagne LIF, qui permet de mesurer *in situ* la concentration relative de $\text{BO}_2(\text{g})$, molécule issue de la phase vitreuse, en fonction des conditions d'essai (sous air).

Le dernier chapitre sera consacré à la modélisation de l'oxydation sous air d'un matériau monophasé comme ZrB_2 . Il proposera d'abord une description du modèle ayant inspiré ces travaux, puis montrera comment, via le logiciel COMSOL MultiPhysics, notre modèle a pu être amélioré en créant une géométrie adaptative, reflétant en permanence la microstructure calculée du matériau. Nous verrons ensuite comment ces améliorations permettent l'analyse de phénomènes cinétiques, à partir d'un modèle fondamentalement thermodynamique.

Chapitre 1

L'oxydation des UHTC : État de l'art

1.1 Introduction

Le développement durant ces dernières années des vols hypersoniques capables notamment d'effectuer des entrées en atmosphère implique le besoin de nouveaux matériaux capables de résister à ces environnements chauds, oxydants et corrosifs. L'on conçoit dès maintenant des besoins à des températures supérieures à 2000°C. Les matériaux céramiques *a priori* capables de supporter de telles contraintes sont classés dans la catégorie des UHTC. Des efforts se sont concentrés sur de tels matériaux et les efforts ont naturellement convergé vers les plus prometteurs : les composites ZrB₂-SiC et HfB₂-SiC. En effet, un des points névralgiques est la résistance à l'oxydation, et le couplage entre les propriétés d'oxydation de ZrB₂/HfB₂ et du SiC offre au composite une résistance accrue à l'oxydation. Les paragraphes suivants présentent un état de l'art de ces matériaux, et seront principalement centrés sur leur comportement en atmosphère oxydante.

1.2 Généralités sur les propriétés des céramiques UHTC

Les céramiques de type diborure, et plus particulièrement ZrB₂ et HfB₂, possèdent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ils sont caractérisés par une température de fusion très importante, une grande résistance mécanique et d'assez faibles coefficients d'expansion thermique. Ces propriétés sont rappelées dans le tableau 1.2.1 [10].

Structure cristalline des borures, lien avec leurs propriétés

Les diborures de type MB₂ (M=Zr, Ti, Hf ou Ta) ont généralement une structure cristalline hexagonale type AlB₂ (cf. Figure 1.2.1) et appartiennent au groupe d'espace P6/mmm. Les couches d'atomes B forment des anneaux type graphène bidimensionnels et sont en alternance avec les atomes métalliques en arrangement compact. Les atomes métalliques sont AAA (notation pour un système hexagonal compact), et les atomes de bores sont situés dans les interstices (si l'on place les atomes M en (0,0,0), les atomes B sont en (1/3, 2/3, 1/2) et (2/3, 1/3, 1/2), formant un réseau hexagonal fortement lié par des liaisons covalentes. Si les énergies de liaisons sont déterminantes dans les propriétés du matériau, alors les forces importantes des anneaux B-B et des liaisons M-B sont responsables de la grande réfractarité de ces matériaux. Ainsi, en plus d'un très haut point de fusion (>3000°C), leur dureté à température ambiante atteint 30 GPa et le module élastique atteint 500 GPa. Leur conductivité thermique peut être de l'ordre de certains métaux comme le cuivre ou l'aluminium.

Conductivité thermique des UHTC

Au sein de certains environnements, comme celui de la rentrée atmosphérique, les gradients de température entre la surface supérieure et inférieure du matériau peuvent être très importants, et des contraintes de compression et de tension se développent alors sur ces surfaces. Ainsi, une forte conductivité thermique permet d'atténuer ce gradient thermique et donc de diminuer ces contraintes. En outre, les céramiques sont fragiles, et diminuer les contraintes dues au gradient thermique permet de minimiser l'endommagement et la fissuration, notamment dans le cas de charges cycliques. Les UHTC présentent une conductivité thermique de l'ordre de 140 W.m⁻¹.K⁻¹. L'une des problématiques liées à l'oxydation est que ZrO₂ possède une conductivité thermique plus faible de 2 ordres de grandeur par rapport à ZrB₂.

Coefficient d'expansion thermique CET

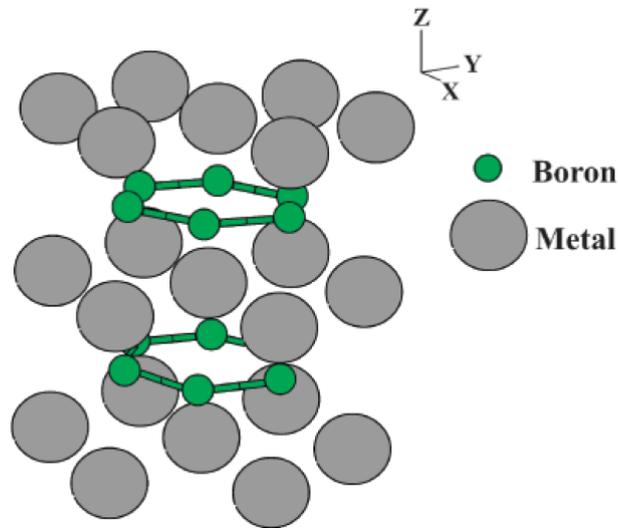


FIGURE 1.2.1 – Projection de la structure cristalline type AB_2 . [10]

Un autre paramètre d'importance est le CET. Celui-ci affecte considérablement les contraintes développées sur le matériau. Pour les diborures, le CET est de l'ordre de $5-7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. C'est beaucoup moins que certains oxydes à haut point de fusion comme ZrO_2 (CET de $12 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ pour les polymorphes haute température) et cela peut être à l'origine de problèmes mécaniques lorsque la couche de ZrO_2 est au-dessus de la couche ZrB_2 , ce qui se produit lors d'un test d'oxydation de ZrB_2 . La combinaison haute conductivité thermique/ faible CET offre aux UHTC une excellente résistance aux chocs thermiques, propriété extrêmement importante dans le cadre d'application impliquant des variations de température soudaines et cycliques.

Une façon d'estimer la résistance à un choc thermique est le paramètre R, qui estime la résistance à l'initiation de fissure due à un choc thermique, et qui peut s'écrire (Equation 1.1) :

$$R = \Delta T_{max} = \frac{\sigma(1 - \nu)}{\alpha E} \quad (1.1)$$

où ΔT_{max} est la variation instantanée de température maximale sous les pires conditions de transfert de chaleur infini, σ est la contrainte du matériau, α est le CET, ν est le coefficient de Poisson et E est le module d'Young. Cette équation montre qu'un faible CET et un haut module d'Young est bénéfique vis-à-vis de la résistance au choc thermique.

Propriétés mécaniques

Les UHTC ont une excellente résistance mécanique à température ambiante. Il importe néanmoins qu'ils conservent ces propriétés aux températures d'usage. En outre, ils doivent résister aux phénomènes de délamination par abrasion et érosion, celles-ci étant dues aux oscillations d'autres pièces mécaniques, ou bien à l'évolution du matériau au sein d'un environnement abrasif et érosif, par exemple dans le cas d'applications de rentrée atmosphérique.

On observe néanmoins un manque de résistance à la fracture, ce qui limite l'usage de ces matériaux sous forme monolithique.

1.3. PROCÉDÉS DE FABRICATION DES UHTC SOUS FORME MONOLITHIQUE

Propriété	ZrB ₂	HfB ₂	ZrO ₂	HfO ₂
Groupe d'espace	Hexagonal	Hexagonal	Monoclinique	Monoclinique
Structure	P6/mmm AlB ₂	P6/mmm AlB ₂		
a (Å)	3.17	3.139		
c (Å)	3.53	3.473		
Densité (g/cm ³)	6.119	11.212	5.7-6	9.7
Température de fusion (°C)	3245	3380	2715	2758
Module d'Young (GPa)	489	480	190-200	57
Module d'élasticité isostatique (GPa)	215	212		
Dureté (GPa)	23	28		
Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹)	5.9*10 ⁻⁶	6.3*10 ⁻⁶	8.78*10 ⁻⁶ [11]	7.46*10 ⁻⁶ [12]
Capacité thermique molaire at 25 C (J.(mol.K) ⁻¹)	48.2	49.5		
Conductivité électrique (S/m)	1.0*10 ⁷	9.1*10 ⁶		
Conductivité thermique (W.(m.K) ⁻¹)	60	104	2 [13]	1.1
Enthalpie de formation à 25 C (kJ)	-322.6	-358.1		
Energie libre de formation à 25 C (kJ)	-318.2	-332.2		

Tableau 1.2.1 – Résumé de différentes propriétés de Zr₂ et Hf₂, ainsi que leurs oxydes ZrO₂ et HfO₂. [10]

1.3 Procédés de fabrication des UHTC sous forme monolithique

Plusieurs procédés existent (pressage à froid, injection, extrusion...), nous en retiendrons deux, qui procèdent à partir de poudres : le pressage à chaud HP et le frittage flash (ou Spark Plasma Sintering, SPS).

1.3.1 Pressage à chaud

La densification de céramiques non-oxydes nécessite des températures élevées du fait des liaisons covalentes qui entraînent une faible densité de points de défauts, une faible mobilité, et donc de faibles coefficients de diffusion. Pour les diborures, une augmentation de la pression et de la température (pressage à chaud) permet d'obtenir des céramiques avec une haute densité relative. Les pressions et températures typiques sont 20-40 MPa et >2000°C. Des températures plus faibles peuvent convenir si des additifs forment des phases secondaires durant le frittage. Chamberlain *et al.* [14] ont ainsi préparé un composite ZrB₂ adjoint de 0 à 30 vol % de SiC par attrition suivie d'un pressage à chaud à 1900°C, obtenant ainsi une densité relative de 99,8%. Des observations microstructurales montrent l'absence de porosité, et les auteurs ont également montré l'existence d'une contamination de ~2% WC durant l'attrition. Ils ont également noté une amélioration significative de la résistance en flexion par l'ajout de SiC. Pour des composites HfB₂/ZrB₂-SiC, des additifs comme Si₃N₄ permettent d'obtenir des composites avec de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure résistance à l'oxydation. Ceci serait dû à la formation d'une phase liquide Zr-Si, qui accroît le transport par convection. La nature des ajouts dépend néanmoins de la température d'utilisation.

1.3.2 Spark Plasma Sintering (SPS) ou Frittage Assisté d'un Courant Electrique (FAST)

La technique SPS est un procédé pendant lequel les poudres céramiques sont frittés très rapidement avec des taux de densification très élevés. La poudre que l'on veut compacter est placée dans une matrice en graphite, et est mise en contact avec un piston et deux électrodes. Un courant pulsé est généré pour chauffer la matrice conductrice, et donc la poudre par effet Joule. Si la poudre est elle-même conductrice, on peut espérer obtenir des points chauds importants entre les grains, favorisant ainsi le frittage. Le piston permet d'appliquer une pression uniaxiale en parallèle. Durant pratiquement toutes les investigations sur le frittage SPS/FAST, on observe une montée en température plus rapide, des températures de frittage plus faibles et des temps de retrait plus faibles par rapport à des techniques plus conventionnelles comme le pressage à chaud. Des montées en température très rapides (plusieurs centaines de °C/min) favorisent une microstructure fine et accélèrent la densification, améliorant de fait les propriétés thermo-mécaniques du matériau fritté. Ainsi, en utilisant des aides au frittage comme $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlN}$, on a pu obtenir un composite complètement densifié à 1550°C en 5 minutes. Les limites de cette méthode est que l'on ne peut fabriquer que des formes cylindriques pour l'instant. Des travaux sont néanmoins en cours sur les composites à matrice UHTC. Une autre limite est que la mesure en température se fait par pyrométrie au niveau de la matrice (en axial ou en latéral) : il peut donc y avoir un écart de température (pouvant aller jusqu'à 200°C, [15]) entre la température mesurée par le pyromètre et la température réelle de l'échantillon.

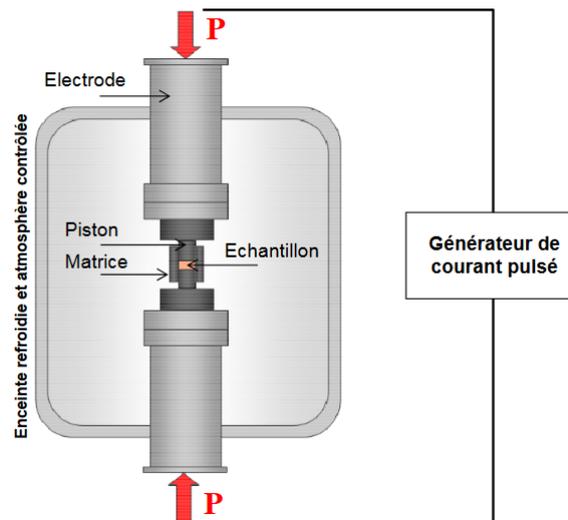
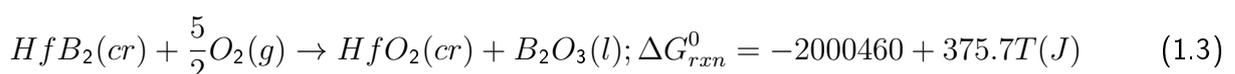
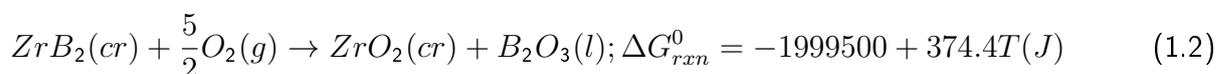


FIGURE 1.3.1 – Schéma de principe du SPS [16]

1.4 Oxydation des matériaux $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2$

Le comportement en oxydation de ces composés peut être résumé par les réactions stoechiométriques 1.2 et 1.3. Sont également indiquées les énergies libres standards de réaction, calculées par Farenholtz *et al.* [17].



Les produits de réaction B_2O_3 et ZrO_2 ou HfO_2 ne sont pas ou peu solubles entre eux, ce qui fait que les couches d'oxydes contiennent deux zones distinctes. Le comportement à l'oxydation de ces matériaux peut être divisé en deux régimes basse et haute températures, selon que l'oxyde formé soit protecteur ou non.

ZrB_2 et HfB_2 exhibent des cinétiques de gains de masse en accord avec des processus limités par la diffusion dans le régime basse température. Même si cette limite dépend de facteurs comme la pression totale, la pression partielle en oxygène ou le débit de gaz, la température maximale du régime basse température est généralement comprise entre 1100 et 1200°C sous air statique. En deçà de cette température, ZrB_2 et HfB_2 ont des gains en masse, des gains en épaisseur et des consommations d'oxygène paraboliques dus à la formation d'une couche d'oxydes protectrice. Des micrographies de ces échantillons oxydés révèlent la présence d'une couche vitreuse de B_2O_3 surplombant une couche composée de ZrO_2 poreux dont les pores sont remplis par B_2O_3 vitreux.

Tripp *et al.* ont étudié la consommation de dioxygène au cours du temps lors de l'oxydation d'un échantillon ZrB_2 sous 33,3 kPa de dioxygène à différentes températures [18]. Ainsi, comme on le voit en Figure 1.4.1, on observe que cette consommation suit une cinétique parabolique jusqu'à 1100°C, mais qu'elle devient de plus en plus linéaire et importante au-delà. Ceci est corrélé avec la vaporisation de B_2O_3 , qui devient tellement importante après 1100°C que B_2O_3 n'est plus à même de constituer une barrière à la diffusion de l'oxygène.

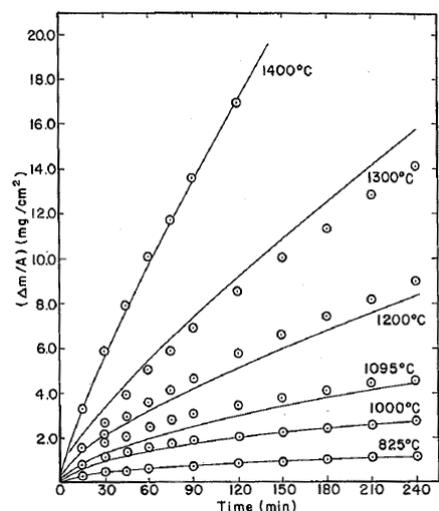


FIGURE 1.4.1 – consommation d'oxygène au cours du temps lors de l'oxydation d'un échantillon ZrB_2 à différentes températures. [1]

Au delà d'environ 1200°C, le comportement à l'oxydation de ces matériaux change. Des analyses microstructurales montrent que la perte de protection coïncide avec l'évaporation de B_2O_3 . Des exemples de microstructure sont donnés en Figure 1.4.2.

Jayaseelan *et al.* ont étudié l'oxydation de ZrB_2 sous air stagnant pendant 1 heure à 1600°C. On constate dans ce cas l'évaporation totale de B_2O_3 , ainsi que la structure ZrO_2 poreuse résultante, visible en Figure 1.4.3.

Les différences observées selon la température sont *a priori* dues au fait que B_2O_3 s'évapore, diminuant de fait son caractère protecteur. Cette assertion est corroborée par des modèles thermodynamiques qui emploient des diagrammes de volatilité ou bien des modèles cinétiques, comme celui proposé par Parthasarathy *et al.* [20], dont un schéma de principe en Figure 1.4.4 expose les éléments essentiels.

Enfin, à haute température, HfB_2 serait plus résistant que ZrB_2 car, après l'évaporation de B_2O_3 , la couche d'oxyde restante a une microstructure plus équiaxe.

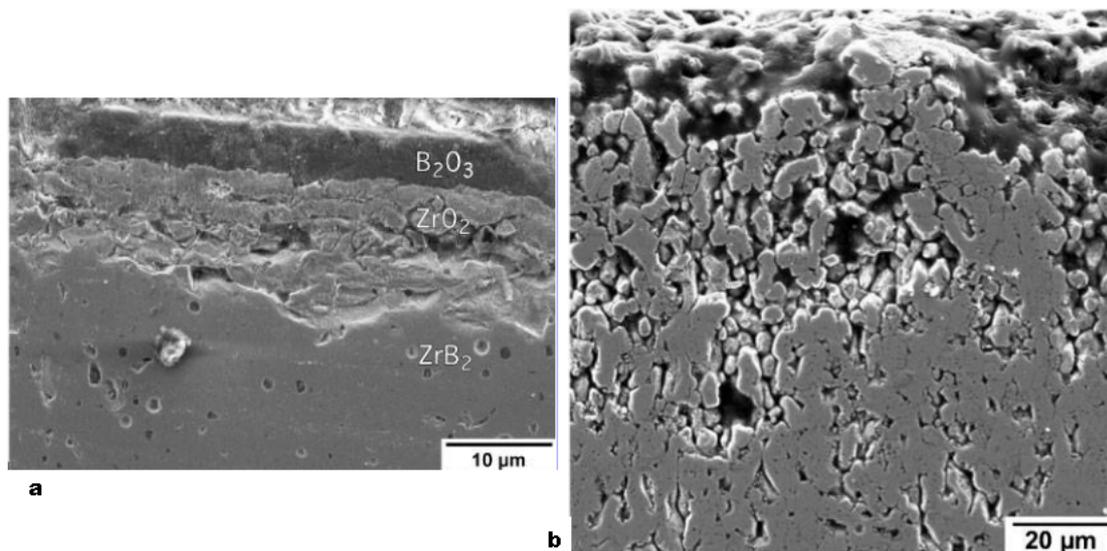


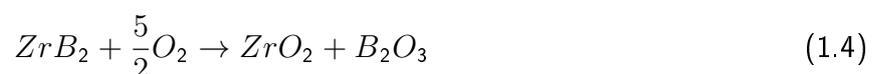
FIGURE 1.4.2 – coupes transversales de couche d'oxydes à partir de ZrB_2 oxydé sous air (a) à 900° pendant 1h (épaisseur couche d'oxyde $\sim 10 \mu m$) et (b) à 1500° pendant 2h (épaisseur couche d'oxyde $\sim 400 \mu m$). [1]

Peu d'études ont soumis ces matériaux à des conditions drastiques reflétant les conditions d'application tels que les vols hypersoniques. Les auteurs rapportent une expérience à haute énergie durant laquelle l'échantillon ZrB_2 était soumis à des températures de surface atteignant $2500^\circ C$: la couche d'oxyde atteignait $250 \mu m$ en 1800 s. A titre de comparaison, un échantillon ZrB_2 chauffé à $2000^\circ C$ dans un four voyait sa couche d'oxyde atteindre $2500 \mu m$ en 1800 s. Ainsi, les conditions drastiques ont conduit à une couche d'oxydes plus fine à cause de l'évaporation de matériaux et/ou du décollement de matière [17]. Une autre possibilité serait la formation d'une couche dense de ZrO_2 qui serait plus protectrice que les couches formées sous air statique en laboratoire.

Ainsi, observant qu'un diborure seul ne peut pas résister de façon pérenne à l'oxydation sur une large gamme de température, l'idée vint naturellement d'ajouter des additifs afin d'aider le matériau à résister à l'oxydation. Le problème principal, notamment dans la gamme $1000-1600^\circ C$, étant l'évaporation catastrophique de B_2O_3 , il fallait un additif qui soit capable de former une phase vitreuse dans cette gamme de température, tout en ne diminuant pas les propriétés mécaniques du matériau. Nous allons voir que jusqu'à ce jour, le SiC semble le plus à même de remplir ce rôle.

1.5 Généralités sur les mécanismes d'oxydation des composés (Hf/Zr) B_2 -SiC

Lorsque ZrB_2 et HfB_2 sont soumis à une atmosphère oxydante, ces composés s'oxydent via la réaction suivante (Eq.1.4)



ZrO_2 est un oxyde réfractaire poreux jusqu'à une température supérieure à $2000^\circ C$, B_2O_3 est en phase liquide ($T_f \sim 450^\circ C$) et remplit les porosités du squelette poreux. Cependant, B_2O_3 s'évapore presque totalement à partir de $1100^\circ C$ [20], et ce malgré une température d'ébullition théorique de $1860^\circ C$. Or c'est ce composé qui constitue une barrière à l'oxydation en ralentissant le transport d' O_2 jusqu'au matériau substrat (ZrB_2 ou HfB_2). Pour obtenir une résistance accrue à des températures plus élevées, le SiC est rajouté au diborure de zirconium ou d'hafnium. Le SiC s'oxyde

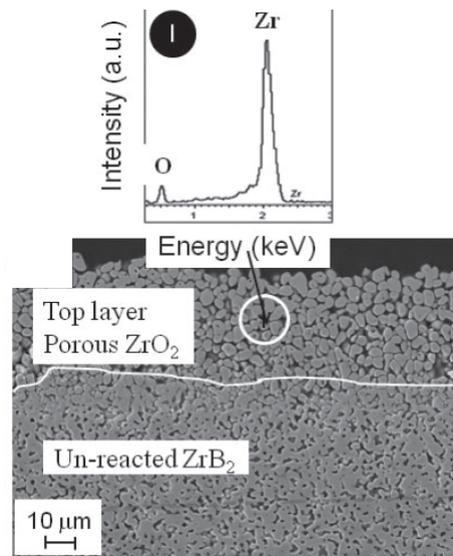
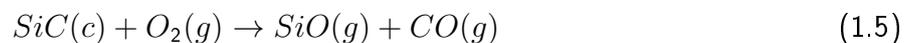


FIGURE 1.4.3 – Micrographie ME montrant la microstructure d'un échantillon Zr_2 oxydé sous air stagnant à 1600° pendant 60 minutes. Est également indiquée l'analyse E S de la zone indiquée. [19]

en $SiO_2(l)$ et permet la formation d'un verre borosilicate plus stable à haute température, tout en conservant sa capacité de mouillage des pores et donc de barrière à l'oxydation. Pour comprendre les phénomènes en jeu, on peut s'appuyer sur le diagramme de volatilité présenté en figure 1.5.1 :

On voit sur la figure ci-dessus que les pressions de vapeur de Zr et Hf sont suffisamment basses, même à $2227^\circ C$, pour pouvoir former des couches d'oxyde adhérentes au substrat. Le SiC va quant à lui s'oxyder activement via la réaction décrite par l'équation 1.5 (D'après Simonenko *et al.*, le SiC devient réellement utile dans la résistance à l'oxydation à partir de $1000-1200^\circ C$. [21])



Le $SiO(g)$ diffuse jusqu'à la base de la couche vitreuse. En remontant vers la surface, la pression partielle en oxygène augmente, jusqu'à devenir suffisante pour oxyder $SiO(g)$: (Eq. 1.6)



Selon Parthasarathy *et al.* [22], la pression en oxygène à l'interface couche vitreuse/substrat est tellement faible que le seul moyen d'oxyder SiC est via une contre-diffusion CO/CO_2 . (cf. réactions aux interfaces i1 et i2 dans la Figure 1.5.2)

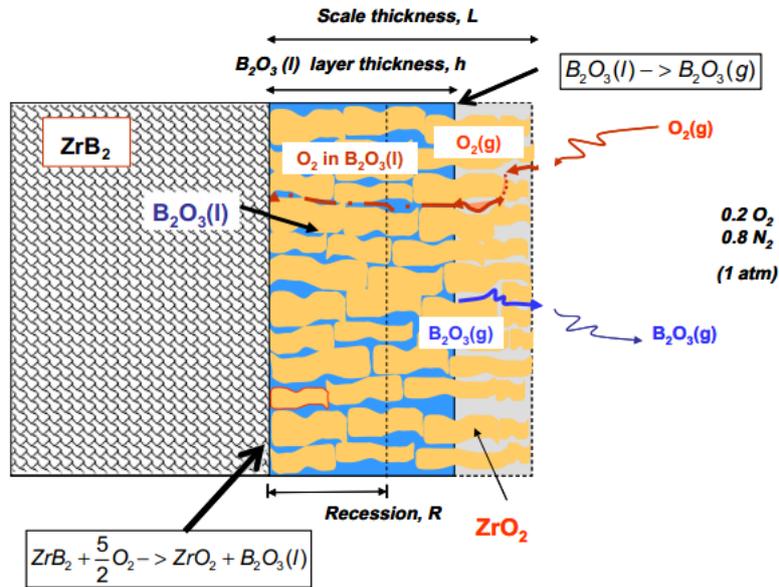


FIGURE 1.4.4 – Modèle mécanistique proposé par Parthasarathy et al. afin d'expliquer les évolutions de l'épaisseur de la couche d'oxyde, de la récession du substrat et de la pression en oxygène lors de l'oxydation de ZrB_2 . [20]

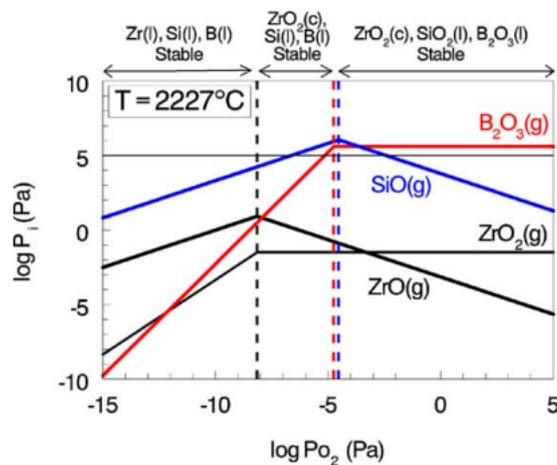


FIGURE 1.5.1 – Diagramme de volatilité des systèmes Si-SiO₂, Zr-ZrO₂ et B₂O₃ à 2227 °C. [1]

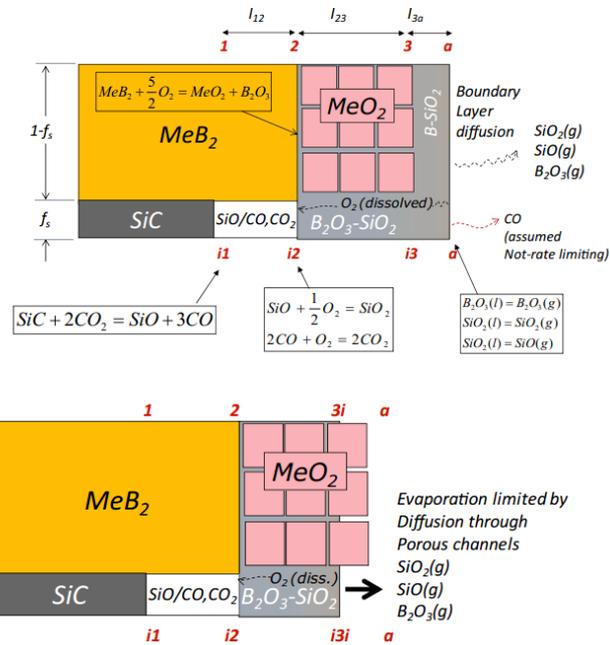


FIGURE 1.5.2 – escription mécanistique de l'oxydation d'un système Zr_2-Si entre 1200 et 1000° . [22]

1.6 Oxydation des matériaux types (Hf/Zr)B₂-SiC jusqu'à 2000°C

1.6.1 Oxydation des matériaux ZrB₂-SiC

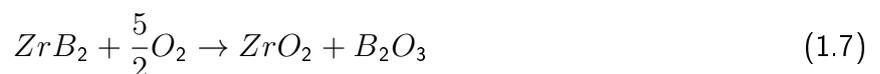
Évolution de la microstructure des matériaux ZrB₂-SiC en fonction de la température d'oxydation sous air

Comme il est assez compliqué d'analyser le comportement en oxydation *in situ*, beaucoup d'études se sont portées sur l'analyse post-mortem des matériaux soumis à l'oxydation à plus ou moins haute température, cette analyse permettant de déduire, au moins qualitativement, les mécanismes sous-jacents. Les températures frontières sont données car elles reflètent la réalité des transitions observées, mais il est bien évident qu'il aurait plutôt fallu donner des gammes de température correspondant aux transitions.

- **Température <600°C** En-deçà de 600°C, on n'observe pas d'oxydation du matériau ZrB₂-SiC dans les gammes de temps étudiées [17]. Bien que, thermodynamiquement, ZrB₂ et SiC devraient s'oxyder sous exposition à l'air, les cinétiques d'oxydation sont bien trop lentes à ces températures. La diffusion d'oxygène au sein du matériau est négligeable. La microstructure finale est donc la microstructure initiale.

- **600-1100°C** Un exemple de microstructure est donné en Figure 1.6.1. Celle-ci résulte de l'oxydation d'un matériau ZrB₂-SiC pendant 30 minutes à 1000°C (four). On observe une fine couche (2 μm) de B₂O₃ en extrême surface. En-deçà se trouve une couche de ZrO₂ dans laquelle se trouve des particules SiC non oxydées (6 μm). Enfin, on retrouve le matériau brut. La caractérisation chimique de ces couches se fait par EDS. Même si le bore est très difficilement détectable par EDS, on peut faire l'hypothèse de sa présence lorsque l'on détecte une surabondance d'oxygène par rapport aux éléments Si et Zr.

A partir de cette microstructure, on peut tenter de reconstituer le mécanisme d'oxydation dans cette gamme de température. La composition des couches nous indique que seule la réaction 1.7 a lieu :



B₂O₃ est sous forme vitreuse (T_f ~ 450°C) et ZrO₂ sous forme cristalline. Selon Rezaie *et al.*, cette microstructure peut s'expliquer du fait de l'expansion volumique lors de la transformation de ZrB₂ en ZrO₂ et B₂O₃ (~300% d'expansion volumique d'après des calculs de densité [23]) et/ou par le mouillage mutuel des deux composés. On remarque également que le SiC n'est pas oxydé. A ces températures, ZrB₂ s'oxyde préférentiellement, et l'oxyde ZrO₂ finit par englober les particules de SiC intactes vis-à-vis de l'oxydation.

La microstructure observée est également en accord avec des études cinétiques effectuées sur ces matériaux : celles-ci suivent en effet une loi parabolique, et la couche externe de B₂O₃ constitue alors une barrière de diffusion à l'oxygène efficace.

- **1100°C–1600°C** Une microstructure d'un échantillon ZrB₂-SiC oxydé à 1200°C pendant 30 minutes sous air statique est visible en Figure 1.6.2. En extrême surface se trouve une couche vitreuse enrichie en SiO₂ (~ 1 μm), probablement un verre borosilicate. Au-dessous de cette couche vitreuse se trouve une couche poreuse essentiellement composée de ZrO₂ (~ 5 μm). Enfin, on retrouve le matériau brut. Cette microstructure révèle la mise en œuvre des réactions 1.8 et 1.9 :

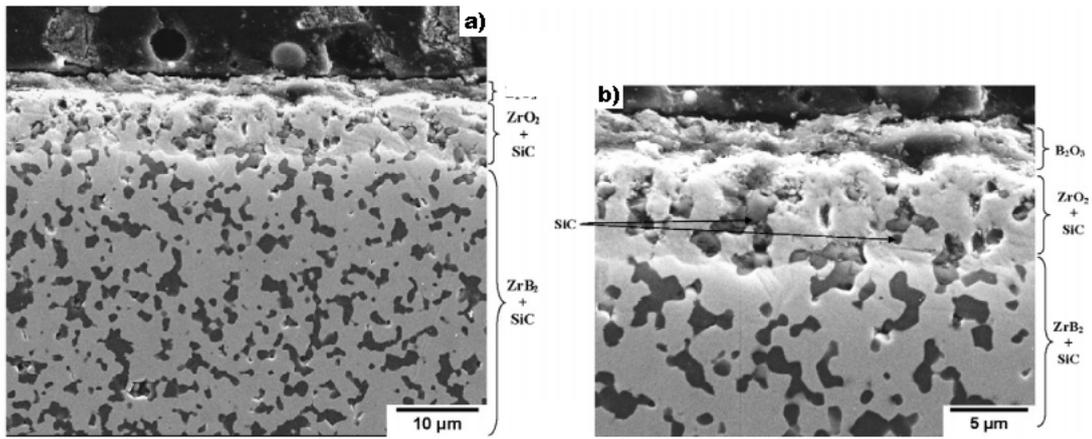
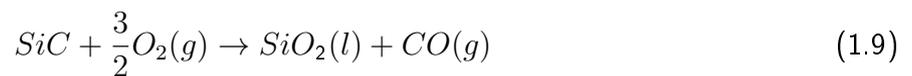


FIGURE 1.6.1 – Micrographies ME à (a) faible et (b) fort grossissement montrant la microstructure en surface d'un échantillon $\text{Zr}_2\text{-Si}$ après exposition à l'air à 1000° pendant 30 minutes. [23]



En effet, l'évaporation de B_2O_3 et l'oxydation passive du SiC expliquent le fait que l'on obtienne une couche vitreuse en surface enrichie en SiO_2 . Cette couche vitreuse constitue une barrière de diffusion à l'oxygène.

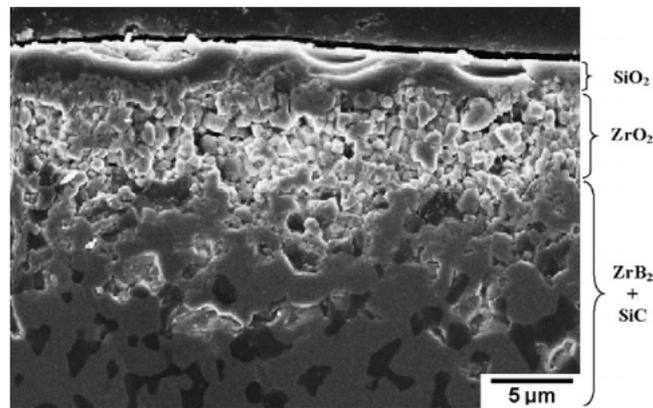


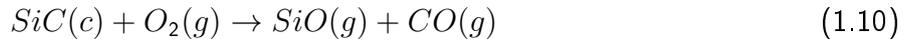
FIGURE 1.6.2 – Micrographie ME montrant la microstructure en surface d'un échantillon $\text{Zr}_2\text{-Si}$ après exposition à l'air à 1200° pendant 30 minutes. [23]

Une microstructure d'un échantillon $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ oxydé à 1500°C pendant 30 minutes sous air statique est visible en Figure 1.6.3. La structure en couches peut se décomposer comme suit :

1. Une couche vitreuse fortement enrichie en SiO_2 . ($\sim 10 \mu\text{m}$)
2. Une fine couche de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ($\sim 3 \mu\text{m}$).
3. Une couche de ZrO_2 et/ou ZrB_2 dépourvue de SiC ($\sim 10 \mu\text{m}$).
4. Le matériau brut $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$.

Comme SiO_2 est beaucoup moins volatil que B_2O_3 à ces températures (la pression de vapeur de B_2O_3 est 10^5 plus grande que celle de SiO_2 à 1500°C), SiO_2 conserve son pouvoir protecteur à 1500°C, contrairement à B_2O_3 .

La zone dépourvue de SiC est une structure poreuse composée de ZrO_2 et de ZrB_2 . La morphologie des grains dans cette région est similaire à la structure avant oxydation. L'absence de SiC dans cette région montre que celui-ci a subi une oxydation active suivant la réaction 1.10 :



La formation de cette zone a été étudiée via des diagrammes de volatilité et des analyses thermodynamiques [24]. En faisant l'hypothèse de l'existence d'un gradient de pression (ou d'activité) de O_2 au sein de la couche dépourvue de SiC, et si les pressions partielles d' O_2 sont de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-10} Pa, le SiC subit alors l'oxydation active décrite par la réaction 1.10. Le $SiO(g)$ ainsi formé est transporté de la surface du SiC (faible P_{O_2} et forte P_{SiO_2}) vers la couche de SiO_2 (forte P_{O_2} et faible P_{SiO_2}). A l'interface entre la zone dépourvue de SiC et la couche de SiO_2 , $SiO(g)$ peut soit s'oxyder pour former $SiO_2(l)$, soit diffuser à travers la couche vitreuse et en ressortir sous forme gazeuse.

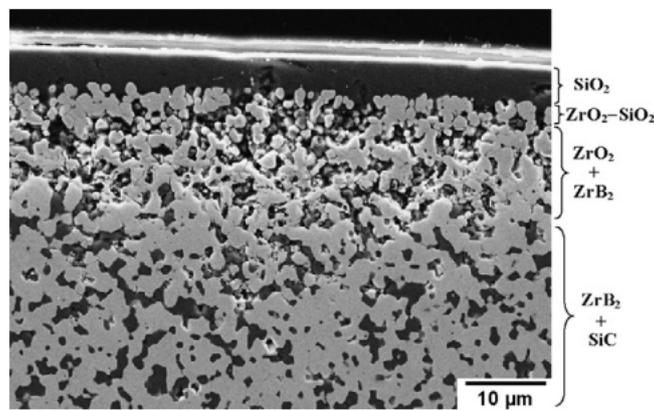


FIGURE 1.6.3 – Micrographie ME montrant la microstructure en surface d'un échantillon Zr_2-Si après exposition à l'air à 1500° pendant 30 minutes. [23]

- **>1600°C** Peu d'études se sont focalisées sur l'oxydation de matériaux ZrB_2-SiC à plus de $1600^\circ C$ sous air statique, ceci étant lié aux capacités des fours. Il en existe néanmoins quelques unes. Han *et al.* [4] ont étudié l'oxydation de tels matériaux sous air statique à $1800^\circ C$ pendant 60 minutes. La microstructure du matériau oxydé est visible en Figure 1.6.4. Celle-ci se subdivise en 4 couches distinctes :

1. Une couche vitreuse en extrême surface fortement enrichie en SiO_2 ($\sim 30 \mu m$)
2. Une couche contenant beaucoup de ZrO_2 sous forme cristalline et un peu de SiO_2 ($\sim 230 \mu m$).
3. Une couche contenant du ZrB_2 mais sans SiC ($\sim 40 \mu m$)
4. Le matériau brut ZrB_2-SiC

En termes de composition, la microstructure est semblable à celle observée à $1500^\circ C$. En termes d'épaisseur, celle de la couche d'oxyde est bien supérieure lorsque la température d'oxydation est $1800^\circ C$ que lorsqu'elle est de $1500^\circ C$ (même si l'on prend en compte la durée de l'expérience). En outre, les auteurs ont observé la formation de bulles en surface de l'échantillon oxydé. Ces résultats semblent attester de la présence d'une oxydation passive du SiC (présence d'une couche de SiO_2) mais également d'une oxydation active (existence d'une porosité, zone dépourvue en SiC, présence de bulles qui indiquent la présence de gaz à forte pression de vapeur). Si l'on peut conjecturer que cette couche multi-oxyde soit une barrière à l'oxydation, il nous manque des éléments pour analyser la cinétique sous-jacente comme la perte de masse de l'échantillon ou sa récession. On peut

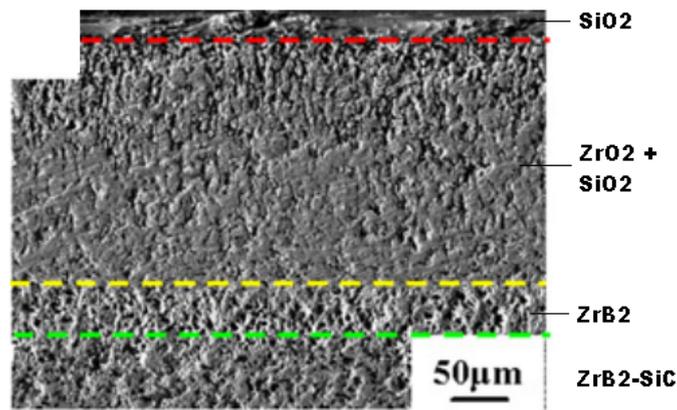


FIGURE 1.6.4 – Micrographie ME montrant la microstructure en surface d'un échantillon $\text{Zr}_2\text{-Si}$ après exposition à l'air à 1000°C pendant 60 minutes. [4]

en revanche voir que l'augmentation de température permet d'activer thermiquement l'oxydation de l'échantillon, ce qui explique la présence d'une épaisse couche d'oxydes. A cette température, la porosité au sein de la couche contenant du ZrO_2 semble orientée verticalement. Ceci peut s'expliquer de plusieurs façons non exclusives : l'existence d'un gradient de température au sein de la couche favorisant une croissance orientée, l'éjection des gaz issus de l'oxydation active du SiC (SiO , CO , CO_2) qui orienteraient la croissance de ZrO_2 , ou bien encore la convection de la phase vitreuse $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ orientée vers le haut. En outre, au-delà de 1800°C, on commence à observer des phénomènes de recristallisation de la couche d'oxyde ZrO_2 qui peuvent également influencer sa microstructure [25].

Cinétiques d'oxydation des matériaux $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ dans la gamme 1000-2000°C

Les travaux de Tripp *et al.* [26] permettent d'avoir une première idée sur les différentes cinétiques régissant l'oxydation d'échantillons $\text{ZrB}_2\text{-20 vol\% SiC}$. Les expériences sont réalisées sous oxygène à 250 Torr (i.e. 0,33 bar). Leur appareillage permet de réaliser des analyses thermo-gravimétriques (ATG) en mesurant la variation de masse au cours du temps, et les résultats de celles-ci sont visibles en Figure 1.6.5.

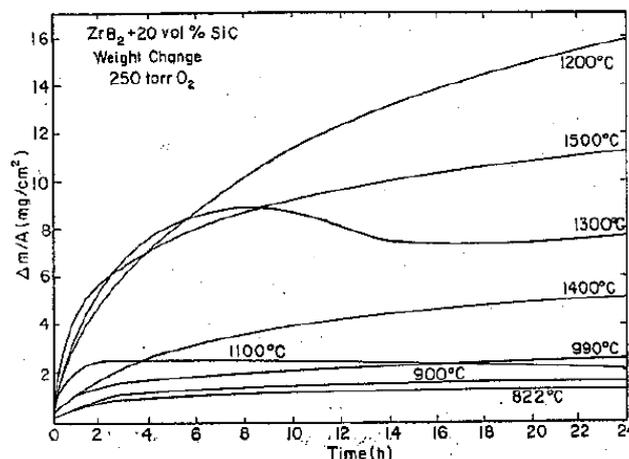


FIGURE 1.6.5 – Variation de masse au cours du temps des échantillons ZS oxydés sous 250 torr d' O_2 . [26]

Jusqu'à 1200°C, les auteurs observent des cinétiques similaires à celles observées sur ZrB_2 : celles-ci sont paraboliques jusqu'à 1100°C, car le B_2O_3 forme une couche protectrice en surface, puis quasiment linéaire à 1200°C, car la couche de bore s'évapore de façon trop intense, et ne

protège plus le substrat vis-à-vis de l'oxydation. A 1300°C, on voit que la cinétique est, durant les six premières heures, assez similaire à celle observée à 1200°C. Mais on observe ensuite une diminution puis une stagnation de la masse au fil du temps : ceci s'explique par l'entrée en jeu de l'oxydation passive du SiC qui va former SiO₂ et s'insérer dans la phase vitreuse borée. La diminution de masse observée ensuite s'explique par l'évaporation sélective de B₂O₃ depuis le verre borosilicaté, diminution de masse non compensée par l'oxydation de ZrB₂, celui-ci étant mieux protégé grâce à l'apport de SiO₂ au sein de la phase vitreuse. A 1400°C, la cinétique est parabolique et le gain de masse plus faible qu'à 1300°C, car l'oxydation du SiC s'effectue plus tôt, et assure plus vite son rôle protecteur. Enfin à 1500°C, la cinétique est parabolique et les gains de masse plus faibles que ceux observés à 1200°C. Ces essais mettent en évidence le rôle fondamental du SiC dans la cinétique d'oxydation des échantillons ZS : Avant 1200°C, il n'est pas oxydé et l'on observe une composante linéaire dans la cinétique importante à cette température, car B₂O₃ s'évapore trop vite. Après 1400°C il est oxydé passivement, et l'oxydation est alors contrôlée par la diffusion de l'oxygène au sein de la couche borosilicatée. A 1300°C, le comportement est intermédiaire.

Selon Fahrenholtz *et al.* [10], en-deçà de 1100°C, la couche d'oxyde issue d'un composé ZrB₂-SiC est composée de ZrO₂ et de B₂O₃. En effet, à ces températures, l'oxydation du SiC est trop faible et l'évaporation de B₂O₃ est également faible. Aux températures supérieures à 1100°C, l'évaporation de B₂O₃ devient significative, tout comme l'oxydation du SiC. L'on se retrouve alors avec des couches d'oxyde riches en SiO₂, ce qui constitue une barrière passive à l'oxydation, expliquant ainsi que l'on ait des cinétiques paraboliques d'oxydation de ZrB₂-SiC jusqu'à 1600°C. La protection due au SiC est illustrée en Figure 1.6.6.

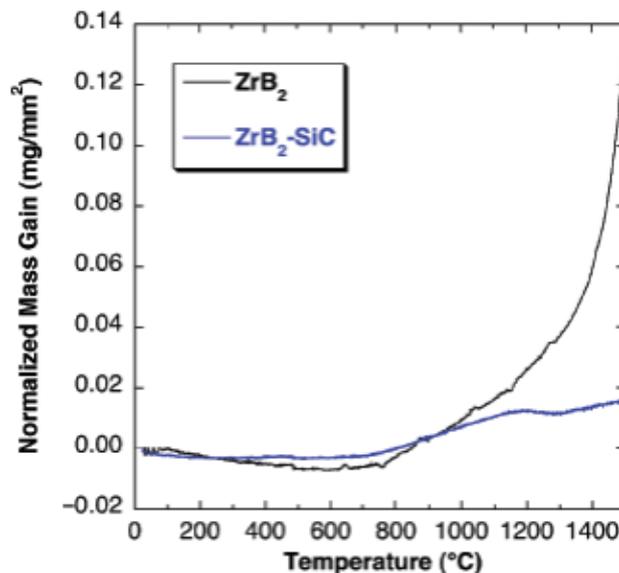


FIGURE 1.6.6 – Variation de masse mesurée par TG pour (a) Zr₂ et (b) Zr₂-20% Si chauffés à 10° /min à 1500° sous air statique. [10]

Levine *et al.* [7] se sont intéressés à l'oxydation sous air de matériaux types ZrB₂-20 vol%SiC à différentes températures. Ils ont soumis des échantillons à 1, 5 ou 10 cycles de 10 minutes à 1327, 1627 ou 1927°C et les différentes cinétiques d'oxydation, extrapolées à partir des gains massiques des échantillons en fonction du temps, sont visibles en Figure 1.6.7. La notation ZS se réfère aux échantillons ZrB₂-20%SiC, ZSC aux échantillons ZrB₂-14%SiC adjoints de 30 vol% de C, ZSS aux échantillons ZrB₂-20%SiC adjoints de 30 vol% fibres SiC.

A 1327°C, pour un échantillon soumis à 10 cycles de 10 minutes, on observe une couche d'oxyde d'environ 30 μm, composée d'une matrice poreuse ZrO₂ (ainsi qu'un peu de SiC et SiO₂) englobant des particules de SiO₂, le tout surplombant le matériau brut ZrB₂-SiC (cf. Figure 1.6.8). A cette température, on n'observe déjà plus de bore dans la couche d'oxyde (évaporation de B₂O₃(l)). La

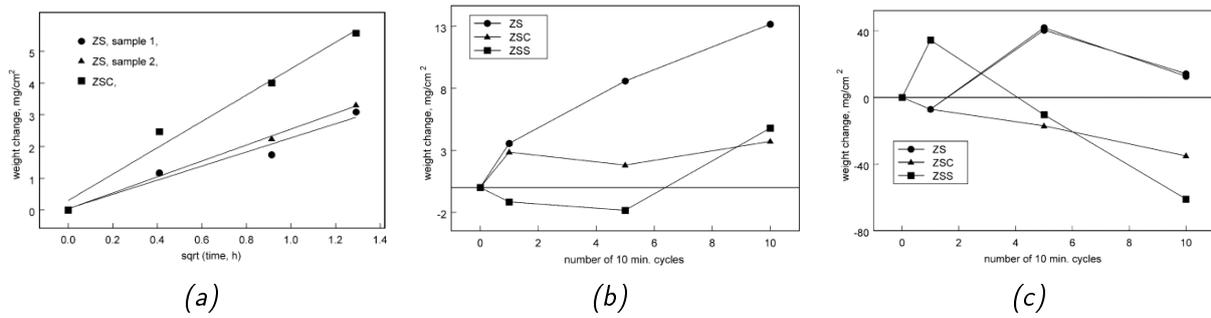


FIGURE 1.6. – *omportements à l'oxydation de ZS, ZS et ZSS à (a) 132 ° , (b) 162 ° et (c) 192 ° sous air. []*

cinétique d'oxydation est quasi-parabolique, signe que la couche d'oxyde constitue bel et bien une barrière de diffusion à l'oxygène. L'échantillon ZSC s'oxyde plus rapidement du fait de la porosité et du décollement résultants de l'oxydation du C en CO(g).

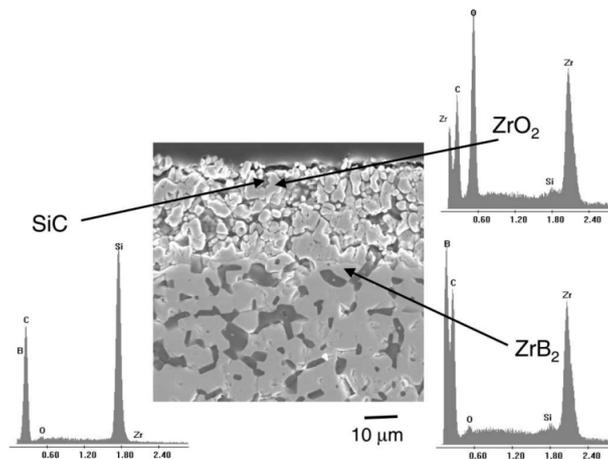


FIGURE 1.6. – *Micrographie ME et analyse XES d'un échantillon Zr₂-Si après oxydation sous air à 132 ° pendant 10x10 min. []*

A 1627°C, pour un échantillon soumis à 10 cycles de 10 minutes, on observe une couche de verre en surface. La couche d'oxyde est d'environ 150 µm. A partir de la surface, on rencontre successivement : une couche de SiO₂ amorphe (~ 50 µm), une couche de ZrO₂ (poreux) + SiO₂ (dans les pores) (~ 100 µm), une couche de ZrB₂ dépourvue de SiC (~ 100 µm) puis le matériau brut ZrB₂-SiC (cf. Figure 1.6.9). La couche dépourvue de SiC correspond à l'activation active de SiC en SiO(g), celui-ci étant sans doute réoxydé en SiO₂(l) aux abords de la surface de l'échantillon. La cinétique d'oxydation est encore quasi-parabolique.

A 1927°C, pour un échantillon soumis à 10 cycles de 10 minutes, l'échantillon est quasiment entièrement consumé. La couche d'oxyde en surface fait plusieurs millimètres. Cette couche est composée de larges grains de ZrO₂ au sein d'une phase vitreuse riche en silice. Aucune zone de ZrB₂ dépourvue de SiC n'est observée. Sont également observés des fissures, des nodules et du décollement.

Des travaux effectués par Gao *et al.* montrent que la transition observée précédemment entre 1627°C et 1927°C se situe plutôt vers la première température. En effet, ceux-ci ont mesuré la variation de masse d'un échantillon au cours du temps lors d'un essai isotherme sous air à 1700°C [27]. Cette variation, visible en Figure 1.6.11, est linéaire au cours du temps, et la variation de masse par unité de surface est de -0,908 mg/(cm².min). Cette cinétique linéaire signifie que la couche de SiO₂ en surface s'évapore trop vite à cette température, et ne peut former une barrière efficace en ralentissant la diffusion d'oxygène

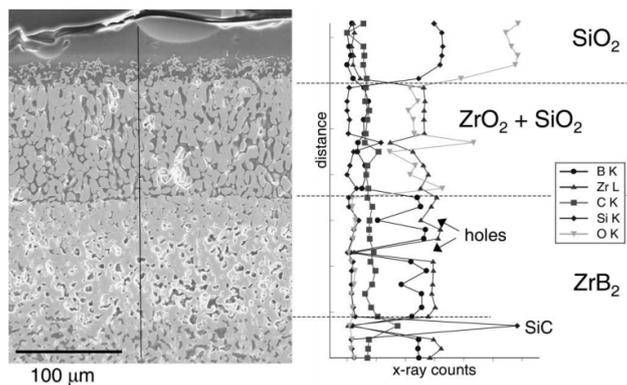


FIGURE 1.6.9 – Micrographie ME et analyse XE S d'un échantillon Zr_2-Si après oxydation sous air à 162° pendant 10×10 min. []

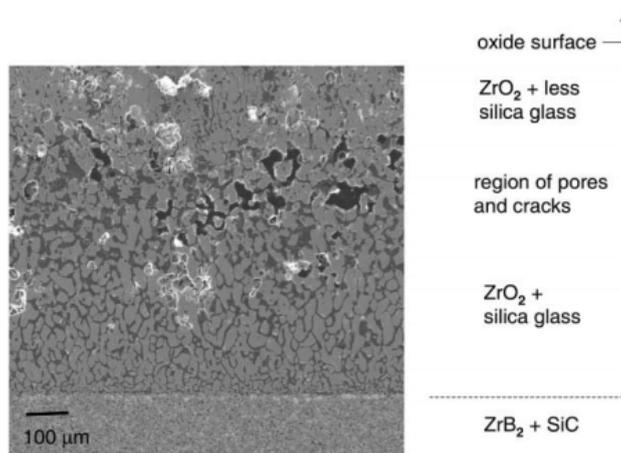


FIGURE 1.6.10 – Micrographie ME et analyse XE S d'un échantillon Zr_2-Si après oxydation sous air à 192° pendant 10×10 min. []

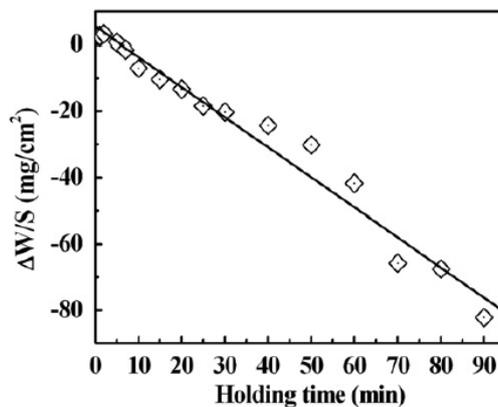


FIGURE 1.6.11 – Variation de masse par unité de surface d'un échantillon Zr_2-20 vol% Si au cours du temps à 1000° [2]

1.6.2 Oxydation des matériaux HfB₂-SiC

Évolution de la microstructure des échantillons HfB₂-SiC en fonction de la température d'oxydation sous air

Carney *et al.* ont étudié le comportement à l'oxydation d'échantillons HfB₂-20vol% SiC frittés par SPS sous air stagnant pendant 1 heure pour des températures allant de 1400 à 2000°C. Cette étude nous permet d'appréhender les différentes caractéristiques microstructurales de ces matériaux en fonction de la température d'oxydation. Pour des températures inférieures à 700°C, aucune oxydation n'est remarquée. On s'intéresse donc aux températures supérieures. Globalement, le comportement est similaire à ZrB₂-SiC, si ce n'est que la gamme de température est un peu décalée.

- **700-1100°C** Seul HfB₂ est oxydé. Il se forme une couche protectrice B₂O₃ et la température est trop faible pour que cette couche s'évapore complètement et reste donc protectrice dans cette gamme de température.

- **1100-1800°C** On sait que SiC commence à s'oxyder passivement (et donc forme du SiO₂(l)) à partir de 1100-1200°C. Les microstructures des échantillons HfB₂-SiC oxydés dans cette gamme de température sont donc naturellement caractérisées par la présence en surface d'une couche vitreuse SiO₂ (couche I dans la Figure 1.6.12), celle-ci ayant un caractère protecteur. La taille de cette couche est de l'ordre de la dizaine de μm .

En dessous de cette couche vitreuse, les échantillons présentent une couche oxydée HfO₂ dont l'épaisseur augmente avec la température d'oxydation. En analysant plus avant cette couche oxydée, de légères différences apparaissent selon la température : en-deçà de 1500°C, la couche HfO₂ ne contient pas ou peu de SiO₂, mais plutôt des inclusions contenant les éléments Si-O-C (couche III dans la Figure 1.6.12) qui pourraient provenir du SiC partiellement oxydé. En revanche, au-delà de cette température, la couche HfO₂ est infiltrée par du SiO₂ (couche II dans la Figure 1.6.12) sur une dizaine de μm .

Dans cette gamme de température, les échantillons ne présentent pas de zones HfB₂ dépourvues de SiC.

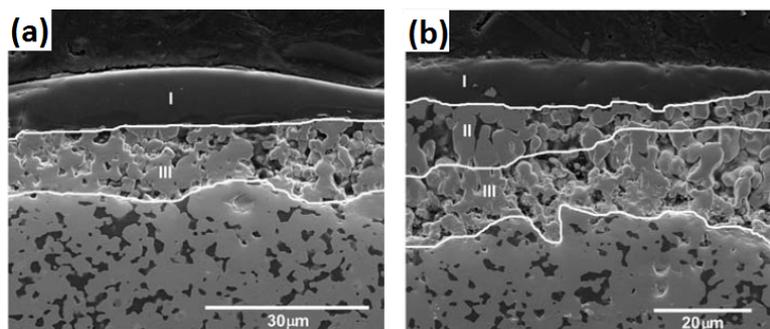


FIGURE 1.6.12 – Micrographies ME d'échantillons Hf₂-Si oxydés pendant 1 heure sous air statique à (a) 1500° et (b) 1700°. La description des couches se trouve dans le texte. []

Carney *et al.* ont étudié l'oxydation d'échantillons HfB₂-20 vol% SiC à 1750°C sous air pendant 90 s, le chauffage se faisant par résistance électrique directe [12]. La micrographie MEB de l'échantillon, visible en Figure 1.6.13, montre la présence d'une couche vitreuse riche en SiO₂, surnageant et infiltrant une couche HfO₂. La couche oxydée est adhérente au matériau sain sous-jacent, même si l'on observe nettement une ligne de démarcation.

- **1800-2000°C** A partir de 1800°C, le premier phénomène que l'on constate est un épaississement important de la couche multi-oxydes avec la température. Alors qu'avant 1700°C, l'épaisseur de cette

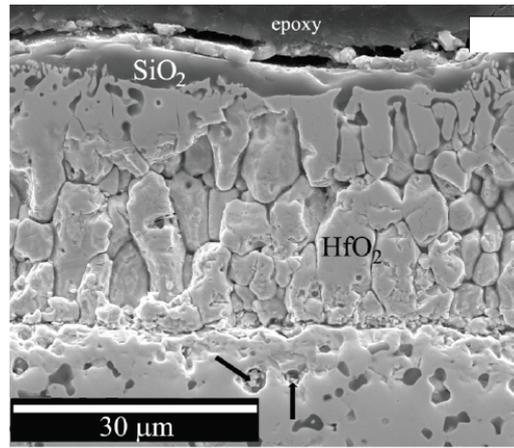


FIGURE 1.6.13 – Micrographie ME de l'échantillon Hf_2-Si , oxydé à 1500° pendant 90 s sous air ambiant. [12]

couche était stable (environ $30-40 \mu m$), celle-ci passe à $80 \mu m$ à $1800^\circ C$, $230 \mu m$ à $1900^\circ C$ puis plus de $500 \mu m$ à $2000^\circ C$ (cf. Figure 1.6.14). Cette couche d'oxyde est constituée de trois sous-couches principales : une surfacique SiO_2 , en-dessous une couche majoritairement HfO_2 , et encore en-dessous une couche majoritairement HfB_2 contenant, à la place du SiC , du SiO_2 vitreux (couche IVa, cf. Figure 1.6.14) ou des inclusions Si-O-C (couche IVb, cf. Figure 1.6.14), ou les deux (couche IV, cf. Figure 1.6.14).

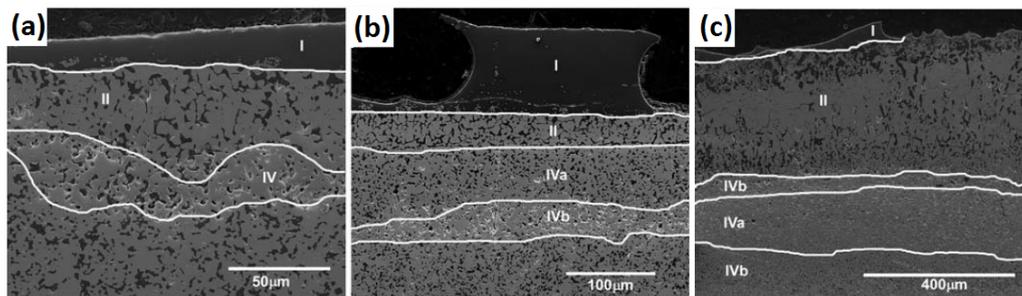


FIGURE 1.6.14 – Micrographies ME d'échantillons Hf_2-Si oxydés pendant 1 heure sous air statique à (a) 1000° , (b) 1900° et (c) 2000° . La description des couches se trouve dans le texte. []

Si l'épaisseur de la couche vitreuse SiO_2 double à $1800^\circ C$ par rapport à $1700^\circ C$, elle recouvre néanmoins l'échantillon. A $1900^\circ C$, la couche SiO_2 surfacique atteint une grandeur spectaculaire ($90 \mu m$) mais elle est irrégulière et parsemée de bulles. A $2000^\circ C$, la couche vitreuse SiO_2 est non seulement beaucoup moins épaisse, mais également irrégulièrement répartie.

L'analyse des gains de masse (Figure 1.6.15) permet de mieux comprendre le comportement à l'oxydation de la couche SiO_2 . Les auteurs ont en effet mesuré la variation de masse, mais ils ont découplé le gain de masse spécifique à l'échantillon, et celui spécifique au creuset. Or le creuset en zirconite seul ne change pas de masse lorsqu'il est chauffé, le gain de masse du creuset est donc attribué à la phase vitreuse qui flue sur le creuset.

L'analyse des courbes en Figure 1.6.15 montre que le gain de masse durant l'oxydation augmente drastiquement vers $1900^\circ C$, et que cette augmentation de masse est corrélée avec une fraction grandissante de la part du creuset, et donc de la phase vitreuse SiO_2 , dans le gain de masse. Le point de fusion de SiO_2 étant de $1723^\circ C$, ceci explique que la phase vitreuse ait tendance à fluer sur le creuset à partir de $1800^\circ C$.

Ainsi, en-dessous de $1800^\circ C$, la microstructure de la couche d'oxyde consiste en plusieurs couches bien définies, parmi lesquelles une couche SiO_2 surfacique avec peu de pénétration au sein de la couche HfO_2 sous-jacente. A partir de $1800^\circ C$, la pénétration du SiO_2 dans la couche HfO_2 poreuse

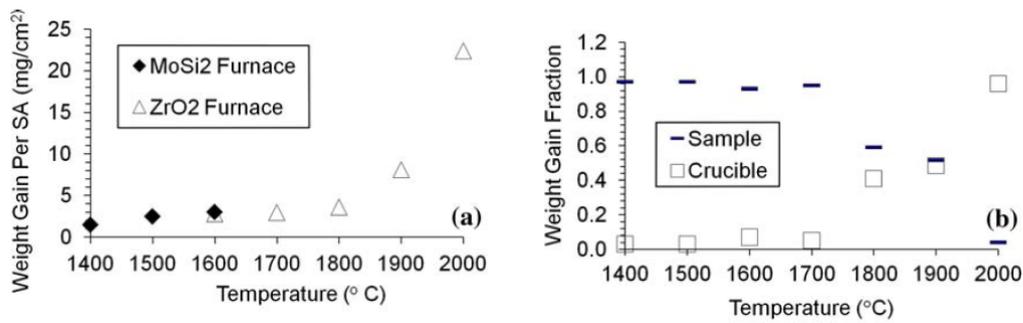


FIGURE 1.6.15 – (a) Gain de masse par unité de surface en fonction de la température. Est également indiqué le type de four utilisé. (b) Fraction du gain de masse totale attribuable au creuset et à l'échantillon. []

est bien plus importante (cf. évolution de la couche II en Figure 1.6.14). L'augmentation de la température a également pour effet de changer la morphologie de la couche HfO_2 . Celle-ci passe en effet d'équiaxe avant 1800°C à une microstructure de plus en plus colonnaire, voire clairement colonnaire à 2000°C. En outre c'est également à partir de 1800°C que l'on commence à observer une couche HfB_2 dépourvue de SiC (même si dans ce cas, il s'agirait plutôt de SiC partiellement oxydé).

On peut corréliser cette étude avec celle effectuée par Carney *et al.*, dans laquelle un échantillon $\text{HfB}_2\text{-20 vol\% SiC}$ est oxydé à 1950°C pendant 90 s sous air. La microstructure de la couche d'oxyde présente des similarités avec celle de l'échantillon oxydé à 2000°C vue précédemment. Sur la micrographie MEB visible en Figure 1.6.16, on constate la rémanence d'une couche vitreuse riche en silice en surface, celle-ci se trouvant au-dessus d'une couche HfO_2 dont la microstructure semble, en extrême surface, dictée par le fluage de la phase vitreuse, se traduisant par un aspect plus colonnaire. En revanche, on n'observe pas de couche HfB_2 dépourvue de SiC, ceci étant sans doute imputable à la faible durée du test d'oxydation (90 s contre une heure précédemment).

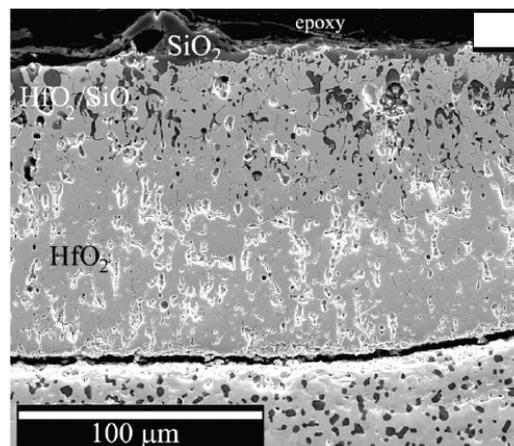


FIGURE 1.6.16 – Micrographie ME de l'échantillon $\text{Hf}_2\text{-Si}$, oxydé à 1950° pendant 90 s sous air ambiant. [12]

Changement de morphologie de la couche HfO_2

Deux phénomènes peuvent *a priori* être à l'origine de la transition équiaxiale → colonnaire observée au niveau de la couche HfO_2 : la transition cristallographique monoclinique → tétragonal des grains HfO_2 , ou la convection verticale de la phase vitreuse borosilicate lors de sa remontée vers la surface.

Ushakov *et al.* [28] ont observé l'apparition en DRX des pics correspondants à HfO_2 tétragonal vers 1700°C . Ceux-ci sont observés à plus haute température également. Cette transition monoclinique \rightarrow tétragonal résulte en une diminution du volume de 3,5%. Cette transformation $m \rightarrow t$ pourrait être liée à la transformation HfO_2 équiaxial \rightarrow colonnaire. En effet, cette réduction de volume créant de la porosité supplémentaire, cela permettrait une plus grande pénétration de SiO_2 et ferait apparaître les grains plus allongés. Dans les diborures métalliques purs, cette transformation monoclinique \rightarrow tétragonal favorise l'oxydation vers 1700°C environ. Cependant, la présence de SiO_2 semble retarder cet effet puisque le gain massique total est inférieur à 3% à 1800°C et double jusqu'à 6% à 1900°C .

Néanmoins, le changement de morphologie pourrait également être causé par le flux de verre borosilicate, ayant dissout une certaine quantité de HfO_2 . Des études concernant $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ discutent de la convection d'un liquide $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ conduit vers la surface par le changement de volume induit par l'oxydation (ZrO_2 étant moins dense que ZrB_2). Dans ce cas, ZrO_2 précipite ensuite au niveau de la surface de l'échantillon car B_2O_3 s'évapore préférentiellement par rapport à SiO_2 , or la solubilité de la phase oxyde métallique MeO_2 ($\text{Me} = \text{Hf}$ ou Zr) est plus forte dans un verre borosilicate que dans un verre silicate pur. Les diagrammes de phase $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ montrent qu'environ 2 mol% de MeO_2 peut se dissoudre dans SiO_2 au point eutectique (1687°C pour ZrO_2 et 1450°C pour HfO_2). La quantité de MeO_2 pouvant être dissoute dans SiO_2 augmente avec la température. Ainsi, à 2000°C , 40 mol% de HfO_2 ou 11 mol% de ZrO_2 peuvent être dissout dans SiO_2 avant de précipiter sous forme tétragonale. Lors du refroidissement, l'excès de HfO_2 précipite au sein de la phase vitreuse SiO_2 . Le flux du liquide $\text{MeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ est censé provoquer la formation d'une couche MeO_2 colonnaire et des petites particules d'oxyde MeO_2 équiaxiales dans ou près de la couche vitreuse riche en SiO_2 .

A 1400 et 1500°C , les auteurs n'observent que très peu de grains HfO_2 dans la couche SiO_2 . A 1600°C , des grains de $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ sont déjà plus fréquents. A 1900 et 2000°C , ces grains sont présents dans toute la couche SiO_2 . Zhang *et al.* [25] ont étudié l'oxydation d'échantillons $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ pendant une heure entre 1600 et 1900°C . Les couches observées sont similaires à celles observées ici : à 1600°C , une couche SiO_2 couvre une couche ZrO_2 dont les pores sont emplis par SiO_2 , et la croissance orientée de ZrO_2 est observée à partir de 1800°C . Or comme l'on sait que la transition monoclinique \rightarrow tétragonal de ZrO_2 se fait entre 1000 et 1150°C , la transition de structure équiaxiale \rightarrow colonnaire n'est pas attendue à $1700\text{-}1800^\circ\text{C}$, alors que c'est ce qui est observé.

En conséquence, la croissance colonnaire pour $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ et $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ doit certainement provenir de l'interaction de MeO_2 avec le verre borosilicate en convection.

Cinétique d'oxydation de composites $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ entre 1000 et 1500°C

Monteverde a étudié la stabilité à l'air de composites $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (19.5 vol% SiC) [6]. Les échantillons sont frittés par pressage à chaud (0,5 mbar, 50 MPa, 1900°C pendant 40 minutes) et 3 vol% d' HfN est rajouté afin d'obtenir un meilleur frittage. En Figure 1.6.17, on observe les variations de masse de l'échantillon soumis à une rampe de température ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) sous ATG. On constate en premier lieu que le gain de masse commence vers 700°C , correspondant à l'oxydation d' HfB_2 en HfO_2 et B_2O_3 .

On observe une diminution du gain de masse entre $T_{\text{max}} = 1140^\circ\text{C}$ et $T_{\text{min}} = 1300^\circ\text{C}$. A partir de 1140°C , l'évaporation de B_2O_3 est dominante par rapport à la formation de B_2O_3 et d' HfO_2 , et le gain de masse total de l'échantillon diminue. Vers 1300°C , on a l'activation de l'oxydation passive du SiC, formant ainsi du SiO_2 , expliquant la remontée du gain de masse. En outre, la formation de silice permet la formation d'un verre borosilicate en surface, ce qui permet de limiter l'évaporation de B_2O_3 , celui-ci étant alors intégré dans le réseau vitreux plus visqueux.

L'auteur a également soumis un échantillon $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ à un test isotherme (1450°C) pendant 20 h sous ATG. Ceci est visible en Figure 1.6.18. Il a constaté que la cinétique d'oxydation suivait

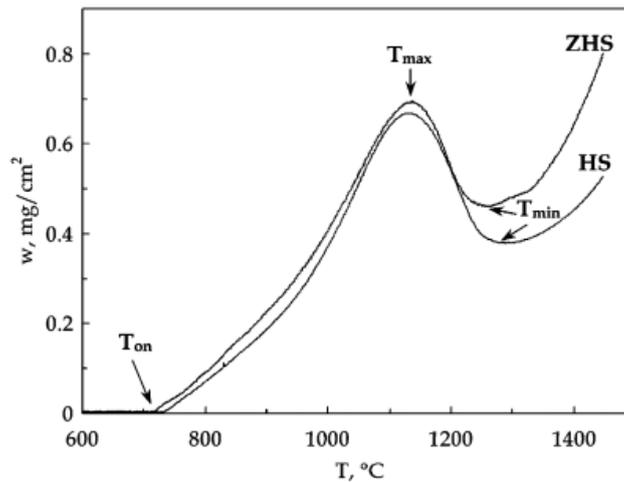


FIGURE 1.6.1 – Variation de masse (!) vs. température (°) pour les échantillons $\text{Hf}_2\text{-Si}$ (HS) et $\text{Zr}_2\text{-Hf}_2\text{-Si}$ (ZHS, 42/3 /20 vol%). La rampe de température est 2° /min. [6]

une loi paralinéaire ($R^2 > 99.9$) de type $\omega = K_{\text{PAR}}\sqrt{t} + K_{\text{LIN}}t$ avec $K_{\text{PAR}} = 0.2 \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ et $K_{\text{LIN}} = 0.0338 \text{ mg}.\text{cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Il est donc bien mis en évidence qu'à 1450°C, l'échantillon $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ développe une couche temporairement protectrice vis-à-vis de l'oxydation.

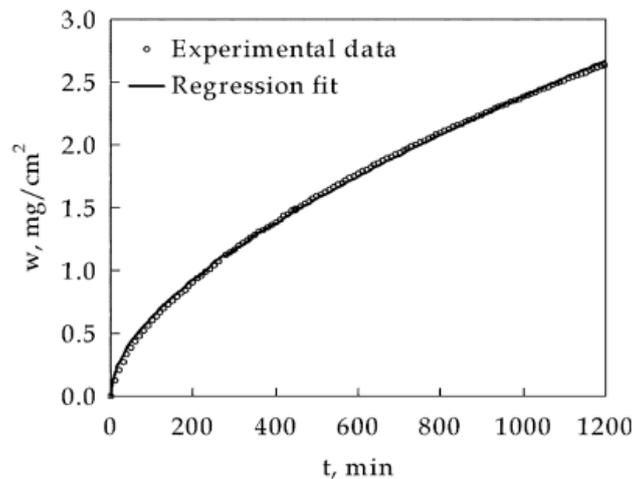


FIGURE 1.6.1 – Variation de masse (!) vs. temps (min) d'un échantillon HS. La température est fixée à 1450° [6]

Dans un second temps [29], le même auteur complète cette étude cinétique en effectuant des oxydations isothermes d'un matériau très similaire. Les échantillons sont composés de $\text{HfB}_2 + 19 \text{ vol\% SiC} + 5,8\% \text{ Si}_3\text{N}_4$ (aide au frittage). Le frittage est effectué par pressage à chaud (30 MPa, 1850°C pendant 20 minutes). Afin de déterminer les températures d'intérêt pour les expériences d'oxydation isotherme, un chauffage sous ATG à 2°C/min est effectué, et les résultats illustrés en Figure 1.6.19.

Cette courbe ATG est très similaire à celle visible en Figure 1.6.18. A partir de cette courbe, quatre températures d'intérêt ont été sélectionnées pour les tests isothermes : 1170°C, 1250°C, 1350°C et 1500°C. Les tests durent une heure et il faut environ 10 minutes pour atteindre la température visée. L'intérêt de ces températures finalement assez proches est de pouvoir étudier plus en finesse la prédominance de tel ou tel mécanisme d'oxydation. Pour chaque test, on fait l'hypothèse que la cinétique est parabolique (suivant l'équation $W^2 = K_P t$, avec W la variation de masse, K_P la constante parabolique apparente et t le temps d'exposition). Les résultats sont compilés dans le Tableau 1.6.1.

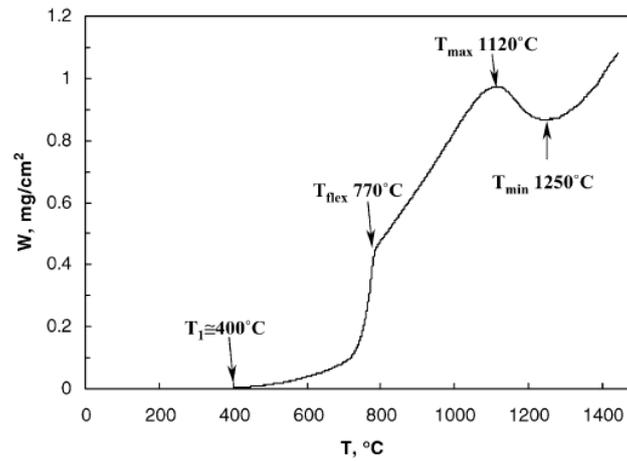


FIGURE 1.6.19 – Variation de masse (W) vs. température (T) durant le test non isotherme jusqu'à 1450° d'un échantillon HS sous flux d'air (50 mL/min). [29]

	1170 C	1250 C	1350 C	1500 C
W (mg/cm ²)	0,45 ± 0,03	0,50 ± 0,03	0,65 ± 0,03	1,60 ± 0,05
K_P (mg ² /cm ⁴ /h)	0,2	0,25	0,42	2,56
de (m)	aucun	aucun	-8	20

Tableau 1.6.1 – Résultats des tests isothermes. $W^2 = K_P t$, avec W la variation de masse, K_P la constante parabolique. de représente la variation d'épaisseur de l'échantillon. [29]

Concernant les tests isothermes à 1170°C et 1250°C, on n'observe pas de variation d'épaisseur de l'échantillon, mais on observe un gain de masse assez faible. Les microstructures post-traitement montrent la présence de produits d'oxydation en surface, mais pas de couche vitreuse homogène. Ainsi, l'échantillon traité à 1170°C montre en surface des îlots vitreux enrichis en silice ainsi que des petits cristaux d'hafnie (HfO₂). Néanmoins, la détection d'atomes se faisant par EDX, il faut garder à l'esprit que la faible quantité de bore peut s'expliquer soit par une réelle prédominance de la silice dans la phase vitreuse, mais aussi par une très faible détection par l'instrument (cf. Figure 1.6.20, a)). Autrement dit, la couche surfacique est *a priori* faiblement protectrice, mais à cette température l'oxydation est assez faiblement activée. A 1250°C, la couverture de la surface par la phase vitreuse est plus régulière, mais l'on observe ici et là quelques traces de bulles éclatées (cf. Figure 1.6.20, b)). Ceci corrobore les résultats du traitement non isotherme visible en Figure 1.6.20, dans lesquels on observe une diminution du gain de masse à cause de l'échappement des produits gazeux issus de l'oxydation.

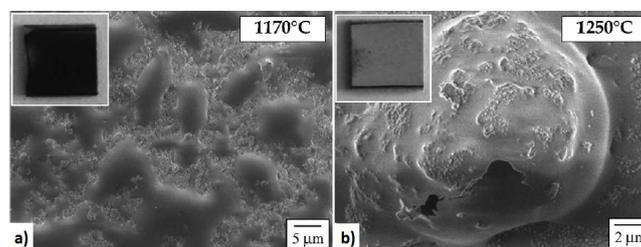


FIGURE 1.6.20 – Micrographies ME des échantillons traités pendant 1 h à (a) 1170° et (b) 1250°. En insert sont présentés des photographies des échantillons après traitement. [29]

A 1350°C, une phase vitreuse est présente sur l'échantillon, le gain de masse global est plus grand que pour les températures inférieures, mais malgré cela on observe une diminution de l'épaisseur de l'échantillon après le traitement isotherme. Ceci s'explique par la faible protection qu'apporte la phase vitreuse vis-à-vis de l'oxydation. Ainsi, la formation de SiO₂(l) ne suffit pas à former une couche

externe d'épaisseur suffisante pour assurer une protection efficace, et on observe alors de la perte de matière en surface. On peut noter que Hinze *et al.* [30] avait trouvé un résultat similaire en observant une forte augmentation de la constante parabolique d'oxydation d'un échantillon $\text{HfB}_2\text{-20 vol\% SiC}$ oxydé vers 1300°C sous atmosphère purement O_2 (33,3 kPa). Autrement dit, la consommation d'oxygène lors du test à 1300°C était supérieure à celle des tests à 1350 et 1200°C. Les différents auteurs ont donc très certainement observé le même phénomène, la différence de 50°C pouvant s'expliquer par les légères différences de composition et de frittage de l'échantillon HS.

En fait, il semble que ce soit pour des températures supérieures à 1400°C environ que le SiC commence à jouer un rôle significatif vis-à-vis de l'oxydation. Ainsi, les résultats du traitement isotherme à 1500°C montrent à la fois une prise de masse plus importante mais également une augmentation de l'épaisseur de l'échantillon. Ces indices montrent qu'à cette température, l'échantillon développe en surface une couche épaisse et protectrice. Ceci est corroboré par les analyses microstructurales. En effet, l'échantillon a développé après traitement une couche constituée de cristaux d' HfO_2 flottants dans une couche vitreuse. Est également observée une bulle qui occupe la majeure partie de la surface visible en Figure 1.6.21, signe que la couche vitreuse représente une barrière vis-à-vis de la diffusion des gaz. Après avoir retiré la bulle, les auteurs ont observé, via la diffraction par rayons X (DRX), du HfO_2 monoclinique en dessous.

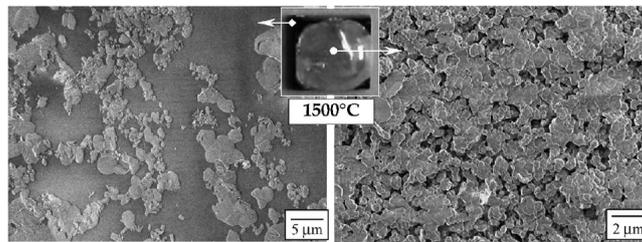


FIGURE 1.6.21 – Micrographies ME d'un échantillon traité pendant 1 h à 1500°. En insert est présenté une photographie de l'échantillon après traitement. [29]

Les auteurs ont également procédé à un test isotherme (1450°C) d'une durée de 20 heures sur un échantillon $\text{HfB}_2\text{-SiC}$. Sur cette durée, ils ont observé deux cinétiques différentes. Les 10 premières heures d'oxydation sont caractérisées par une loi para-linéaire, i.e. à la fois parabolique et linéaire. Les 10 heures suivantes peuvent être décrites par une loi simplement linéaire (régime non protecteur). Ceci est visible en Figure 1.6.22a. En Figure 1.6.22b sont compilés les différents résultats pour différentes températures pendant 1h, à titre de comparaison.

Ainsi, à 1450°C, on observe sur la base du gain de masse une résistance à l'oxydation plus grande qu'aux autres températures. En effet, à cette température, il se forme une quantité suffisante de silice pour se lier au B_2O_3 disponible, former un verre borosilicate en surface qui s'étale sur et entre les grains d'hafnie en surface, formant ainsi une couche épaisse plus protectrice que la seule hafnie. Néanmoins, sur le test isotherme de 20 heures, on constate une rupture de la courbe paralinéaire qui devient une courbe linéaire, synonyme de comportement non protecteur. On peut supposer que des ruptures de la couche externe d'oxyde apparaissent au bout d'une certaine durée d'oxydation, ce que corroborerait les traces d'éclatement de bulles en surface, ce qui laisserait certaines portions de l'échantillon sans protection efficace. Ainsi, après 10 heures d'oxydation, l'étape limitante serait les réactions chimiques ayant lieu à l'interface diborure/oxyde, et non la diffusion de l'oxygène.

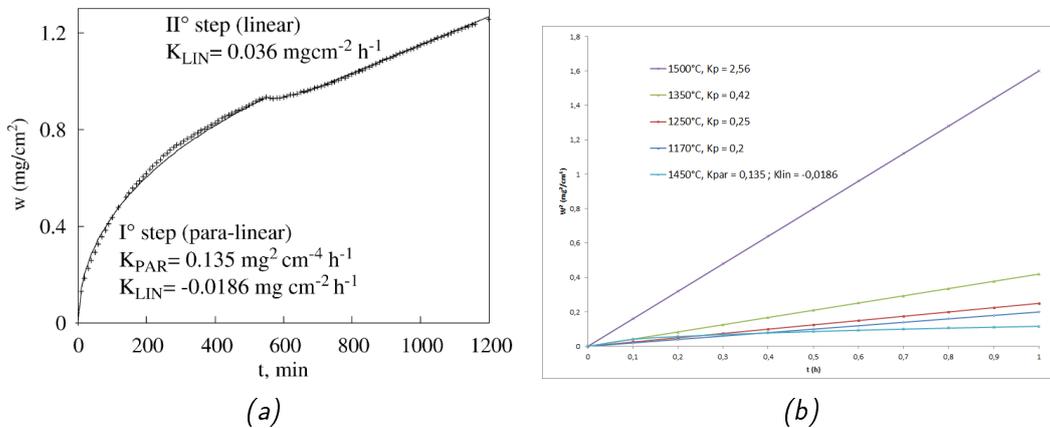


FIGURE 1.6.22 – (a) Gain de masse (W) vs durée d'exposition (t) pendant 20 h à 1450°. Pour l'étape I° (~ 10 h), les paramètres du modèle paralinéaire sont montrés, en accord avec l'équation $W = K_{PAR}\sqrt{t} + K_{LIN}t$. Pour la durée restante, l'étape II° est fittée par une équation purement linéaire. (b) Représentation graphique du carré du gain de masse (W^2) vs. la durée d'exposition (t) pour les différents isothermes. L'échantillon à 1450° suit une loi paralinéaire $W = K_{PAR}\sqrt{t} + K_{LIN}t$, les autres suivent une loi parabolique $W^2 = K_P t$. [29]

1.7 Résumé des comportements d'oxydation sous air en fonction de la température

D'après cette synthèse, le tableau 1.7.1 résume les différents comportements vis-à-vis de l'oxydation en fonction de la température.

Température	Couche d'oxyde	Comportement à l'oxydation
<600 C	Oxyde natif	Presque aucun gain en masse et aucune croissance d'oxyde
600-1100 C	ZrO ₂ ou HfO ₂ + B ₂ O ₃ . SiC non oxydé.	Cinétique parabolique grâce à la présence d'une couche vitreuse dense (B ₂ O ₃)
1100-1300 C	couche externe verre borosilicate puis couche de ZrO ₂ ou HfO ₂ +SiO ₂ .	Évaporation de B ₂ O ₃ et oxydation de SiC. Cinétique paralinéaire : évaporation de B ₂ O ₃ et protection grâce au verre borosilicate.
1300-1600 C	Couche externe verre borosilicate puis couche de ZrO ₂ ou HfO ₂ +SiO ₂ .	Évaporation de B ₂ O ₃ , transport de ZrO ₂ et oxydation de SiC.
>1600 C	Couche partiellement oxydée. Fortes pressions de gaz à l'interface oxyde/ZrB ₂ ou HfB ₂ et évaporation de la couche d'oxyde.	Zone dépourvue de SiC dans certains cas. Bulles au sein de la couche d'oxyde, sans doute CO. Évaporation de SiO ₂ . La couche de ZrO ₂ peut être protectrice ou non.

Tableau 1. .1 – Résumé des comportements d'oxydation des matériaux ZS et HS en fonction de la température d'oxydation. [1]

1.8 Mécanismes de stabilité de la couche multi-oxyde

La complémentarité entre ZrB₂ ou HfB₂ et SiC est expliquée dans cette section. On a vu précédemment que les oxydes vitreux formés avaient des températures de stabilité différentes, et que SiO₂ prenait le "relais" de B₂O₃ en tant que barrière protectrice. Nous allons voir maintenant en quoi la complémentarité de ces deux composants est à la fois thermochimique et mécanique, en nous basant principalement sur les travaux de Li *et al.* [31].

Les diborures réfractaires additionnés de carbure de silicium forment une couche multioxydes unique composée de deux phases oxydes condensées (solide et liquide), et montrent une résistance à l'oxydation accrue par rapport aux diborures ou SiC monolithiques. L'idée des auteurs est que la phase riche en silice peut retourner vers la surface afin d'éliminer la région riche en gaz SiO, tout en étant maintenue sur le squelette de zircone via des forces capillaires, afin de former une architecture de type « piliers solides, plafond liquide » (solid pillars, liquid roof) qui conserve sa nature de barrière à l'oxydation.

Si la supériorité de ZrB₂+ SiC sur le simple ZrB₂ (en termes de résistance à l'oxydation) est bien comprise, celle de ZrB₂+ SiC sur le simple SiC l'est un peu moins. En effet, la phase cristalline ZrO₂ formée est souvent très poreuse, même si lors de tests arc-jet au-delà de 1800°C, il semblerait que ZrO₂ puisse se densifier et former une couche plus compacte, devenant ainsi également protectrice. Néanmoins, quand ZrO₂ est poreux, sa fonction protectrice est inexistante. En effet, la diffusion en phase gazeuse à travers les pores et les fissures, même sous le régime de Knudsen, est bien plus rapide qu'à travers une phase condensée. Dans ce cas, ce sont les propriétés de la phase riche en silice qui détermineront les capacités protectrices de la couche, car elle va emplir les pores

et fissures présents dans la zone ZrO_2 et former une couche surfacique protectrice (le plafond liquide).

Les auteurs suggèrent donc une explication pour la supériorité de $ZrB_2 + SiC$ sur SiC , basée sur le fait qu'une couche d'oxyde en phase condensée protectrice doit être stable thermochimiquement et mécaniquement, et ce même quand le diagramme de volatilité prévoit de hautes pressions de vapeur ($> 1 \text{ atm}$) dans certaines parties de la couche. D'après les auteurs, le problème de haute volatilité des gaz peut être évité simplement par le fait que la phase liquide, d'une façon ou d'une autre, se retire vers la surface tout en se maintenant au squelette de zircone via les forces capillaires. Le ZrO_2 agit donc comme un substrat condensateur et un support mécanique au liquide borosilicaté. Ce mécanisme n'est pas disponible lors de l'oxydation de SiC monolithique, où $SiO_2(l)$ est mécaniquement instable lorsqu'il est soumis à la coalescence de bulles de gaz, à la décohésion ou au délaminage au-delà de la température d'ébullition de SiO .

Lorsqu'il est en contact avec la couche $SiO_2(l)$, la pression de vapeur d'équilibre en SiO augmente car la pression partielle en oxygène diminue. Le diagramme de volatilité du système $ZrB_2 + SiC$ indique que quand $T > T_{éb} = 1775^\circ C$, le pic de pression de vapeur à l'équilibre de SiO au sein de la couche peut dépasser 1 atm , ce qui induirait donc un passage à l'ébullition (Ces bulles de gaz peuvent nucléer et grandir au sein du liquide). Dans le cas du SiC monolithique, ce phénomène perturbe très violemment la couche de $SiO_2(l)$. En revanche, les couches d'oxyde des systèmes $ZrB_2 + SiC$ et $HfB_2 + SiC$ semblent bien mieux tolérer une telle transition lors de l'ébullition. C'est précisément dans ce régime de température ($T > T_{éb}$) que ces systèmes démontrent une meilleure résistance à l'oxydation que le SiC monolithique.

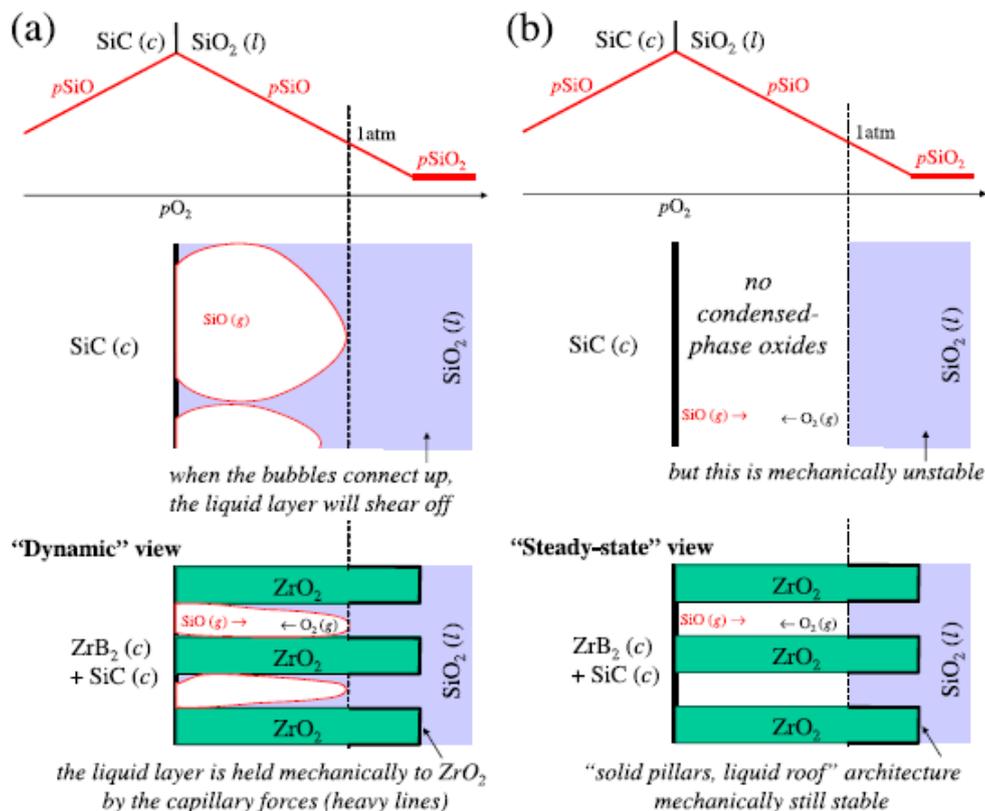


FIGURE 1. .1 – Les explications dynamique (a) et stationnaire (b) de la meilleure résistance à l'oxydation de $Zr_2 + Si$ sur le Si monolithique au-delà de la température d'ébullition de SiO .

Afin d'expliciter la thèse des auteurs, prenons pour exemple le chauffage d'un échantillon $ZrB_2 + SiC$ sous air ($P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$). Tant que $T \ll T_{éb}$, un film protecteur de $SiO_2(l)$ se forme tout en remplissant les pores, sans laisser de vide à l'interface matériau/oxyde. A $T < T_{éb}$, même si la branche

P_{SiO} du diagramme de volatilité au contact de $SiO_2(l)$ a une définition thermodynamique formelle, ce n'est pas physiquement réalisable car toute bulle de gaz SiO serait annihilée par la tension de surface ou la pression hydrostatique (postulée à 1 atm au sein de la couche $SiO_2(l)$). Quand $T > T_{éb}$, une transition nette apparaît au sein de $SiO_2(l)$. Des bulles de gaz SiO peuvent nucléer à la base, avec $p_{SiO} - 1atm > 0$ travaillant contre la tension de surface. Une vue dynamique est visible sur la figure 1.8.1.

Il est donc probable que le squelette $ZrO_2(c)$ régule la dynamique des bulles de gaz. Contrairement à la croissance de bulles de gaz sans contraintes au sein d'un liquide, cette croissance au sein d'un semi-solide poreux se fait sous contraintes le long des pores sous formes de bulles très allongées. (une différence de pression de l'ordre de quelques atm peut déplacer un liquide, mais ne suffit pas à déplacer un solide). La réaction : $2 SiO_2(l) \rightarrow 2SiO(g) + O_2$ peut donc se réaliser à un bout de la bulle allongée. Ainsi, les différents gaz BO , B_2O_3 , CO , $SiO...$ peuvent diffuser le long de cette bulle, et O_2 peut diffuser en sens inverse. Quand la pression partielle en O_2 est suffisante, SiO peut se réoxyder en $SiO_2(l)$. Ceci est équivalent à un transfert de $SiO_2(l)$ d'un bout de la bulle à l'autre. En outre, les pores sont en réalité tortueux, ce qui augmente les opportunités, pour $SiO(g)$, de réaction avec O_2 . Le support mécanique offert par le squelette $ZrO_2(c)$ est donc indéniable. De plus, celui-ci peut permettre au matériau de garder son intégrité en cas d'éclatement de bulles, car $SiO_2(l)$ adhère fortement au ZrO_2 très poreux et ce sur une grande surface de contact.

Les auteurs proposent également une explication « stationnaire ». Les diagrammes de volatilité représentent des équilibres chimiques en faisant le postulat que certaines espèces gazeuses sont en contact avec des phases condensées solide ou liquide. La distinction est ici importante car un liquide peut se retirer ou revenir, alors qu'un solide est immobile. Si une phase condensée se retire, alors une pression de vapeur initialement grande (en ayant fait l'hypothèse que la phase condensée était au contact) perd son sens. Une règle peut ainsi être établie : Les phases liquides se retirent de la région où une ou des espèces volatiles, avec lesquelles elles sont en contact, vont avoir de fortes pressions de vapeur (approchant la pression hydrostatique au sein du liquide), vers des régions de plus faibles pressions de vapeur d'après les diagrammes de volatilité. Après le retrait, la pression de vapeur réelle des espèces volatiles devient automatiquement plus faible que ce que le diagramme de volatilité aurait prédit pour la région évacuée.

La règle ci-dessus provient de la thermochimie. Si on l'applique pour un SiC monolithique au-dessus de $T_{éb}$, nous constatons que l'état stationnaire adéquat d'un point de vue thermochimique consiste en un retrait de $SiO_2(l)$ vers une région à faible P_{SiO} et fort P_{O_2} et de laisser la diffusion en phase gaz se dérouler au sein du trou ainsi créé, dans laquelle aucune phase condensée ne se trouve, diminuant ainsi la volatilité des gaz. Néanmoins, même si ce scénario est raisonnable d'un point de vue thermochimique, il est très instable mécaniquement. La couche d'oxyde va facilement se délaminer ou s'écailler. Aucun scénario, au-delà de $T_{éb}$, n'est satisfaisant sur les plans thermochimique et mécanique.

En revanche, l'oxydation d'un système ZrB_2+SiC produit deux phases condensées. $ZrO_2(c)$ a une très faible volatilité et est sous forme solide. Il ne peut donc pas se retirer et sera ainsi le garant de l'intégrité mécanique. La phase liquide borosilicatée peut, quant à elle, se retirer de la zone à forte pression de vapeur P_{SiO} , diminuant de fait cette même pression de vapeur. Cette architecture formée par les phases solide et liquide, avec une bulle allongée permettant la diffusion et les réactions gaz-solide, permet une stabilité thermochimique et mécanique. La condition est que les pores de ZrO_2 soient assez longs pour que même après le retrait de $SiO_2(l)$, la phase liquide adhère au solide grâce aux forces de capillarité, formant la structure « piliers solides, plafond liquide ». Ainsi, l'oxydation des particules de SiC , quand $T > T_{éb}$, s'effectue via la réaction : $SiC(c) + O_2(g) \rightarrow SiO(g) + CO(g)$, une réaction hétérogène gaz-solide sans passer par la phase liquide, ce qui engendrera la formation d'une zone dépourvue de SiC au sein du matériau substrat. De l'autre côté de la bulle

allongée de gaz, on observe la réaction inverse : $2\text{SiO}(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2(\text{l})$ qui réapprovisionne le plafond liquide. Si l'analyse proposée ici est correcte, ceci expliquerait pourquoi la microstructure de $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$ est résistante à l'oxydation. En effet, la taille des pores au sein de ZrO_2 serait alors liée à la taille des particules de SiC avant oxydation. Pour une certaine fraction volumique de SiC, une plus petite taille des particules pourrait *in fine* se traduire par une meilleure formation et une meilleure rétention de $\text{SiO}_2(\text{l})$ au sein de la structure poreuse.

1.9 Oxydation à plus de 2000°C

L'étude de l'oxydation à plus de 2000°C des UHTC fait l'objet d'une partie à part, non pas parce que la température est très élevée, mais plutôt parce qu'atteindre en surface ces très hautes températures implique l'utilisation de moyens d'essai particuliers, qui ont une influence importante sur l'oxydation proprement dite. Alors qu'aux températures inférieures, l'utilisation de fours au sein desquels la composition de l'atmosphère est maîtrisée et la température homogène est possible, obtenir des températures supérieures implique l'utilisation par exemple de torches oxyacétyléniques, permettant une chauffe rapide mais sans maîtriser l'atmosphère oxydante. Le four solaire permet d'atteindre de hautes températures, mais les longueurs d'ondes du flux solaire concentré empêchent l'emploi d'un pyromètre bichromatique. Ainsi, on remarquera que lors des expériences d'oxydation à très haute température, c'est la puissance de l'appareil qui est contrôlée, la température de surface étant une conséquence.

1.9.1 Torche OxyAcétylénique

Oxydation des échantillons ZS

Han *et al.* [32] ont étudié la résistance d'un composite ZS20 sous torche oxyacétylénique à 2200°C. Un inconvénient de cette technique est la difficulté à connaître avec précision l'atmosphère à laquelle l'échantillon est soumis. Ici, les auteurs indiquent que les pressions d'acétylène et d'oxygène sont respectivement de 1 et 5 bars. Les échantillons sont des cylindres de 19 mm de diamètre et 14 mm de haut. La détection de température s'effectue via un pyromètre multi-longueurs d'onde. L'analyse de la surface d'un échantillon chauffé à 2200°C pendant 10 minutes révèle la présence de deux zones distinctes : une lisse et une rugueuse (cf. Figure 1.9.1). La zone lisse est composée de fins grains d'oxyde d'environ 4 μm , peu adhérents entre eux. La zone rugueuse est composée de multiples vides et microfissures. On peut supposer, d'après les micrographies MEB, que cette dernière zone a fondu sous l'effet de la chaleur. La température de fusion de ZrO_2 étant de 2680°C, il est probable que ce ne soit pas ZrO_2 pur qui ait fondu, mais bien une solution solide de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$. Les bulles et les cratères présents en surface proviennent a priori de l'éruption de composés volatils tels que $\text{SiO}(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ et $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$. Une analyse EDS de la surface n'a détecté comme éléments primaires que Zr et O.

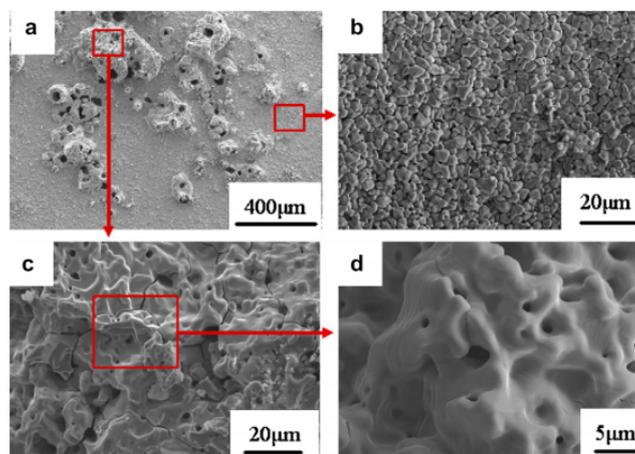


FIGURE 1.9.1 – Morphologies de la surface de la couche d'oxyde d'un échantillon ZS20 chauffé à 2200° pendant 10 minutes. [32]

Une coupe transversale de l'échantillon, visible en Figure 1.9.2, montre que l'échantillon est divisé en cinq couches. La couche de réaction fait 375 μm . Cette subdivision se distingue des résultats précédents à plus faibles températures, durant lesquels les échantillons étaient typiquement divisés

en 4 couches : ZrO_2/SiO_2 puis ZrO_2 poreux puis ZrB_2 sans SiC puis ZrB_2/SiC . Ici, les 5 couches peuvent être décrites comme suit (de la surface de l'échantillon vers sa profondeur) :

1. Une couche de 70 μm d'épaisseur et constituée de ZrO_2 poreux.
2. Une couche de 80 μm d'épaisseur constituée de ZrO_2 ayant recristallisé (taille des grains : env. 20 μm).
3. Une couche d'environ 80 μm d'épaisseur constituée de nombreux pores (diamètres d'environ 25 μm).
4. Une couche d'environ 150 μm d'épaisseur constituée de ZrB_2 dépourvue de SiC.
5. Le matériau brut.

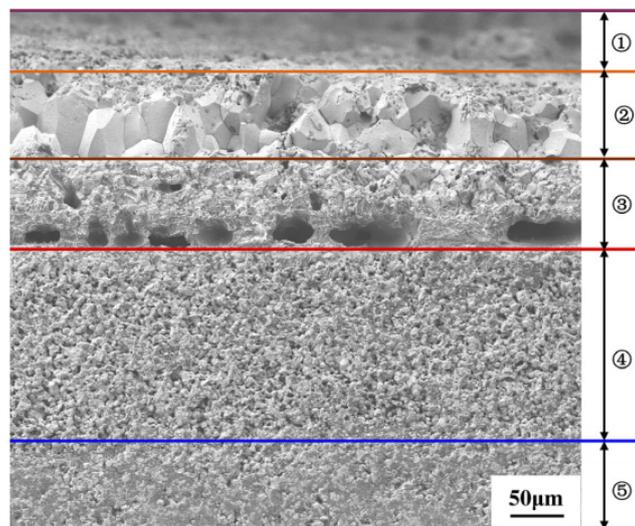


FIGURE 1.9.2 – Micrographie ME en section transversale d'un échantillon ZS20 après 10 minutes d'oxydation à 2200° . [32]

Appesantissons-nous sur deux couches dignes d'intérêt, qui apparaissent lorsque l'échantillon est soumis à des températures supérieures à 1800°C. Premièrement la couche de ZrO_2 recristallisé. Selon les auteurs, cette couche serait le résultat d'un frittage de ZrO_2 au niveau de cette couche. Ainsi, la forte température imposée à l'échantillon permettrait la croissance de grains. C'est cette couche qui est interprétée comme responsable de la résistance à l'oxydation de l'échantillon. Deuxièmement, la couche contenant de nombreux pores. Celle-ci résulterait de l'oxydation active du SiC et de la formation de B_2O_3 à de hautes pressions de vapeur. En effet, des pores de cette taille n'ont pas été observés lors des tests à plus faible température.

Oxydation des échantillons HS

Carney *et al.* ont étudié l'oxydation d'un matériau HfB_2 -20 vol% SiC sous torche oxyacétylénique [33]. Le ratio acétylène/oxygène étant de 1/1,35. La durée du test est de 216 secondes et la température moyenne de la dernière minute est 2216°C. On peut voir la formation en surface d'une couche blanche d' HfO_2 , granuleuse, recouvrant en presque totalité le cylindre d' HfB_2 -SiC (Figure 1.9.3).

Après le test, l'échantillon présente une couche d'oxyde décollée par rapport au matériau sous-jacent (Figure 1.9.4). Cette couche d'oxyde décollée, dont la microstructure est visible en Figure 1.9.5, est constituée d' HfO_2 monoclinique. En extrême surface, il semble que l'oxyde ait fritté lors de l'oxydation, ceci étant visible du fait de l'absence de porosité. En-dessous, on observe des sinuosités dans lesquelles s'infiltré SiO_2 . En-dessous de cette couche d'oxyde, on observe une couche HfB_2 appauvrie en SiC, et encore en-dessous le matériau sain.

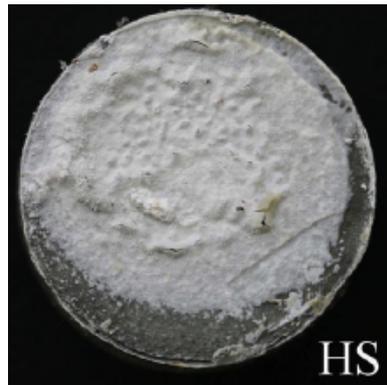


FIGURE 1.9.3 – Photographie de l'échantillon Hf_2-Si après oxydation sous torche oxyacétylénique. Le diamètre de l'échantillon est 20 mm. [33]

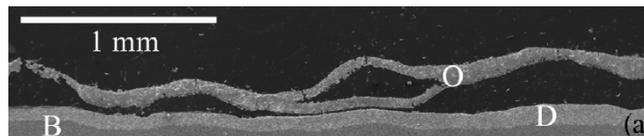


FIGURE 1.9.4 – Micrographie ME de la surface de l'échantillon Hf_2-Si oxydé. On a (O) la couche d'oxyde, () la couche Hf_2 appauvrie en Si et () le matériau sain.[33].

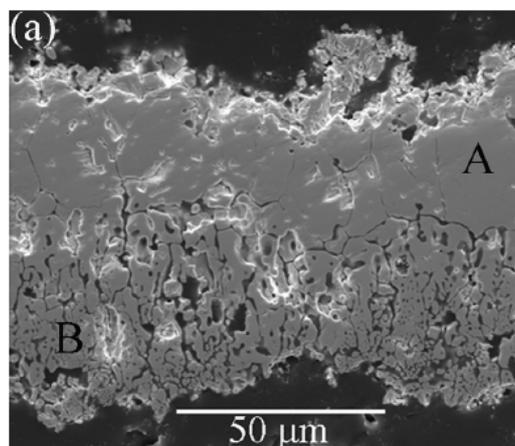


FIGURE 1.9.5 – Micrographie ME de la couche d'oxyde. On a () HfO_2 et () HfO_2-SiO_2 . [33]

1.9.2 Le four solaire

Andreani A.S. a étudié l'oxydation de matériaux ZrB_2 -SiC avec un four solaire [34]. Par concentration des rayons solaires, cette méthode permet d'obtenir un flux solaire incident conséquent ($15,5 \text{ MW.m}^{-2}$) à la surface de l'échantillon. Les expériences se déroulent sous air, et de l'eau y est présente (0.45-0.65 kPa). Les matériaux de type ZrB_2 /SiC (5 mm d'épaisseur) sont testés sous différentes températures ($T_{cn}= 2250$ et 2400°C , T_{cn} = température corps noir) et avec différentes concentrations de SiC (7.5 et 20 vol%), (Tableau.1.9.1).

Explicitons le terme de température corps noir. La détection de température se faisant via un pyromètre mono-longueur d'onde, il convient de connaître l'émissivité du matériau afin de remonter à la bonne température de surface. Or l'émissivité de la surface est variable car elle dépend de sa composition et de l'état de surface. Afin de repousser ce problème, l'auteur prend une émissivité égale à 1 (hypothèse corps noir) et remonte donc à une température corps noir. La température mesurée ne correspond donc pas *a priori* à la température réelle de surface et est certainement supérieure. Ceci étant dit, la température corps noir permet d'avoir un ordre d'idée de la température de surface.

Matériaux	Flux solaire (MW.m^{-2})	T_{cn} (C)	Durée palier (min)	m	E_c (mm)
ZS7.5	15,5	2400	3	$m > 0$	$1,4 \pm 0.01$
ZS20-1	15,5	2400	3	$m < 0$	$3,3 \pm 0.1$
ZS20-2	11,7	2250	5	$m < 0$	$1,2 \pm 0.1$

Tableau 1.9.1 – Conditions de flux, de température corps noir et de palier en température lors de tests d'oxydation de matériaux Zr_2Si , variation de masse et épaisseur de matériau consommée après test.

Ce tableau permet de mettre en évidence l'influence de deux paramètres importants : le taux de SiC et la température. Pour une concentration en SiC donnée, lorsque l'on augmente la T_{cn} de 150°C ($2250^\circ\text{C} \rightarrow 2400^\circ\text{C}$) l'épaisseur consommée est plus que doublée ($1.2 \rightarrow 3.3 \text{ mm}$) et ce malgré un raccourcissement de la durée du palier. A 2400°C , l'on observe également que si l'on diminue la teneur en SiC ($20 \rightarrow 7.5 \text{ vol\% SiC}$), l'épaisseur consommée de matériau est bien moindre ($3.3 \rightarrow 1.4 \text{ mm}$). Une diminution de la teneur en SiC permettrait donc une résistance accrue à l'oxydation.

Une micrographie MEB de l'échantillon ZS20-2 après oxydation est visible en Figure 1.9.6. La couche oxydée fait environ 1 mm. Une importante phase vitreuse et poreuse est observée à la surface de l'échantillon. Celui-ci a d'ailleurs perdu en masse, ce qui témoigne d'une perte de matière par volatilisation notamment des composés B_2O_3 et SiO . Ceci est corroboré par des analyses EDS qui ne détectent pas de bore au sein des couches situées au-delà des couches contenant ZrB_2 .

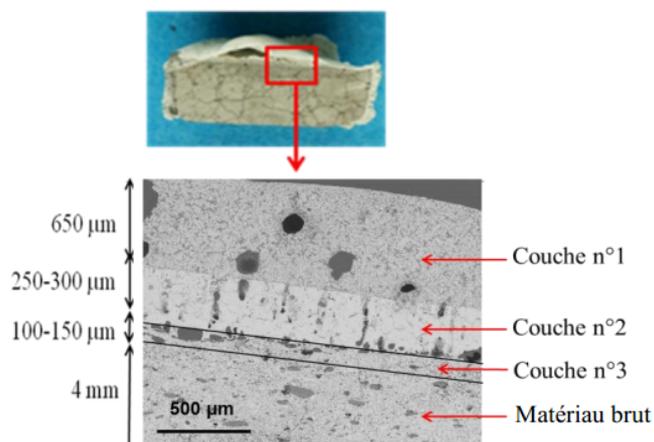


FIGURE 1.9.6 – Micrographie ME en section transversale d'un échantillon ZS20 après oxydation, testé à $T_{cn}= 2250^\circ$ pendant 5 min, sous air ambient. [34]

L'analyse EDS d'une coupe de matériau, visible en Figure 1.9.7, permet de caractériser les 4 différentes couches issues de l'oxydation du matériau. On notera que les longueurs des couches détectées par microscopie optique sont différentes des couches caractérisées par EDS.

1. Couche externe numéro 1 ($\sim 600 \mu m$) : contient principalement des phases ZrO_2 et SiO_2 .
2. Couche numéro 2 ($\sim 200 \mu m$) : essentiellement constituée de ZrO_2 sous forme poreuse (porosité colonnaire). Des cartographies EDS semblent indiquer que les traces de SiO_2 détectées s'agglomèrent le long des pores.
3. Couche numéro 3 ($\sim 300 \mu m$) : l'absence du silicium et la présence de bore et de zirconium semblent attester de la présence d'une couche de ZrB_2 dépourvue de SiC. Cette répartition de concentration s'explique par l'oxydation active du SiC formant ainsi SiO , CO et/ou CO_2 . Il subsiste également une quantité importante de carbone libre.
4. Couche numéro 4 : correspond au matériau brut.

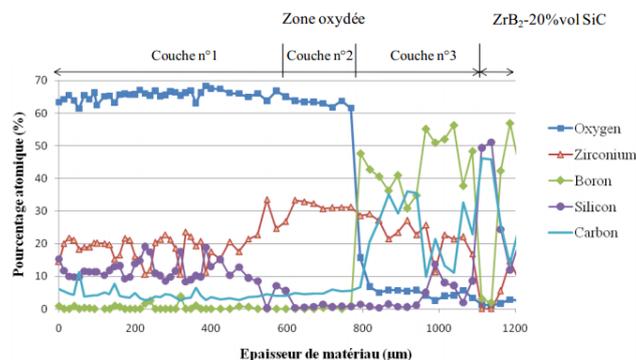


FIGURE 1.9. – Profils de concentration atomique déterminés par microsonde des différents éléments au sein du matériau ZS20-2 oxydé à $T_{cn} = 2250^\circ$ pendant 5 min sous air ambiant. [34]

Une augmentation de la température a des effets importants sur la microstructure de l'échantillon. En passant de $T_{cn} = 2250^\circ C$ à $T_{cn} = 2400^\circ C$, on observe en effet que l'épaisseur consommée a plus que doublée. L'échantillon est certes divisé en 4 couches, dont la subdivision peut être déduite des différences de concentrations atomiques, mais elles présentent les caractéristiques suivantes :

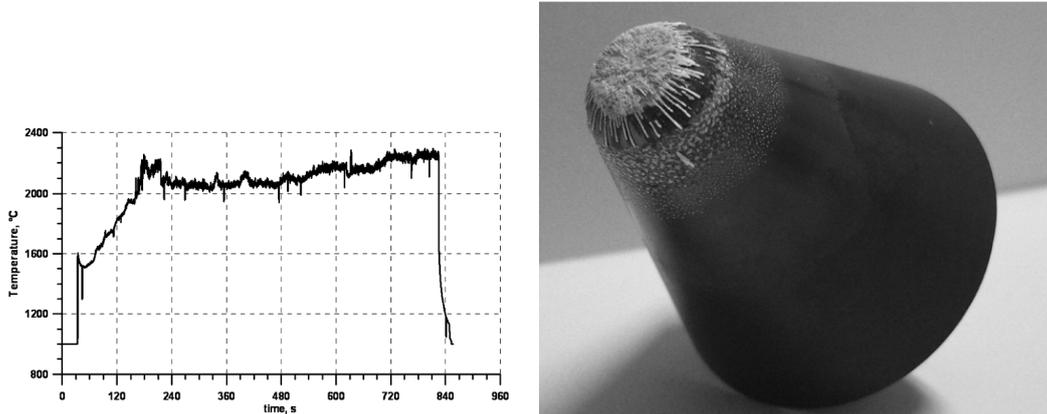
1. Couche externe numéro 1 ($\sim 1 \mu m$) : ZrO_2 et SiO_2 .
2. Couche numéro 2 ($\sim 200 \mu m$) : ZrO_2 poreux présentant des fissures dues à la volatilisation des gaz.
3. Couche numéro 3 ($\sim 3000 \mu m$) : ZrB_2 sans SiC, couche très poreuse.
4. Couche numéro 4 : correspond au matériau brut.

Les deux différences principales se situent au niveau de la première et troisième couches. On voit que la première couche est certes présente, mais elle est très fine et n'assure plus le rôle de barrière à l'oxydation. A cette température, la silice est en effet très instable et se volatilise de façon catastrophique ($P_{SiO_2} > 50 Pa$, valeur calculée par Han *et al.* [32]). De plus, la barrière thermique constituée de ZrO_2 s'érode progressivement à cause de la formation d'une phase liquide entre ZrO_2 et SiO_2 à haute température. En outre, SiO_2 est très instable à cette température et se volatilise en formant SiO .

A l'interface oxyde/matériau, l'oxydation active du SiC est accélérée car thermo-activée. Dans les faits, cela se traduit par une augmentation considérable de la zone ZrB_2 sans SiC (plus de 3 mm) et par une augmentation de sa porosité due à l'évacuation des gaz SiO , CO et CO_2 .

1.9.3 Soufflerie plasma

Les tests sous plasma consistent en un canon plasma pouvant être utilisé avec un mélange d'argon et d'azote. Le gaz haute température va réagir avec l'air froid et évoluer en un mélange d'azote, d'argon et d'oxygène moléculaires et atomiques. Scatteia *et al.* ont soumis un échantillon ZrB_2 -15 vol% SiC, sous forme de nose-cone, à un test d'oxydation sous pression atmosphérique, avec une enthalpie de flux entre 8 et 22 MJ/kg, imposant ainsi à l'échantillon un régime de flux subsonique [35]. Ils ont ainsi pu obtenir, au niveau de l'apex de l'échantillon, une température surfacique de plus de 2200°C. Le test a duré un peu plus de 10 minutes, et la température de surface au cours du temps est visible en Figure 1.9.8a.



(a) Température de surface vs durée.[35] (b) Photographie du nose-cone Zr_2-Si après exposition au plasma. [35]

L'échantillon subit une atmosphère très ablatif et oxydante lors du test. Les auteurs ont ainsi mesurés un recul de 3 mm de l'apex de l'échantillon, indiquant une perte de matière, corrélée à la perte de masse de 7%. Comme on peut le voir en Figure 1.9.8b, la surface proéminente de l'échantillon développe une couche d'oxyde de surface ZrO_2 importante. D'un point de vue macroscopique, on observe sur les bords de l'échantillon des filaments de zircone recrystallisée. Ceci est dû au fait que, comme la température de surface est très importante ($>2200^\circ C$) et que l'échantillon est soumis à de fortes contraintes dues au flux de gaz chauds, l'oxyde se ramollit et se déforme, expliquant ainsi les structures orientées observées. La micrographie MEB du haut de l'échantillon (Figure 1.9.9) permet de visualiser l'épaisseur impressionnante de la couche de zircone formée, ainsi que l'aplanissement de la couche d'oxyde tout en haut.

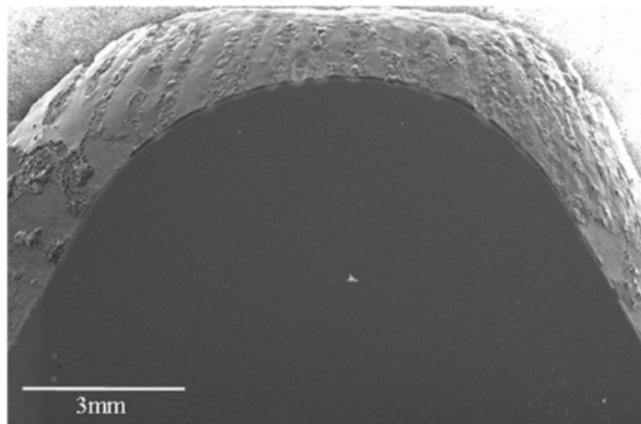


FIGURE 1.9.9 – Micrographie ME de l'apex de l'échantillon Zr_2-Si . [35]

Si l'on zoome en dessous de l'énorme couche de zircone, on constate qu'il existe une couche vitreuse riche en SiO_2 qui, selon, les auteurs, protégerait le matériau sous-jacent. Comme on le voit

en Figure 1.9.10, on retrouve sous cette couche vitreuse une structure oxydée plus classique, en tout cas que l'on trouve à des températures plus faibles, qui consiste en une couche ZrO_2/SiO_2 , une couche ZrB_2 appauvrie en SiC puis le matériau sain. *A priori*, la couche de zircone au-dessus (qui fait plusieurs mm) agit comme une barrière thermique, ce qui fait qu'en profondeur, l'échantillon subit des températures plus faibles. En revanche, la barrière semble moins efficace vis-à-vis des molécules oxydantes, ce qui fait que même en profondeur, on retrouve des microstructures oxydées.

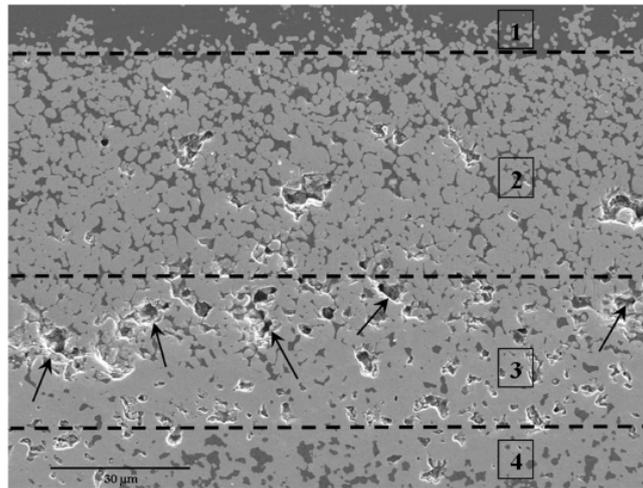


FIGURE 1.9.10 – Micrographie ME d'une zone située sous l'énorme couche d'oxyde ZrO_2 . On a (1) la couche riche en SiO_2 , (2) $ZrO_2 + SiO_2$, (3) Zr_2 sans Si et (4) le matériau sain Zr_2-Si [35]

1.9.4 Oxydation au Plasmatron de matériaux HfB_2 contenant différentes concentrations de SiC

Sevastyanov *et al.* ont étudié le comportement à l'oxydation de différents échantillons HfB_2-SiC frittés par SPS via un Plasmatron à induction haute-fréquence. Cette expérience permet d'appréhender la réaction de ces échantillons lorsqu'ils sont soumis à des températures extrêmes, jusqu'à plus de 2700°C.

Les propriétés des échantillons testés sont indiqués dans le Tableau 1.9.2.

Groupe d'échantillon	Pourcentage vol% SiC	Densité g/cm^3	Porosité, %
$HfB_2-10SiC$	10	$6,7 \pm 0,1$	$35,6 \pm 1,0$
$HfB_2-15SiC$	15	$6,3 \pm 0,1$	$39,7 \pm 1,5$
$HfB_2-20SiC$	20	$6,8 \pm 0,1$	$34,9 \pm 1,0$

Tableau 1.9.2 – Résumé de différentes propriétés des échantillons Hf_2-Si . [36] .

Un bref récapitulatif des conditions expérimentales est présenté dans le Tableau 1.9.3.

Lors de ces tests au Plasmatron, la température de surface est une conséquence de la puissance du plasma. A titre d'exemple, la courbe de température de l'échantillon HS20-1 est présentée en Figure 1.9.11.

Les images obtenues par caméra thermique, montrent que l'augmentation de température surfacique des différents échantillons présente une trajectoire similaire : une petite région de l'échantillon devient surchauffée par rapport au reste de la surface, et cette zone surchauffée s'élargit avec le temps. Lorsque le plateau de température est atteint, on observe la coexistence d'une zone chaude supérieure à 2500°C et une zone froide de 1800-1900°C.

Échantillon n°	Puissance anodique du Plasmatron, kW	Température maximale de surface, C	Durée de l'expérience, min	Temps d'exposition à plus de 2000 C, min	Variation de masse, %
HS10-1	45→53→64	2670	37	19	+1,0
HS10-2	45→53→64	2720	40	32	+0,15
HS15-1	45→53→64	2740	42	34	-2,0
HS15-2	64→72→64	2740	40	38	-0,1
HS20-1	45→53→64	2600	35	33	-3,4
HS20-2	45→53→64	2540, 2600 ¹	40	36	-3,6

Tableau 1.9.3 – Résultats obtenus après l'étude du comportement des échantillons Hf₂-Si sous air dissocié. [36].

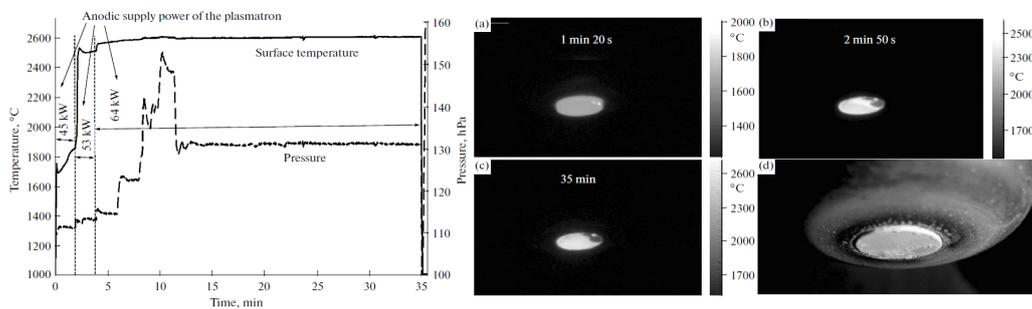


FIGURE 1.9.11 – À gauche, température moyenne de surface de l'échantillon HS20-1, pression de la chambre et puissance anodique en fonction du temps. À droite, (a-c) images thermiques de l'échantillon HS20-1 à certains temps de l'expérience et (d) apparence externe de l'échantillon après exposition. [36]

Les températures surfaciques maximales atteintes par les différents échantillons lors du test sont du même ordre (~ 2700°C), même si l'on note que les matériaux constitués de 20 vol% de SiC atteignent une température maximale plus faible (~ 2600°C). On constate également (Figure 1.9.11) que l'échantillon HS20-1 voit sa température surfacique grimper en flèche jusqu'à environ 2500°C dès le passage à 53 kW en puissance anodique, alors que les autres échantillons (non représentés ici) voient leur température surfacique atteindre un plateau entre 1700 et 1850°C à cette puissance. Ceci n'est pas sans rappeler le phénomène de "saut de température" observé par d'autres auteurs [37].

L'apparence externe de chaque échantillon est globalement similaire : une couche blanche plus ou moins granuleuse recouvre l'échantillon après le test. Les analyses DRX confirment que cette couche est composée quasi-intégralement de HfO₂ monoclinique.

La microstructure (des zones chaudes, *i.e.* les zones dont la température surfacique a largement dépassé les 2000°C) des différents échantillons est évidemment fortement impactée par l'exposition au Plasmatron. En Figure 1.9.12, on observe des couches multi-oxydes atteignant 800-1000 μm d'épaisseur. Des similitudes existent entre les différents échantillons : en surface une structure HfO₂ poreuse, et en-deçà une structure poreuse HfO₂ partiellement emplie de verre borosilicate.

L'épaisseur totale de la couche multi-oxydes est dépendante de la température de surface atteinte par l'échantillon. Ainsi, les échantillons ayant une teneur initiale en SiC de 20 vol% on atteint une température de surface inférieure aux autres échantillons (2600°C contre environ 2700°C, *cf.* Tableau 1.9.3. L'épaisseur maximale moyenne de la couche d'oxyde est en conséquence inférieure de 200 à 300 μm.

Enfin, l'analyse des variations de masse des échantillons montrent que plus la teneur initiale

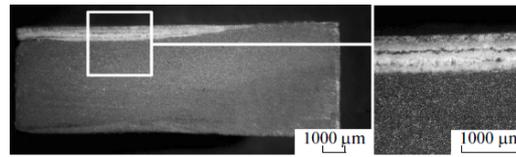


FIGURE 1.9.12 – Micrographies optiques de l'échantillon HS20-1. [36]

en SiC est élevée, plus l'échantillon perd de la masse. A 10 vol% de SiC, on observe des gains de masse alors que les autres enregistrent des pertes. Ceci est sans doute dû au fait que le SiC est oxydé activement, libérant des gaz qui s'échappent de l'échantillon, impactant négativement la masse finale de l'échantillon.

Conclusion L'analyse du comportement à l'oxydation des différents échantillons HfB₂-SiC à très haute température au Plasmatron montre la rémanence de certains phénomènes :

- l'échantillon n'est jamais, et ce quelle que soit la durée du test, chauffé uniformément. Même lorsque le plateau de température est atteint, deux zones coexistent en surface : une surchauffée à 2600-2700°C, et une moins chaude à 1800-1900°C. Cette inhomogénéité de surface se retrouve ensuite lors de l'analyse microstructurale en profondeur.

- La zone chaude développe systématiquement une couche HfO₂ monoclinique poreuse. Cette porosité peut s'expliquer de plusieurs façons : l'importante porosité initiale des échantillons, l'oxydation active du SiC, et enfin l'évacuation des gaz à travers la couche oxyde surfacique, ce qui permet d'entretenir la porosité observée en surface, qui pourrait sans cela être contrée par un frittage de la couche oxyde lors du test, étant donné les importantes températures en jeu.

- On observe une brusque accélération de la montée en température entre 1900 et 2600-2700°C, et ce même si la puissance appliquée est constante. C'est donc bien l'échantillon qui semble en cause dans ce brusque saut de température. L'analyse par spectroscopie d'émission, dans une autre publication du même auteur [38], montre que ce saut de température est corrélée à une intense émission de gaz contenant Si et B : ceci pourrait ainsi être dû à une instabilité de la phase vitreuse surfacique.

1.9.5 Oxydation de matériaux ZrB₂ contenant différentes concentrations de SiC

Hu *et al.* [39] ont étudié le comportement à l'oxydation d'échantillons ZrB₂ contenant 10, 15 et 30 vol% de SiC. Les tests se sont déroulés dans une soufflerie plasma haute fréquence, sous flux d'air et à haute enthalpie. Pour chaque échantillon, deux conditions de test appliquées, ce qui correspond à deux flux thermiques différents : 4,78 et 3,80 MW/m² *i.e.* 27,9 et 20,8 MJ/kg (conditions 1 et 2 respectivement). La pression est supposée constante à 18 kPa. Pour chaque condition et échantillon, les auteurs mesurent la température lorsque celle-ci est stationnaire, à l'aide d'un pyromètre bichromatique. Les différents résultats sont résumés en Tableau.1.9.4.

On constate en premier lieu l'effet non surprenant de la puissance imposée sur la température de surface à l'équilibre : celle-ci, pour un même échantillon, diminue lorsque l'on diminue la puissance. Plus intéressant est le fait qu'à puissance égale (condition 1 ou 2), la température de surface à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la concentration en SiC. Les photographies d'échantillons après test montrent également l'influence de la concentration en SiC : *cf.* Figure 1.9.13 et Figure 1.9.14.

Sous condition 1, ZS10 et ZS15 montrent d'importants signes d'ablation, contrairement à ZS30. La surface des deux premiers présente de la rugosité et de la porosité, contrairement à ZS30 dont la surface semble plus lisse. En outre, sa couche d'oxyde est restée adhérente au matériau sous-jacent, contrairement aux deux premiers matériaux. Cette ablation plus ou moins marquée est corrélée à

Matériaux	Condition	Masse initiale (g)	Masse après ablation (g)	Température de surface à l'équilibre (C)	Durée d'ablation (s)
ZrB ₂ -10 vol % SiC	1	51,44	50,99	2450	300
ZrB ₂ -15 vol % SiC	1	53,61	53,52	2320	600
ZrB ₂ -30 vol % SiC	1	49,81	49,78	1960	600
ZrB ₂ -10 vol % SiC	2	51,54	51,18	2330	600
ZrB ₂ -15 vol % SiC	2	53,68	53,66	2250	600
ZrB ₂ -30 vol % SiC	2	49,76	49,77	1900	600

Tableau 1.9.4 – Résultats obtenus lors de l'oxydation des UHT Zr₂-Si [39]



FIGURE 1.9.13 – Photographies après test sous condition 1 des échantillons (a) ZS10, (b) ZS15 et (c) ZS30. [39]



FIGURE 1.9.14 – Photographies après test sous condition 1 des échantillons (a) ZS10, (b) ZS15 et (c) ZS30. [39]

la concentration en SiC, mais pourrait également s'expliquer par les plus fortes températures subies par les deux premiers matériaux.

Sous condition 2, l'ablation semble globalement moins sévère, mais la tendance reste la même. On constate également des changements de couleur selon les échantillons : la zircone ZrO₂ étant blanche à température ambiante, et la silice SiO₂ sombre, on devine qu'en augmentant la concentration initiale en SiC, on favorise la présence après test de SiO₂ en surface de l'échantillon. Sous condition 2, on n'observe pas de décollement de couche quelque soit l'échantillon, ceci étant sans doute dû à un flux d'énergie plus faible.

Des analyses MEB permettent d'en savoir plus sur la microstructure des échantillons. Sous condition 1 (haute puissance), ZS10 possède une couche d'oxyde riche en zircone avec des signes de croissance orientée (cf. Figure 1.9.15). Cette couche d'oxyde contient des pores et est craquelée. Ces deux observations s'expliquent du fait de l'évacuation des produits volatils (B₂O₃, CO, SiO...) ainsi que de l'expansion volumique lors de la transformation du ZrB₂ en ZrO₂. En outre, les différences de CET entre ZrB₂ et ZrO₂ ainsi que la pression des gaz lors de l'oxydation expliquent *a priori* le décollement de la couche d'oxyde et l'ablation observées. Sous la même condition (mais pour une durée deux fois plus élevée), ZS30 présente une couche d'oxyde subdivisible en deux : une sous-

couche surfacique ZrO_2 dont les pores sont remplis de silice, et en-deçà une sous-couche ZrO_2 dont les pores sont exempts de SiO_2 . Aucun décollement n'est en outre observé. L'augmentation de la concentration en SiC a donc permis la formation non pas d'une couche vitreuse surfacique, mais tout du moins la formation d'une phase vitreuse assez stable pour remplir la porosité au sein de ZrO_2 .

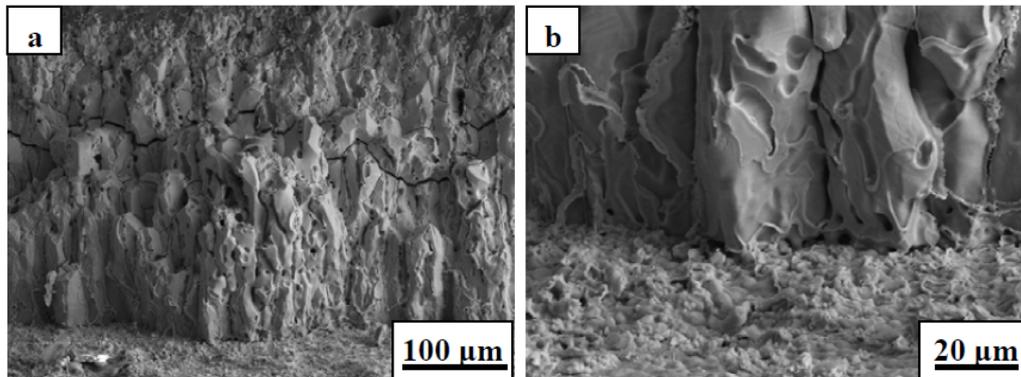


FIGURE 1.9.15 – Micrographies ME de la couche d'oxyde de ZS10 après oxydation sous condition 1 à (a) faible et (b) fort grossissement. [39]

En revanche, sous condition 2, moins drastique que la condition 1, ZS30 présente en surface une couche vitreuse agrémentée de grains de zircône. La couche d'oxyde formée après 600 s de traitement fait environ $90 \mu m$, ce qui est significativement plus faible que les échantillons ZS10 et ZS15 sous les mêmes conditions. L'apport de SiC semble donc, de ce point de vue, favorable vis-à-vis du comportement à l'oxydation. Néanmoins, les températures surfaciques des échantillons ZS30 étant beaucoup plus faibles que celles des deux autres matériaux, il n'est pas impossible que la concentration en SiC initiale joue ensuite un rôle sur le bilan thermique en surface du matériau.

Bilan thermique Une des questions principales que soulève cette étude est celle du bilan, ou de l'équilibre, thermique lors de l'oxydation. Le premier constat est que le SiC joue, directement ou indirectement, un rôle dont l'effet est de diminuer la température surfacique du matériau.

Parmi les phénomènes thermiques lors de l'oxydation, il y a la recombinaison des molécules O_2 et N_2 : sous plasma, on peut trouver facilement des molécules dissociées, et leur recombinaison est exothermique (498 kJ/mol pour O_2 , 945 kJ/mol pour N_2 [40] et [41]). Or, Balat-Pichelin *et al.* ont étudié l'influence de la microstructure sur le coefficient de recombinaison de l'oxygène, et celui-ci augmente avec la rugosité [42].

La silice vitreuse a une faible activité catalytique et une forte efficacité radiative par rapport à d'autres matériaux. Sa présence à la surface pourrait accompagner ou provoquer une baisse de température.

Les différents taux d'oxydation peuvent également rendre compte des différentes températures observées. Ces réactions étant exothermiques, elles participent au bilan thermique de surface. En outre, des études [37] ont montré que la transformation de ZrB_2 et SiC en molécules volatiles produit plus d'énergie par atome d'oxygène consommé que la recombinaison : cela ne peut donc être négligé.

1.10 Influence de divers paramètres sur le comportement à l'oxydation

1.10.1 Influence du SiC

Nous avons beaucoup parlé du SiC dans les parties précédentes, un peu comme une "évidence" car la littérature considère depuis longtemps sa présence dans les UHTC comme un acquis. Le taux de 20 vol% de SiC semble ainsi être un bon compromis pour obtenir des propriétés satisfaisantes de frittage et de résistance à l'oxydation. On peut néanmoins légitimement s'interroger sur l'influence d'une concentration alternative en SiC.

Influence de la concentration initiale en SiC

Williams *et al.* [43] ont étudié les comportements en oxydation d'échantillons type ZrB_2 -SiC à 1500°C pendant 50 h avec diverses concentrations initiales en SiC (20, 35, 50, 65 et 80 vol%). Les auteurs ont, pour chaque échantillon, mesuré les épaisseurs de la couche vitreuse riche en SiO_2 en surface et de la zone dépourvue de SiC. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.10.1. Une couche de ZrO_2 est *a priori* présente, mais son épaisseur n'est pas indiquée par les auteurs. Des micrographies MEB ainsi que des cartographies des éléments Si, O et Zr sont présentées en Figure 1.10.1.

Échantillon	Épaisseur couche SiO_2 (m)	Épaisseur de la couche dépourvue de SiC (m)
Z20S80	490 ± 50	Aucune
Z35S65	65 ± 10	Aucune
Z50S50	100 ± 10	80 ± 20
Z65S35	120 ± 10	170 ± 10
Z80S20	120 ± 10	260 ± 75

Tableau 1.10.1 – Épaisseurs des couches d'oxydation pour différentes compositions à 1500° pendant 50 h

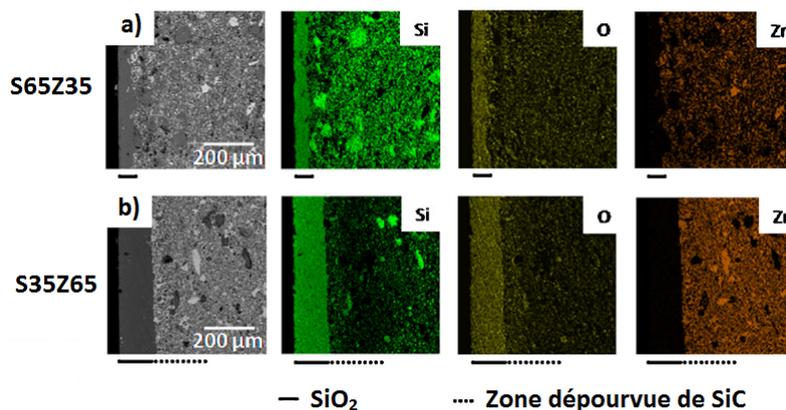


FIGURE 1.10.1 – Micrographies transversales de (a) S65Z35 et (b) S35Z65 avec les cartographies RX correspondantes de Si K_{α} , O K_{α} et Zr L_{α} , après oxydation à 1500° pendant 50 h. [43]

Le premier constat est qu'à 1500°C, toutes les compositions ont une relativement bonne tenue à l'oxydation. Néanmoins, chaque composition s'accommode différemment. D'après le modèle thermodynamique de Fahrenholtz ([24]), une zone dépourvue de SiC devrait apparaître pour chaque échantillon. Cependant, on constate que cette zone n'existe que pour les compositions dont la teneur initiale en SiC est inférieure à 50 vol% . L'absence de cette zone pour les échantillons Z20S80 et Z35S65 peut être attribuée à une trop faible mobilité de l'oxygène au sein de la couche de SiO_2 ,

résultant en une pression partielle en oxygène trop faible à l'interface pour oxyder le SiC, même activement.

Si l'on suppose véridique le mécanisme d'oxydation proposé par Farhenholtz, qui consiste en une croissance de la couche SiO₂ via le transport de SiO(g), alors les tailles de la couche de SiO₂ et de la zone dépourvue de SiC devraient être corrélées (l'une alimentant l'autre). Si l'on excepte Z20S80, cette tendance est partiellement observée. Certes, la taille de la zone dépourvue de SiC augmente lorsque la teneur initiale en SiC diminue, mais il semble que la taille finale de la couche SiO₂ atteigne une valeur limite (100–120 μm). Ainsi, si l'on suppose que cette épaisseur de SiO₂ constitue une épaisseur d'équilibre pour l'échantillon, il n'en reste pas moins que la même quantité de silicium est nécessaire pour la former. Moins l'échantillon est concentré en SiC, plus il faudra chercher Si "profondément", et plus la taille de la zone dépourvue de SiC augmentera, partant du postulat que l'épaisseur finale de la couche SiO₂ à alimenter est similaire.

On peut expliquer l'influence de la teneur en SiC comme suit. Lors de la période transitoire d'oxydation, une couche de B₂O₃ se forme à la surface. Deux facteurs contradictoires influencent alors la réponse à l'oxydation. Pour les échantillons riches en ZrB₂, il y a une quantité plus faible de Si pour développer SiO₂, mais la couche vitreuse résultante est moins visqueuse due à une plus forte teneur en B₂O₃. L'inverse est observé pour les échantillons riches en SiC. Ainsi, à 1500°C, même si une grande partie du B₂O₃ s'évapore, la grande quantité de bore disponible dans les échantillons riches en ZrB₂ va permettre un approvisionnement à l'interface couche vitreuse/substrat en B₂O₃, et donc augmenter la fluidité de la couche vitreuse, comme cela a été démontré par des études de convection menées par Karlsdottir *et al.* [44]. Or, d'après la relation de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion d'une espèce est inversement proportionnelle à la viscosité du milieu. Ainsi, le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers une couche borosilicate est supérieure à celui à travers une couche purement SiO₂ (~ 10⁻¹² m²/s contre ~ 10⁻²¹ m²/s pour des couches respectivement purement B₂O₃ et purement SiO₂). Ceci a pour conséquence qu'il faut une couche plus épaisse pour les échantillons plus riches en ZrB₂, ce qui corollairement implique un plus large approvisionnement en Si.

Les auteurs ont également, via une torche oxyacétylénique, effectué des tests d'oxydation sur ces échantillons à 1800°C pendant 20 minutes (Pour être précis, la température de 1800°C est atteinte au centre de l'échantillon, mais elle n'atteint que 1600°C sur les bords).

Leur premier constat est que pour les échantillons riches en SiC (i.e. Z20S80 et Z35S65), on observe une dépression (récession de l'échantillon) qui peut être attribuée à l'évaporation de SiO₂ par la réaction suivante :



Cette hypothèse est corroborée par l'analyse des diagrammes de volatilité du SiC à plusieurs températures. (cf. Figure 1.10.2)

Ces diagrammes montrent que lorsque la température atteint 1800°C, SiO(g) devient la phase vapeur majoritaire en équilibre avec la couche de SiO₂(l), à la place de SiO₂(g) aux températures inférieures. L'évaporation de cette couche sera accrue à cette température. Il est donc probable que le SiO₂(l) sous la zone chaude de la torche atteigne la transition SiO(g), s'évapore plus intensément provoquant ainsi une dépression à la surface de l'échantillon. En outre, la présence d'eau durant le test ($CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$) peut favoriser la formation de composés volatils comme Si(OH)₄.

Les autres échantillons (Z50S50, Z65S35 et Z80S20) ne présentent pas de dépression, et la zone exposée à 1800°C ne présente pas de SiO₂, seulement ZrO₂. Ainsi, ces échantillons contiendraient suffisamment de ZrB₂ pour pouvoir supporter un squelette ZrO₂ en surface. Ces échantillons possèdent une zone dépourvue de SiC (de 110±10 μm, 160 ± 15 μm et 170 ± 10 μm pour respectivement Z50S50, Z65S35 et Z80S20), alors que les deux premiers échantillons à fort taux de

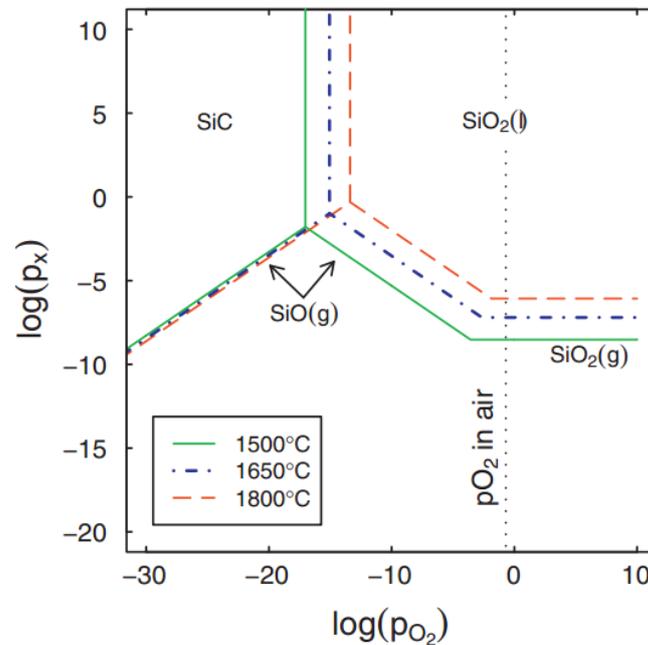


FIGURE 1.10.2 – Diagrammes de volatilité du Si à 1500, 1650 et 1800°C. [43]

SiC n'en possèdent pas. Les échantillons avec plus de 20 vol% SiC contenaient encore un peu de $\text{SiO}_2(\text{l})$ dans la couche d'oxyde surfacique après 20 minutes de test.

Ainsi, l'absence de dépression permet de penser que les échantillons avec le moins de SiC sont les plus stables à haute température. En effet, à 1800°C, la pression de vapeur de B_2O_3 est $\sim 10^4$ Pa mais celle de ZrO_2 est seulement de $\sim 10^{-5}$ Pa. En outre, $\text{SiO}(\text{g})$ devient la phase vapeur prédominante au-dessus de $\text{SiO}_2(\text{l})$, favorisant son évaporation. Ceci nous laisse à croire que la seule phase stable soit la couche d'oxyde ZrO_2 . Ainsi, si l'on augmente la température jusqu'à passer la transition $\text{SiO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g})$, alors le SiC perd son caractère protecteur et des échantillons plus faiblement concentrés en SiC apporteront une meilleure résistance à l'oxydation.

1.10.2 Ajouts d'additifs dans les matériaux UHTC

Nous avons bien vu que les matériaux $\text{MeB}_2 + \text{SiC}$ étaient une base prometteuse pour les futurs UHTC (cf. Figure 1.10.3a). Certains auteurs ont essayé d'adjoindre des additifs au matériau de base afin d'en améliorer les propriétés de résistance à l'oxydation. Talmy *et al.* [45] ont par exemple testé plusieurs additifs, ceux-ci étant des métaux de transition des groupes IV–VI. Les additifs sont incorporés sous leur forme diborure (CrB_2 , NbB_2 , TaB_2 , TiB_2 et VB_2) dans les poudres avant que l'échantillon ne soit pressé à chaud à 2100°C, 20 MPa pendant 0,5 h. Ces additifs formeront les oxydes correspondants *in situ* lors de l'oxydation.

L'objectif de ces travaux est de montrer et d'expliquer comment on peut améliorer la résistance à l'oxydation de céramiques $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ par adjonction de métaux des groupes IV–VI dans le matériau. On sait déjà qu'ajouter du SiC augmente la résistance à l'oxydation en formant un verre borosilicate qui protège la couche sous-jacente. Par rapport au simple B_2O_3 , le borosilicate est plus visqueux, a une température de fusion plus élevée, une plus faible perméabilité à l' O_2 et une plus faible pression de vapeur.

Afin de tester la résistance à l'oxydation des échantillons et l'influence des additifs, les auteurs ont effectué deux types de tests : dans le premier cas, les échantillons sont chauffés dans un four à 1000–1500°C sous air pendant 2 heures. Dans le second cas, les échantillons sont passés sous ATG isotherme pendant 5h, avec un débit de 125 mL/min d'un gaz argon/oxygène qui simule la concentration d' O_2 dans l'air.

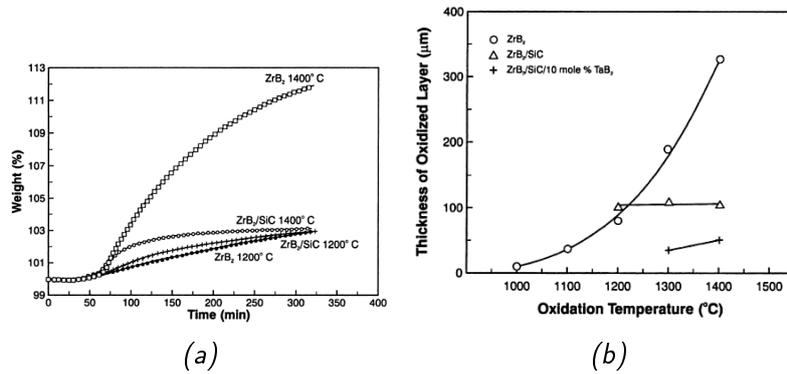


FIGURE 1.10.3 – (a) courbes d'oxydation TG d'échantillons Zr₂ et Zr₂-25 vol% Si à 1200 et 1400°. (b) Épaisseur des couches d'oxyde après 5h de chauffage TG à différentes températures. [45]

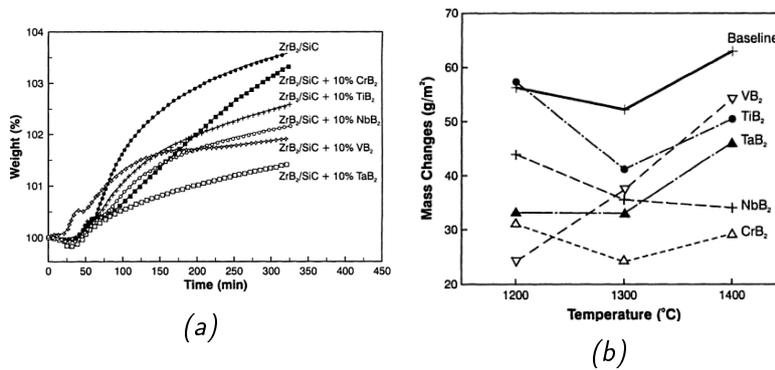


FIGURE 1.10.4 – (a) courbes d'oxydation TG de différents échantillons avec 10 mol% d'additifs à 1300°. (b) Oxydation au four de céramiques Zr₂/Si avec 5mol% d'additifs à 1200-1400° (2 heures). [45]

Les courbes ATG à 1300°C corroborent l'efficacité des additifs (cf. Figure 1.10.4a). En effet, le gain de masse est toujours plus faible avec additifs (10 mol%) que sans, ce qui peut *a priori* s'interpréter comme une oxydation moindre du matériau due à une meilleure protection. Le plus faible gain de masse est observé avec TaB₂. L'efficacité des additifs semble corrélée avec les champs de force ioniques (cf. Figure 1.10.5). Des tests d'oxydation effectués au four confirment globalement les résultats ATG. L'efficacité des additifs se fait ressentir à partir de 2 mol%. Néanmoins, lors des tests d'oxydation à 1300°C dans le four, c'est CrB₂ qui permet la meilleure amélioration de la résistance à l'oxydation. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'ions Cr de valence supérieure à 3, ce qui améliorerait l'immiscibilité de l'oxyde avec le borosilicate. Des résultats de DRX ont par ailleurs montré la présence de CrO₂(Cr⁴⁺) cristallisé, corroborant cette hypothèse. Il convient d'ajouter qu'à 1500°C, les additifs perdent leur efficacité, ce qui peut être dû à une trop grande miscibilité à cette température.

Les différents additifs utilisés (CrB₂, CrSi₂, NbB₂, VB₂ et NbB₂) sont censés augmenter la résistance à l'oxydation car leur oxyde est immiscible avec le borosilicate. Ainsi, la phase vitreuse obtenue est plus visqueuse (or d'après la relation de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion est d'autant plus faible que la viscosité est élevée) et son liquidus augmente. Des preuves de l'immiscibilité sont visibles en analyse post-mortem des échantillons. En Figure 1.10.6, on voit qu'un échantillon adjoint de CrB₂, ayant subi une oxydation au four à 1500°C, présente en surface des séparations de phase, avec des gouttes riches en Cr entourées de "coquilles", ce qui est la conséquence d'une diffusion incomplète durant le refroidissement. L'échantillon adjoint de TaB₂, ayant subi une oxydation sous ATG, présente à la surface de larges gouttelettes (> 100 µm) enrichies en Zr et Ta au sein de la matrice vitreuse borosilicate.

L'effet des additifs augmente avec le champ de force des cations. Pour les oxydes, Ti, Nb, Ta,

Cation valence (Z)	Radius, r, (nm)*	Cation Field Strength, Z/r^2 , (nm ⁻²)
Zr ⁺⁴	0.072	772
Cr ⁺³	0.0615	793
Cr ⁺⁴	0.055	1,322
Cr ⁺⁶	0.044	3,099
Nb ⁺⁴	0.068	865
Nb ⁺⁵	0.064	1,220
Ta ⁺⁵	0.064	1,220
Ti ⁺³	0.067	668
Ti ⁺⁴	0.0605	1,093
V ⁺³	0.064	732
V ⁺⁴	0.058	1,189
V ⁺⁵	0.054	1,715

FIGURE 1.10.5 – Tables des différents champs de force ioniques

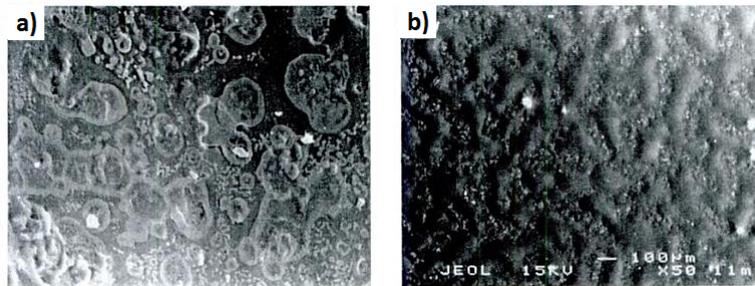


FIGURE 1.10.6 – Micrographies ME de la surface d'échantillons Zr₂-Si adjoints de (a) 20 mol% Zr₂ après oxydation au four à 1500° pendant 2 heures et (b) 10 mol% Ta₂ après oxydation TG à 1300° pendant 5 heures. [45]

Mo, Cr et V ont des champs de force cationiques très supérieurs à celui de Zr et peuvent donc être efficaces en promouvant la séparation de phase dans le verre borosilicate. On constate également la forte influence de la valence du cation sur son champ de force ionique, valence elle-même dépendante de l'état d'oxydation du cation.

Ces auteurs ont donc montré la possibilité d'améliorer la résistance à l'oxydation de ZrB₂-SiC via l'adjonction d'additifs. Néanmoins, cette amélioration est limitée dans sa gamme de température.

Ajout de tantale, influence sur l'oxydation

Des résultats antérieurs à ceux de cette publication avaient déjà montré qu'ajouter du tantale pour former des composites ZrB₂-20 vol% SiC-20 vol% TaSi₂ permettait d'améliorer la résistance à l'oxydation de ce composite par rapport au matériau ZrB₂-SiC. Deux explications à ce phénomène sont possibles : la première, proposée par Talmy *et al.* [45], prétend que le Ta₂O₅ formé *in situ* durant l'oxydation dans le verre borosilicate cause une immiscibilité dans le liquide et des verres à phases séparées de plus grande viscosité et de plus faible perméabilité à l'oxygène. La seconde prétend, quant à elle que l'addition de Ta résulte en la substitution des sites Zr par Ta au sein de ZrO₂, réduisant ainsi la concentration des lacunes d'oxygène au sein de ZrO₂ via la réaction de dopage suivante, selon la notation Kroger-Vink (Equation 1.12)



La plus faible concentration de lacunes d'oxygène abaisserait le transport d'oxygène à travers l'oxyde en croissance, et donc diminuerait la vitesse d'oxydation du matériau contenant du tantale.

Les auteurs ont étudié plusieurs compositions sous air à 1627°C, et les résultats sont résumés

1.10. INFLUENCE DE DIVERS PARAMÈTRES SUR LE COMPORTEMENT À L'OXYDATION

dans le tableau 1.10.2 suivant :

Composition	Symbole	Résultats DRX	k_p (mg ² =cm ⁴ h)
ZrB ₂ -20 vol % SiC	ZS	ZrO₂(m) , ZrO ₂ (c)	10,94
HfB ₂ -20 vol % SiC	HS	HfO₂(m)	2,52
ZrB ₂ -20 vol % SiC-20 vol % TaSi ₂	ZSTS	ZrO₂(m) , ZrO ₂ (c)	0,29
ZrB ₂ -33 vol % SiC	ZS+	ZrO₂(m) , ZrO ₂ (c)	NA
ZrB ₂ -20 vol % SiC-20 vol % TaC	ZSTC	ZrO₂(t) , ZrO ₂ (m)	NA
HfB ₂ -20 vol % SiC-20 vol % TaSi ₂	HSTS	HfO₂(m) , HfO₂(c) , HfSiO₄	5,73

Tableau 1.10.2 – Résultats RX et constantes paraboliques pour des matériaux UHT oxydés sous air à 162 °. Les résultats RX en **gras** indiquent la ou les phases majoritaires présentes

Les résultats d'oxydation des différents matériaux sont en Figure 1.10.7.

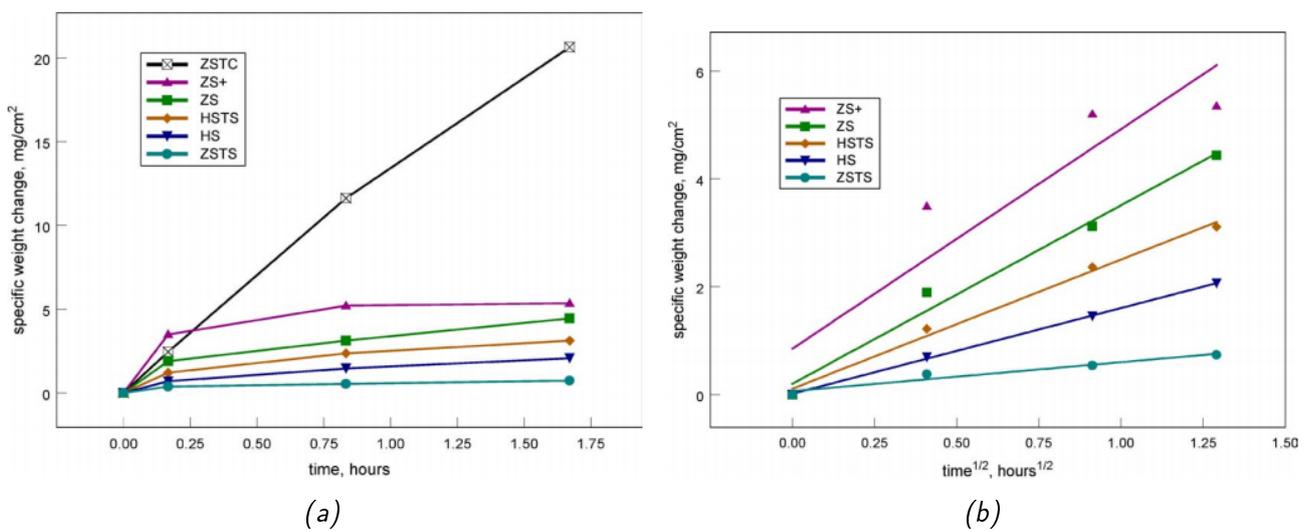


FIGURE 1.10. – (a) Variation de masse spécifique pour les compositions UHT oxydées sous air à 162 °. (b) Fitting des données sur la variation de masse à des cinétiques paraboliques pour des compositions UHT indiquant la formation d'une couche protectrice d'oxyde à 162 ° sous air. ZS+ montre un écart important par rapport à une cinétique parabolique.

Seul le matériau ZSTC n'a pas développé de couche protectrice (il a développé une couche vitreuse trop poreuse pour être protectrice, porosité probablement due à la formation de gaz CO et/ou CO₂). Excepté le matériau ZS+, toutes les compositions restantes présentent des cinétiques paraboliques, c'est-à-dire qu'il y a formation d'une couche protectrice, et que la cinétique est limitée par le transport d'oxygène à travers la couche en croissance. On note également que l'échantillon ZSTS (avec Ta) semble plus résistant vis-à-vis de l'oxydation que ZS, à quantité de SiC constante. La question est donc de savoir si, de l'additif TaSi₂, c'est Ta ou Si qui contribue à améliorer la résistance à l'oxydation à 1627°C.

Pour répondre à cette question, les auteurs ont pris soin d'inclure dans l'étude l'échantillon ZS+. Cet échantillon contient en effet la même quantité de ZrB₂ et de Si que ZSTS. Les différentes résistances à l'oxydation seront donc imputables au tantale. En effet, on constate une bien meilleure résistance à l'oxydation, via les résultats ATG, de ZSTS par rapport à ZS+. On peut également ajouter que si Si était responsable d'une meilleure résistance à l'oxydation, par exemple via une formation accrue de SiO₂, alors ZS+ devrait être plus résistant que ZS. Or c'est l'inverse qui se produit. C'est donc bien le tantale qui est responsable de l'amélioration de l'oxydation à 1627°C.

A 1927°C, le tantale n'a plus du tout le même effet sur la résistance à l'oxydation. L'inverse est même observé par les auteurs. Que l'oxydation soit réalisée au four ou en soufflerie, des phases

liquides sont formées, ce à quoi on peut aisément s'attendre puisque le point de fusion de Ta_2O_5 est de $1785^\circ C$ pour la phase basse température et $1872^\circ C$ pour la phase haute température. Les auteurs n'excluent pas la possibilité que le liquide ait pour composition une phase Zr-Ta.

Il est également intéressant de constater que l'addition de Ta sur un échantillon HfB_2-SiC diminue la résistance à l'oxydation de l'échantillon à $1627^\circ C$. L'effet est donc inverse à celui observé sur des échantillons ZrB_2-SiC . L'explication avancée par les auteurs est la suivante : le nombre de défauts disponibles au sein de HfO_2 est plus faible qu'au sein de ZrO_2 . En conséquence, les additions de Ta se font plus rarement et sont moins efficaces.

La quantité initiale de Ta ajoutée dans l'échantillon est également un facteur important. Opila *et al.* [46] ont étudié l'influence de la quantité de $TaSi_2$ (5 et 20 vol%) au sein de matériaux ZrB_2-SiC sur la résistance à l'oxydation, et ce à 1627 et $1927^\circ C$.

A $1627^\circ C$, l'addition de 20 vol% de $TaSi_2$ permet une meilleure résistance à l'oxydation comparée à ZS et $ZrB_2-SiC-5$ vol% $TaSi_2$. Ceci est visible par ATG, où une plus faible prise de masse est observée pour l'échantillon à 20 vol% $TaSi_2$ (Figure 1.10.8).

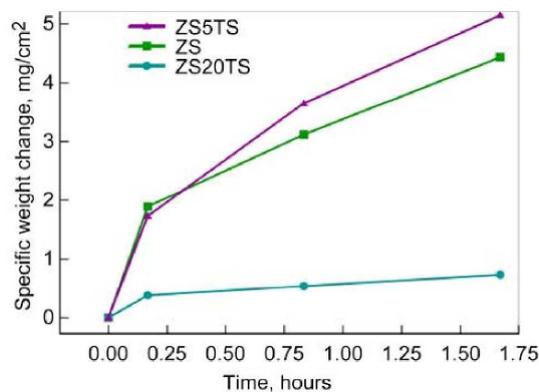


FIGURE 1.10. – Gains de masse obtenus à 162° sous air stagnant pour des échantillons Zr_2-Si contenant 0, 5 ou 20 vol% de $TaSi_2$. [46]

L'ajout de 20 vol% de $TaSi_2$ permet également une importante diminution de la taille de la couche d'oxyde (oxydation sous air, 100 min à $1627^\circ C$), comparée à celle développée sur un échantillon ZS (Figure 1.10.9). Des analyses complémentaires ont montré la présence de zones d'immiscibilité au sein de la phase vitreuse pour l'échantillon avec 20 vol% $TaSi_2$, celles-ci étant absentes pour l'échantillon à 5 vol% $TaSi_2$. On rappelle que cette immiscibilité est interprétée comme une augmentation de la viscosité de la phase vitreuse, et donc une diminution de la perméabilité de l'oxygène au sein de cette couche vitreuse.

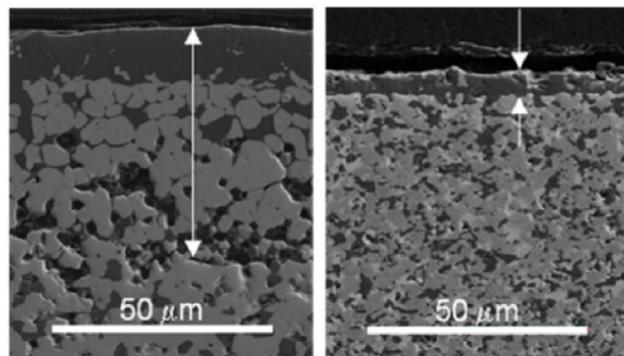
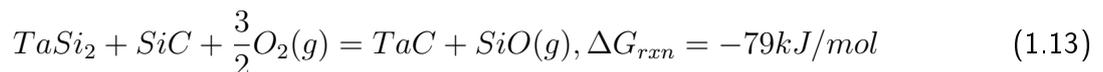


FIGURE 1.10.9 – Micrographies ME de coupes transversales de ZS et ZS-20 vol% $TaSi_2$ après oxydation à 162° pendant 100 min sous air stagnant. Les flèches blanches indiquent la taille de la couche d'oxyde. [46]

Lorsque les tests se déroulent à 1927°C, et non à 1627°C, les résultats diffèrent. A cette température, une trop grande quantité initiale de TaSi₂ est délétère vis-à-vis de l'oxydation. En effet, si le point de fusion de TaSi₂ est supérieur à 2200°C, le point de fusion de ses produits d'oxydation est de 1723°C pour SiO₂ et 1872°C pour Ta₂O₅. Si l'oxydation a lieu à 1927°C, la crainte est donc que TaSi₂ ne forme une phase liquide non protectrice. Néanmoins, dans le cas plus complexe d'un échantillon ZrB₂-SiC- TaSi₂, certains auteurs ont reporté la formation d'une phase Ta₂O₅-xZrO₂, avec x compris entre 5 et 8, et dont la température de fusion serait supérieure à 1870°C.

En pratique, cette stratégie ne fonctionne pas. Les auteurs ont additionné 5 vol% de TaSi₂ à un échantillon ZS, dans l'espoir que la faible quantité incorporée permettrait la formation de ZrO₂-Ta₂O₅, tout en modérant la formation de phase liquide. Après oxydation à 1927°C, il est vrai que la formation de phase liquide était plus faible comparée à celle formée par l'échantillon ZS 20 vol% TaSi₂, mais elle restait néanmoins trop importante et n'a pas permis d'améliorer la résistance à l'oxydation.

Après 50 minutes d'oxydation à 1927°C, la microstructure de l'échantillon est fortement affectée. Le substrat lui-même est modifié, on n'y retrouve aucune trace de TaSi₂. En plus de ZrB₂, SiC et (Zr,Ta)B_{1.5} (phase formée durant le frittage, par incorporation du Ta dans la structure ZrB₂), on observe en plus une phase (Ta,Zr)C_{1.4}. Ceci laisse penser qu'une réaction continue entre ZrB₂ et TaSi₂ a lieu. En outre, une réaction pouvant expliquer la perte de TaSi₂, l'apparition de vides et de carbure riche en tantale est la suivante :



Réaction d'autant plus plausible que, d'un point de vue thermodynamique, TaC semble plus stable que SiC ($\Delta G_f 1927C = -140kJ/mol$ vs $-41kJ/mol$).

L'étude de la microstructure après oxydation à 1927°C permet également de se rendre compte que le gain espéré par l'addition de TaSi₂ n'est pas obtenu. Cette microstructure est visible en Figure 1.10.10. On observe, comme attendu, la formation de l'oxyde ZrO₂. Néanmoins, il semble que l'incorporation de Ta au sein de la structure ZrO₂ ne dépasse 1,3 at%. Or, l'amélioration des propriétés vis-à-vis de l'oxydation par addition de TaSi₂ est, *a priori*, en partie due à la réduction des sites vacants en oxygène via l'incorporation de Ta pentavalent au niveau de sites Zr tétravalent, diminuant ainsi le transport d'oxygène à travers ZrO₂. Cet effet n'est donc ici que très peu assuré.

Aucune phase purement Ta₂O₅ n'est observée. En revanche, des précipités submicroniques d'oxyborures de Ta sont dispersés au sein de la zone ZrO₂ et SiO₂. En fait, à la température d'étude, Ta a plutôt tendance à former des oxyborures, des silicates et des zirconates, ce qui se traduit par une formation importante de phase liquide et une diminution de la résistance à l'oxydation.

1.10.3 Influence de la pression partielle en oxygène P_{O₂}

Influence de P_{O₂} sur l'oxydation de ZrB₂-SiC

La pression partielle en oxygène est un facteur déterminant car elle influence les réactions d'oxydation que subiront le matériau. En outre, on sait lors des rentrées atmosphériques, la pression en O₂ diminue car l'oxygène entre en collision avec le véhicule hypersonique.

Seong *et al.* [47] ont étudié l'influence de la P_{O₂} sur le comportement à l'oxydation de divers composites. Plus précisément, ils ont soumis 4 échantillons (ZrB₂, ZS20, ZS30 et ZS40) à des tests de 10 heures à 1500°C sous air (P_{O₂} = 2.10⁴ Pa) et sous P_{O₂} = 10⁻⁸ Pa (Cette faible pression partielle en oxygène est obtenue en utilisant une atmosphère CO/CO₂ (CO₂ : 0,002 mol), ce qui implique la présence d'un débit de gaz de 50 cm³/min).

Les microstructures des différents échantillons sont visibles en Figure 1.10.11 et en Figure 1.10.12.

On constate en premier lieu que lorsque les tests sont effectués sous air, une couche de SiO₂ se forme en surface dans le cas des échantillons contenant du SiC. Cette couche est absente lors des

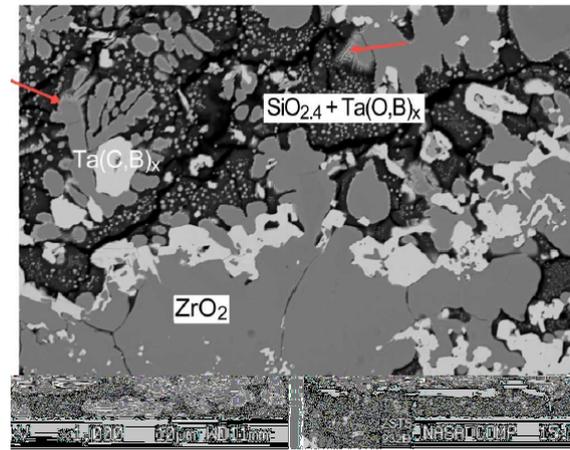


FIGURE 1.10.10 – Micrographie ME du milieu de la couche d'oxyde d'un échantillon ZS 20 vol% $TaSi_2$ formée après oxydation à 192° sous air stagnant pendant 5 cycles de 10 minutes. Les flèches rouges indiquent l'éclaircissement en périphérie des zones de zircon indiquant un enrichissement en Ta. [46]

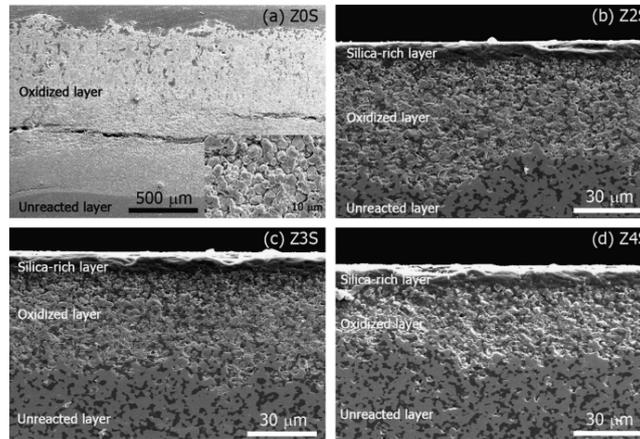


FIGURE 1.10.11 – Micrographies ME d'échantillons $Zr_{2-x}Si$ à 1500° pendant 10 h sous air. (a) $x=0$, (b) $x=20$, (c) $x=30$, (d) $x=40$. [4]

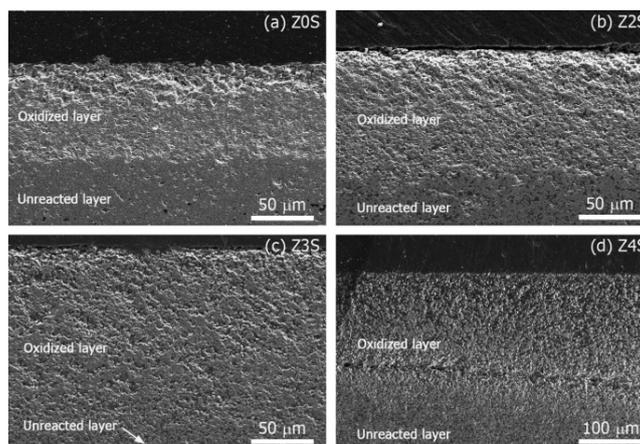
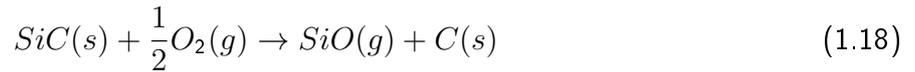
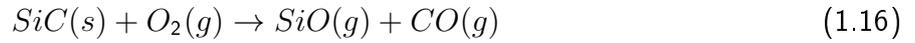
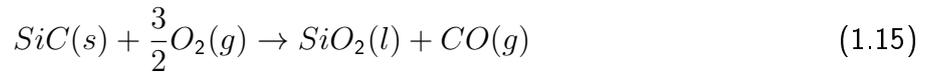
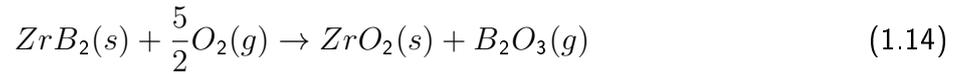


FIGURE 1.10.12 – Micrographies ME d'échantillons $Zr_{2-x}Si$ à 1500° pendant 10 h à $P_{O_2} = 10^{-8}$ Pa. (a) $x=0$, (b) $x=20$, (c) $x=30$, (d) $x=40$. [4]

tests à basse P_{O_2} . Ceci nous montre que la pression partielle en oxygène est un facteur déterminant dans le type d'oxydation (active/passive) que subit le SiC. Pour analyser ces résultats, considérons les réactions suivantes :



A 1500°C, la frontière entre les réactions 1.15 et 1.16 se situe à $P_{\text{O}_2} = 8.8 \times 10^{-13}$ Pa. En-deçà de cette pression partielle en oxygène, c'est la réaction $\text{SiC} \rightarrow \text{SiO}(g)$ qui est privilégiée. Au-delà de cette limite, c'est la réaction $\text{SiC} \rightarrow \text{SiO}_2(l)$ qui est privilégiée. On déduit de cela que la zone dépourvue de SiC ne peut se former que si la pression partielle en O_2 est inférieure à cette limite. Cela n'est pas *a priori* le cas pour les tests sous air car on n'observe pas de zone dépourvue de SiC (On observe simplement une couche constituée des oxydes ZrO_2 et SiO_2). Cela signifie que la pression partielle en O_2 à l'interface entre la couche oxydée et la couche n'ayant pas réagi était supérieure à 8.8×10^{-13} Pa. Le SiC a formé du SiO_2 qui est remonté jusqu'à la surface et a alimenté la couche vitreuse surfacique.

Pour les tests effectués à faible pression partielle d'oxygène, deux différences importantes sont observées par rapport aux tests sous air : l'absence de couche vitreuse riche en silice au niveau de la surface des échantillons et la présence d'une zone dépourvue de SiC. Comme on l'a vu précédemment, ces différences découlent probablement de la même cause. Sous ces conditions, la pression partielle en oxygène au sein du matériau est en deçà de la valeur frontière, provoquant une oxydation active du SiC qui forme alors des composés volatils ($\text{SiO}(g)$ et $\text{CO}(g)$, Réaction 1.16, 10^{-15} Pa < P_{O_2} < 8.8×10^{-13}) qui s'échappent ensuite du matériau. Il est également possible que l'évaporation du SiC se fasse en deux étapes : $\text{SiC} \rightarrow \text{SiO}_2(l) \rightarrow \text{SiO}(g)$ (Réactions 1.15 et 1.17, 8.8×10^{-13} Pa < P_{O_2} < 10^{-5} Pa). En outre, ZrB_2 est stable en-deçà de $P_{\text{O}_2} \sim 1.9 \times 10^{-11}$ Pa.

Ces tests permettent donc de mettre en évidence l'influence de la pression partielle en oxygène sur la microstructure des échantillons ZrB_2 -SiC. Pour former une couche protectrice vitreuse riche en silice, il faut que la pression partielle en oxygène au contact des particules de SiC soit supérieure à une valeur frontière, qui est de 8.8×10^{-13} Pa à 1500°C, frontière entre l'oxydation active et passive du SiC.

L'influence de la concentration initiale en SiC est également étudiée par les auteurs. Les épaisseurs de couche oxydée sont compilées dans le Tableau.1.10.3.

Échantillons	$P_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-4}$ Pa	$P_{\text{O}_2} = 10^{-8}$ Pa
ZS0	1150	93.1
ZS20	65.5	132
ZS30	52.2	147
ZS40	47.6	172

Tableau 1.10.3 – Épaisseurs des couches oxydées en m pendant 10h à 1500° sous deux pressions partielles en oxygène différentes.

En premier lieu, évacuons le cas du ZS0 (i.e. ZrB_2 sans SiC) sous air. Il se forme une couche d'oxyde très grande par rapport aux autres échantillons car aucun élément ne forme de couche protectrice après oxydation (SiO_2 est évidemment absent et B_2O_3 s'évapore trop rapidement à cette

température). Lorsque du SiC est initialement présent dans l'échantillon, on constate que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée est d'autant plus grande que la concentration en SiC est faible. Ceci est cohérent car on a vu que sous air, le SiC s'oxydait passivement. Une plus grande concentration de SiC offre donc une plus grande source potentielle de SiO₂ donc de barrière à l'oxydation, d'où une plus faible épaisseur de matériau oxydé.

En revanche, lors des tests sous basse pression partielle en oxygène, la tendance s'inverse : l'épaisseur de la couche oxydée décroît lorsque la concentration en SiC diminue. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'oxydation active du SiC en SiO(g) est facilitée lorsqu'il y a plus de SiC. En effet, à ces pressions en oxygène, le SiC est préférentiellement attaqué par rapport à ZrB₂, et il subsiste donc une zone poreuse (grossièrement : ZrB₂ "moins" le SiC). Cette porosité est d'autant plus grande qu'il y a beaucoup de SiC, et cette porosité constitue un chemin par lequel l'oxygène et les gaz peuvent passer, et ce d'autant plus que les particules de SiC sont initialement interconnectées.

Les auteurs ont également remarqué que les cinétiques d'oxydation variaient en fonction de la pression partielle en oxygène. Les cinétiques sont visibles en Figure 1.10.13 (haut P_{O₂}) et Figure 1.10.14 (bas P_{O₂}). Sous air, on voit que les composites ZrB₂-SiC subissent une oxydation à cinétique parabolique suivant l'équation $d^2 = k_p t$ (avec d la profondeur d'oxydation, k_p la constante de cinétique parabolique et t le temps). A haut P_{O₂}, on constate bien qu'en augmentant la quantité initiale de SiC, la couche d'oxydation croît moins rapidement avec le temps grâce à l'effet protecteur de SiO₂(l). Ceci se traduit dans les constantes paraboliques qui sont de 1,25 x 10⁵, 433, 269 et 232 μm²/h pour respectivement ZrB₂- 0, 20, 30, 40 vol% SiC.

A faible P_{O₂}, deux différences importantes sont visibles. Tout d'abord, l'influence de la concentration en SiC s'inverse : pour une même durée d'oxydation, un échantillon contenant plus de SiC sera plus profondément oxydé qu'un échantillon en contenant moins. En effet, on a vu qu'à faible pression partielle en oxygène, l'oxydation du SiC était majoritairement active et prédominante par rapport à l'oxydation de ZrB₂. Ensuite la cinétique est fonction de la durée d'oxydation : avant 3 heures d'oxydation, les échantillons s'oxydent via une cinétique parabolique (contrôlée par la diffusion) et après 3 heures, la cinétique devient linéaire. (Sauf pour l'échantillon purement ZrB₂, qui suit une cinétique exclusivement parabolique). Avant 3 heures, la cinétique peut être décrite par l'équation $d^2 = k_p t$ et après 3 heures par l'équation $d = k_L t$ (avec k_L la constante de cinétique linéaire). Les différentes constantes sont compilées dans le Tableau.1.10.4. Ce changement de cinétique peut s'expliquer par une augmentation, au cours de l'oxydation, de l'interconnectivité des défauts (pores connectés ou fissures) due au départ du SiC ainsi qu'à la dissociation de SiO₂ amorphe en SiO. C'est cette augmentation de l'interconnectivité qui expliquerait le passage d'une cinétique parabolique à une cinétique linéaire, et qui expliquerait également le fait qu'une augmentation de la quantité initiale de SiC favorise l'oxydation de l'échantillon.

Composites	Atmosphère					
	Air		Faible P _{O₂}			
	k _p (m ² =h)	Marge d'erreur	k _p (m ² =h, 0-3 h)	Marge d'erreur	k _L (m=h, 3-10 h)	Marge d'erreur
ZS0	125442	12610	811 (1-10h)	24,61	-	-
ZS20	433,25	11,74	1007	5,81	9,262	0,2510
ZS30	269,43	14,85	1824	8,78	10,972	0,1478
ZS40	231,61	6,40	2206	151,61	11,971	0,1202

Tableau 1.10.4 – onstantes cinétiques paraboliques et linéaires calculées pour les échantillons Zr_{2-x} vol% Si oxydés à 1500° sous différentes pressions partielles d'oxygène. [4]

En conclusion de cette partie, nous pouvons retenir ceci de l'influence de la pression partielle en oxygène : celle-ci détermine quelle réaction sera prioritaire sur l'autre entre SiC → SiO₂(l) et SiC

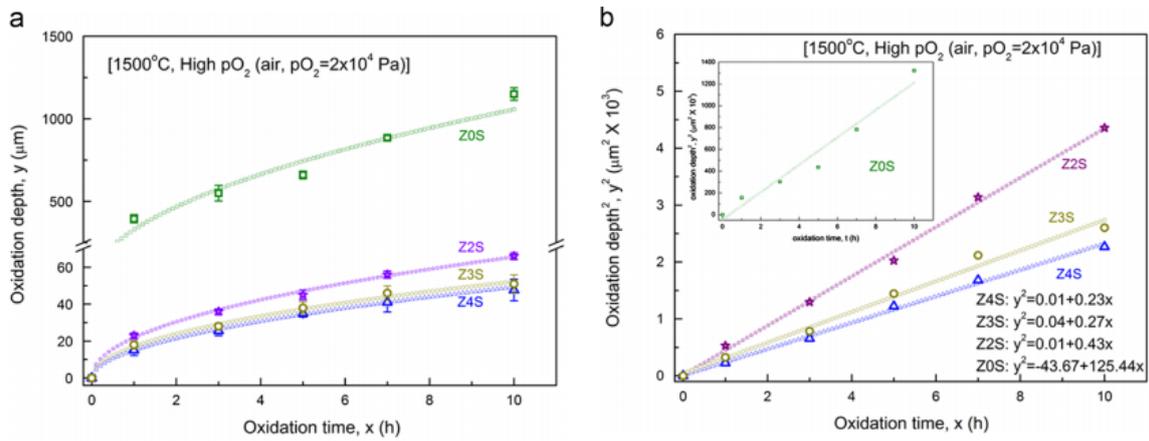


FIGURE 1.10.13 – omportement à l'oxydation de composites Zr_{2-x} vol% Si à 1500° sous air pendant 10h. (a) taille de la couche d'oxydation (m) vs. temps (h). (b) le carré de la taille de la couche d'oxydation (m²) vs. temps (h). [4]

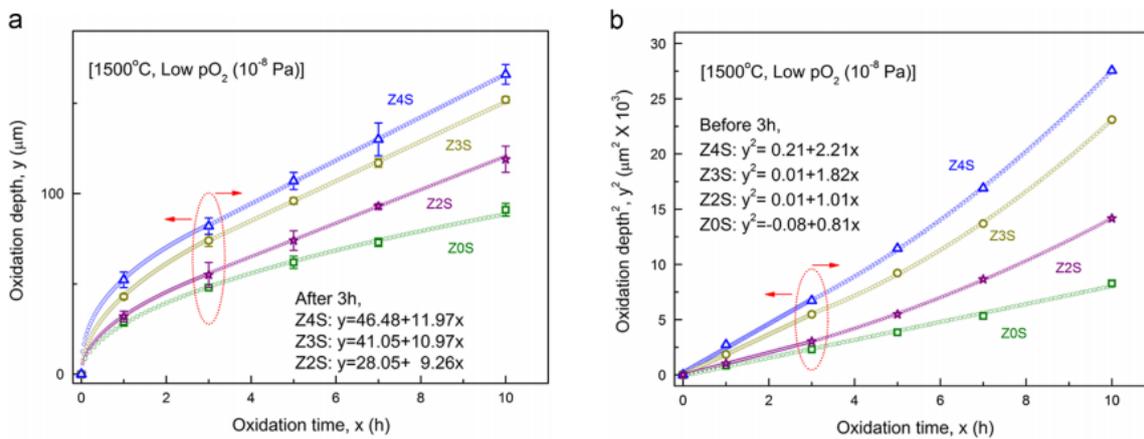


FIGURE 1.10.14 – omportement à l'oxydation de composites Zr_{2-x} vol% Si à 1500° sous bas P_{O₂} pendant 10h. (a) taille de la couche d'oxydation (m) vs. temps (h). (b) le carré de la taille de la couche d'oxydation (m²) vs. temps (h). [4]

→ SiO(g). Lorsque la pression partielle en oxygène est suffisamment haute, l'oxydation passive est privilégiée. On observe donc la formation d'une couche protectrice vitreuse, expliquant les cinétiques paraboliques observées, ainsi qu'une meilleure protection à l'oxydation lorsque la quantité de SiC augmente. Lorsque la pression partielle est suffisamment basse, l'oxydation active est privilégiée et aucune couche protectrice ne se forme. Les cinétiques observées sont paraboliques puis linéaires car l'augmentation progressive de l'interconnectivité des défauts au sein de l'échantillon favorise l'oxydation, car l'oxygène peut "atteindre" plus facilement les zones de SiC.

Influence de P_{O₂} sur l'oxydation de HfB₂-SiC

Hinze *et al.* [30] ont étudié la cinétique d'oxydation d'échantillons HfB₂-20 vol% SiC à pression totale constante (3,3x10⁻¹ atm) mais à différentes pressions partielles en oxygène. Durant chaque test à 1400°C et durant 24 h, la consommation d'oxygène est mesurée en permanence et permet l'étude des cinétiques d'oxydation en fonction de la P_{O₂}. Afin de contrôler la pression partielle en oxygène tout en maintenant constante la pression totale, différentes compositions gazeuses ont été utilisées selon la P_{O₂} désirée : Pour une P_{O₂} de 3,3 x 10⁻¹ atm, un gaz O₂ pur est utilisé. Pour une P_{O₂} de 3,3 x 10⁻², 3,3 x 10⁻³ et 3,2 x 10⁻⁴ atm, un mélange O₂/Ar est utilisé. Enfin, pour les très faibles P_{O₂} de 7,9 x 10⁻⁷ et 3,6 x 10⁻⁹ atm, un mélange CO/CO₂ est utilisé. Les résultats sont compilés en Figure 1.10.15. Les résultats sont présentés en gain de masse surfacique au carré en

fonction du temps.

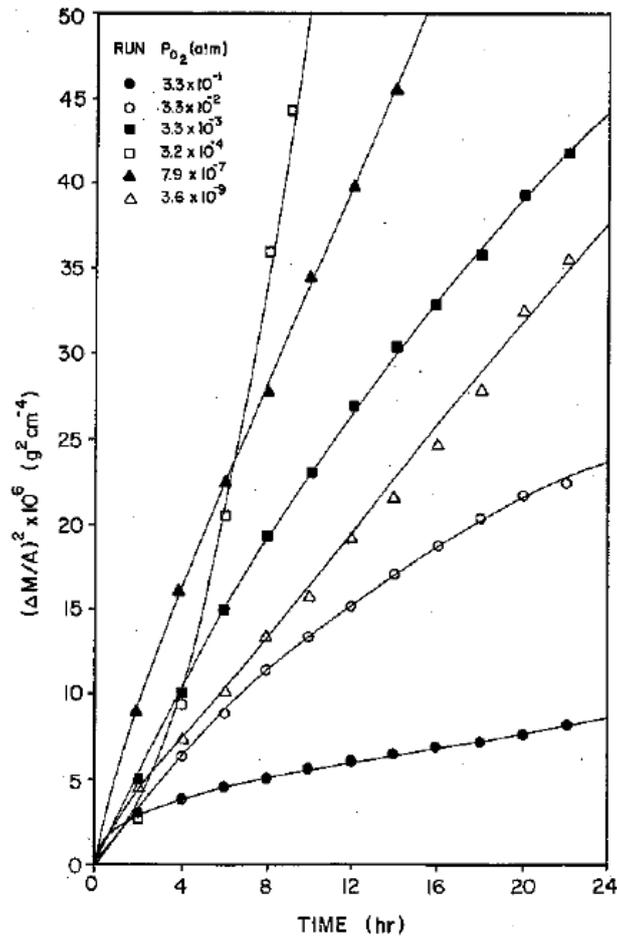


FIGURE 1.10.15 – consommation totale d'oxygène par Hf₂-Si en fonction de la pression partielle en oxygène. ● O₂, ○; ■; □ O₂/ r, ▲; △ O/ O₂. [30]

Ces résultats montrent que l'influence de la pression partielle en oxygène n'est pas constante. Grossièrement, on constate que la consommation en oxygène d'un échantillon au cours du temps augmente lorsque la pression partielle diminue, et ce jusqu'à $3,2 \times 10^{-4}$ atm. En diminuant encore la pression partielle, la consommation d'oxygène de l'échantillon diminue. On peut également ajouter que toutes les cinétiques observées sont plus lentes qu'une cinétique parabolique, à l'exception de $P_{O_2} = 3,2 \times 10^{-4}$ atm où la cinétique est linéaire. A cette pression partielle, c'est principalement l'oxydation active du SiC qui se produit, formant du SiO(g). On observe alors cet important gain de masse et non une perte, car l'instrument utilisé ici mesure bien la consommation d'oxygène et non le gain de masse (les gaz se condensent sur un creuset en alumine à plus faible température, permettant ainsi de mesurer la quantité d'oxygène impliquée dans la formation de produits gazeux comme B₂O₃ et SiO, mais pas CO ni CO₂). En sus de ces observations, on notera qu'aux très faibles pressions partielles d'oxygène, la cinétique est parabolique donc a priori contrôlée par la diffusion, mais les taux d'oxydation sont supérieurs à ceux observés aux fortes pressions partielles (O₂ pur et $P_{O_2} = 3,3 \times 10^{-2}$ atm).

Comme on n'observe que la consommation d'oxygène, il convient de coupler cette analyse avec celle la microstructure, afin de bien faire la part des choses entre la consommation d'oxygène issue d'une oxydation passive, et celle résultant d'une oxydation active. Ainsi, est présentée en Figure 1.10.16 une micrographie optique de l'échantillon HS après oxydation, sous $P_{O_2} = 3,2 \times 10^{-4}$ atm. Comme attendu, une épaisse couche d'HfO₂ s'est formée et on n'observe aucune couche vitreuse SiO₂. On observe par contre une importante couche dépourvue de SiC. Ceci nous conforte dans l'idée

que la forte consommation d'oxygène observée pour cet échantillon résulte bien d'une oxydation importante et active du SiC. La micrographie est à comparer avec celle de l'échantillon oxydé sous oxygène pur, cf. Figure 1.10.17. Cet échantillon, caractérisé par un faible taux d'oxydation (comparé aux autres) et une cinétique plus lente que la parabolique, présente en effet une couche vitreuse SiO₂ en surplomb d'une couche d'HfO₂, et aucune zone dépourvue de SiC n'est détectée. On a donc bien formation d'une couche protectrice vis-à-vis de l'oxydation.

En ce qui concerne les échantillons oxydés sous mélange gazeux O₂/Ar (excepté P_{O₂} = 3,2 x 10⁻⁴ atm), l'observation d'une cinétique parabolique, et sa tendance décroissante avec le temps, laisse penser que la cinétique est ici contrôlée par la diffusion d'oxygène à travers les chemins courts-circuits au sein de la couche HfO₂, le nombre de ces chemins diminuant avec le temps. Ce phénomène avait été préalablement observé par Smeltzer *et al.* [48] et permettait l'interprétation de l'oxydation initiale des métaux Zr et Hf. Ainsi, si la formation de SiO₂ diminue avec la diminution de P_{O₂}, comme cela est observé lors de l'oxydation du SiC, il faut plus de temps pour former SiO₂ et donc les chemins courts-circuits sont efficaces plus longtemps, par rapport à l'oxydation d'un échantillon sous oxygène pur. Ainsi, le mécanisme d'oxydation aux plus basses pressions partielles en oxygène serait similaire à celui sous oxygène pur, sauf que les courts-circuits ont une plus grande durée de vie dans les premiers cas.

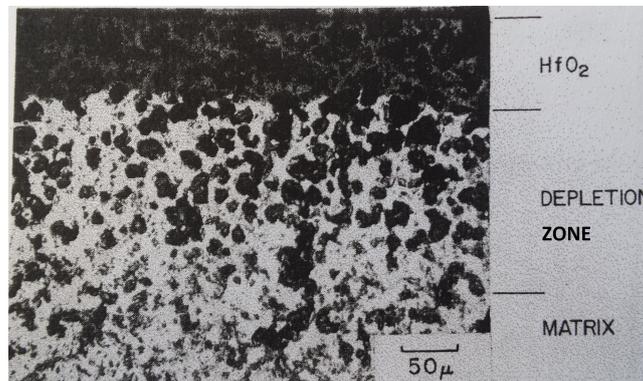


FIGURE 1.10.16 – Micrographie optique d'un échantillon Hf₂-Si oxydé à 1400° pendant 24h, P_{O₂} = 3,2 x 10⁻⁴ atm.[30]

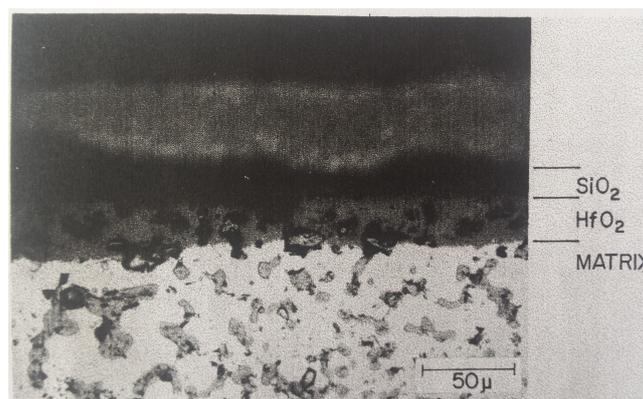


FIGURE 1.10.1 – Micrographie optique d'un échantillon Hf₂-Si oxydé à 1400° pendant 24h, P_{O₂} = 3,3 x 10⁻¹ atm.[30]

Des observations plus fines de la microstructure accessibles grâce au MEB permettent de déceler les différences de microstructures entre les couches d'HfO₂ développées par ces deux échantillons (Figure 1.10.18). On remarque ainsi que la couche d'HfO₂ développée par l'échantillon oxydé à P_{O₂} = 3,3 x 10⁻¹ atm est plus dense que celle formée à plus faible P_{O₂}, celle-ci développant une couche HfO₂ parsemée de trous et de pores, au travers desquels SiO(g) peut aisément s'échapper, ce qui est

un élément d'explication du fait que l'oxydation se fasse de plus en plus rapidement avec le temps à cette pression partielle en oxygène.

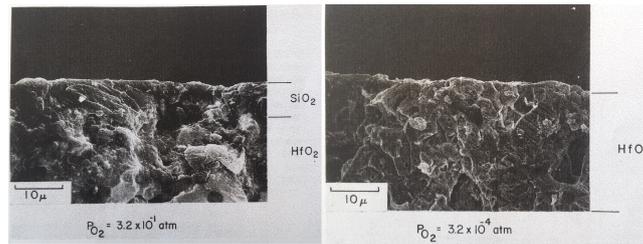
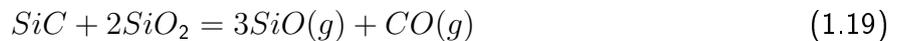


FIGURE 1.10.1 – Micrographies ME montrant l'effet de la pression partielle en oxygène sur la morphologie de la couche d'oxyde. Les échantillons ont été oxydés à 1400° pendant 24 h.[30]

Concernant les échantillons oxydés sous très faible P_{O_2} (i.e. $7,9 \times 10^{-7}$ atm et $3,6 \times 10^{-9}$ atm), les micrographies optiques, visibles en Figure 1.10.19, montrent la présence en surface de globules de SiO_2 , surplombant une couche d' HfO_2 . Aucune zone dépourvue de SiC n'est détectée. On a vu précédemment que les cinétiques étaient paraboliques après une brève période transitoire, et que les taux d'oxydation étaient supérieurs à ceux observés sous oxygène pur. En outre, ces taux diminuent quand la pression partielle en oxygène diminue à partir de $P_{O_2} = 7,9 \times 10^{-7}$ atm. Le SiO_2 formé n'est pas protecteur car il ne forme en rien une couche cohérente en surface. Bien que le mécanisme de formation des globules ne soit pas éclairci, il semble que l'étape cinétiquement déterminante dans ces cas soit la diffusion volumique de l'oxygène à travers la couche HfO_2 . L'oxydation active du SiC n'est pas observé sous mélange CO/CO_2 . Une explication possible est que, pour les échantillons oxydés sous cette atmosphère, la pression partielle en CO autour de l'échantillon est trop élevée, ce qui fait que les deux réactions suivantes :



et



sont retardées et/ou décalées vers la gauche.

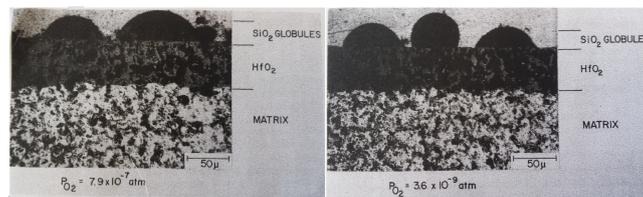


FIGURE 1.10.19 – Micrographies optiques de deux échantillons Hf_2Si oxydés à 1400° pendant 24 h sous mélange gazeux O/ O_2 . [30]

1.10.4 Influence d'espèces dissociées au sein de l'atmosphère oxydante

Dans les environnements de type vol hypersonique, il se crée une onde de choc qui peut localement atteindre des températures extrêmes. Ceci provoque l'excitation et la dissociation de molécules dans l'air, qui vont ensuite se trouver au contact des parties saillantes de l'aéronef. L'étude de l'oxydation des UHTC sous air dissocié est donc d'intérêt. Marschall *et al.* [49] ont étudié l'oxydation d'échantillons ZrB_2 -30 vol% SiC (ZS30) sous flux d'air subsonique (à l'inverse des tests sous arc-jet

qui opèrent en régime supersonique) à faible pression statique (10 kPa) et partiellement dissocié au sein d'un Plasmatron 1,2 MW. Les températures d'étude sont 1250, 1360 et 1575°C. Ces températures correspondent aux températures de surface atteintes par l'échantillon durant le test. L'oxydation dure 10 minutes.

Toutes les surfaces des échantillons testés étaient noires, brillantes et lisses après test, indiquant la formation d'une couche d'oxyde vitreuse. Les microstructures des différents échantillons après tests sont visibles en Figure 1.10.20. On y voit la formation d'une couche vitreuse surfacique SiO_2 (confirmé par EDS) contenant des cristallites ZrO_2 . En-deçà, on a une couche de zircone.

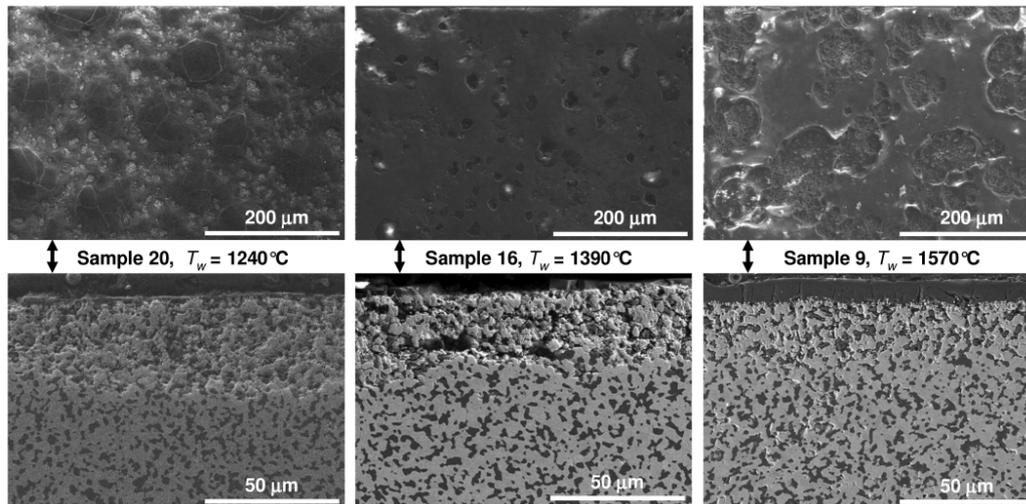


FIGURE 1.10.20 – Micrographies ME des échantillons ZS30 post-test, ayant atteint la température d'équilibre de 1240, 1390 et 1570 °C durant l'exposition au Plasmatron pendant 10 minutes, à différents niveaux de puissance. La rangée supérieure montre les surfaces oxydées, la rangée inférieure montrent les sections transversales. [49]

Les tailles des différentes couches (couche vitreuse SiO_2 : Layer 1 et ZrO_2 : Layer 2) sont reportées dans la Figure 1.10.21. On constate que la taille de la couche vitreuse croît avec la température, et qu'à une température donnée (1360-1390°C) elle croît également avec la durée du test (cinétique parabolique observée). A cette température, la couche de zircone suit également une cinétique parabolique, ce qui est cohérent avec une cinétique limitée par la diffusion, limitation due à la formation d'une couche vitreuse stable. Lorsque l'on fait varier la température, on constate que la taille de la couche de zircone diminue vers 1360°C, puis augmente à 1550°C : ceci traduit la compétition entre le transport des molécules oxydantes qui est thermo-activé, et la croissance de la couche vitreuse qui ralentit la diffusion de l'oxygène.

Les auteurs ont comparé ces résultats à ceux d'échantillons oxydés sous air (10 kPa) à des températures et des durées similaires, afin d'observer l'influence de la dissociation de l'air. Ils n'ont étudié que les différences au niveau de la surface des échantillons. Ils ont donc observé qu'à 1250°C, l'oxyde vitreux et les grains de zircone étaient ségrégués en de bien plus larges régions par rapport aux tests sous Plasmatron. A 1575°C, la surface est composée de grains de zircone dans une matrice vitreuse, sans qu'il n'y ait de couche vitreuse distincte. L'échantillon apparaît gris-blanc, ce qui est fort différent de la couleur noire observée pour les échantillons au Plasmatron, et indique la présence en surface de larges grains de zircone. Il semble donc que sous air dissocié, la formation de silice soit plus rapide, ou bien que l'évaporation de celle-ci soit plus lente. Les auteurs ont effectué des calculs d'énergie libre montrant que la réaction du SiC est thermodynamiquement plus avantageuse avec l'oxygène atomique qu'avec l'oxygène moléculaire.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Balat-Pichelin *et al.* [50], qui a étudié la transition oxydation passive/active entre 1400 et 1700°C, sous faible pression partielle d'oxygène (200-2100Pa), avec de l'oxygène moléculaire ou atomique, et qui a trouvé que sous oxygène atomique (condition

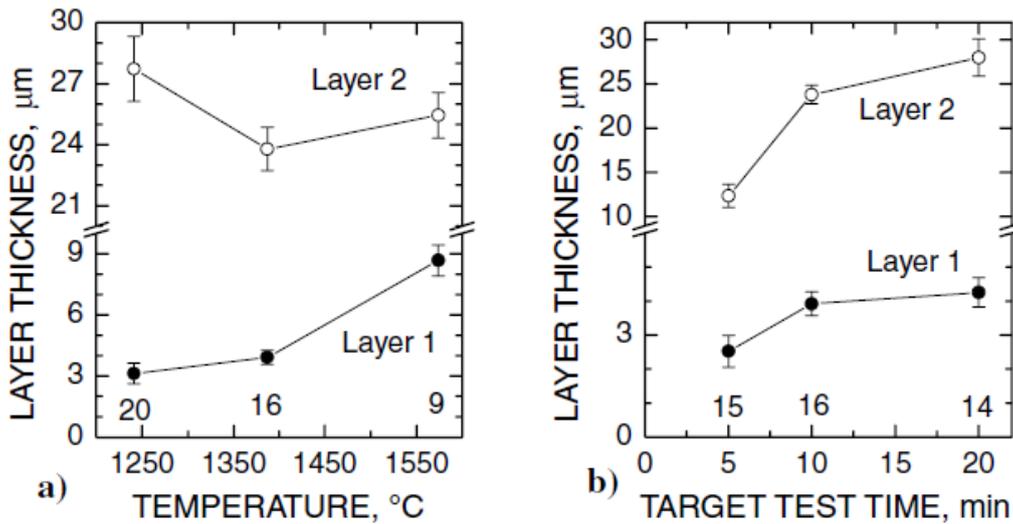


FIGURE 1.10.21 – Epaisseurs des couches d'oxyde (Layer 1 : SiO_2 et Layer 2 : ZrO_2) des échantillons selon (a) la température d'équilibre pendant 10 minutes et (b) la durée du test à une température d'équilibre comprise entre 1360 et 1390° . [49]

Plasmatron), la formation d'une couche passive de silice était favorisée à faible pression par rapport à l'oxygène moléculaire (condition four).

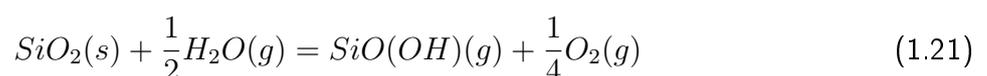
1.10.5 Influence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante

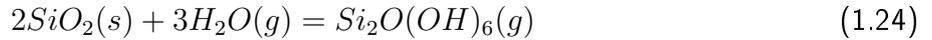
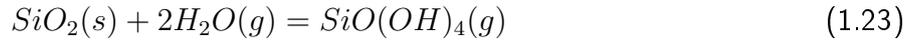
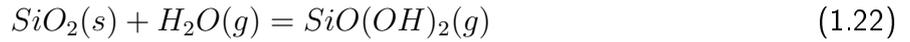
Généralités sur l'oxydation des UHTC sous vapeur d'eau

La présence de vapeur d'eau lors de l'oxydation de métaux ou d'alliages à haute température est source de plusieurs conséquences : concernant la croissance de la couche d'oxyde, toutes les étapes (adsorption, dissociation, diffusion) sont modifiées en présence d'eau. Sauf rares exceptions, la tendance est que la vapeur d'eau accélère les réactions d'oxydation. En outre, les morphologies des couches d'oxyde issues d'oxydation sous vapeur d'eau diffèrent par rapport aux conditions sèches : la structure est souvent plus poreuse. La vapeur d'eau a tendance à former des hydroxydes plus volatils que les oxydes. Les propriétés mécaniques sont également affectées.

L'oxydation du silicium a été fort bien étudiée par Deal et Grove [51] en atmosphère sèche ou humide. La relation qu'ils ont obtenue pour la croissance d'une couche d'oxyde à partir de Si est : $x_0^2 + Ax_0 = B(t + r)$ où x_0 est l'épaisseur de la couche d'oxyde, B est la constante cinétique parabolique, B/A est la constante cinétique linéaire et r est la taille initiale de la couche d'oxyde. Aux faibles épaisseurs, la cinétique est plutôt linéaire tandis qu'aux grandes épaisseurs, elle est plutôt parabolique. La cinétique linéaire résulte des réactions interfaciales et de la rupture des liaisons Si-Si, tandis que la cinétique parabolique est liée aux processus contrôlés par diffusion. Pour la gamme de température 920–1200°C, ces auteurs ont montré que les constantes linéaires et paraboliques sous oxygène humide étaient supérieures à celles sous oxygène sec d'au moins un ordre de grandeur. Les principales espèces diffusantes sont, en condition sèche, l'ion superoxyde O_2^- et, en condition humide, l'eau moléculaire.

Copland *et al.* [52] ont étudié l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation de SiO_2 , ceci pouvant avoir un effet dégradant sur l'intégrité de la couche vitreuse rencontrée lors de l'oxydation d'UHTC. Les différentes réactions sont listées ci-dessous :





Les auteurs ont concentré l'étude sur la formation des espèces issues des réactions 1.22 et 1.23. En effet, celles-ci semblent largement majoritaires par rapport aux deux autres. En faisant ce postulat, les auteurs sont parvenus à estimer les quantités relatives de $\text{Si}(\text{OH})_4$ et de $\text{SiO}(\text{OH})_2$ issues de l'évaporation de SiO_2 sous vapeur d'eau, et ce à différentes températures, en utilisant la méthode de transpiration. La méthode de transpiration permet de mesurer la pression de vapeur des molécules contenant du Si en équilibre avec SiO_2 (cristobalite) et le gaz convecteur $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$, avec différentes pressions partielles d'eau $X_{\text{H}_2\text{O}}$.

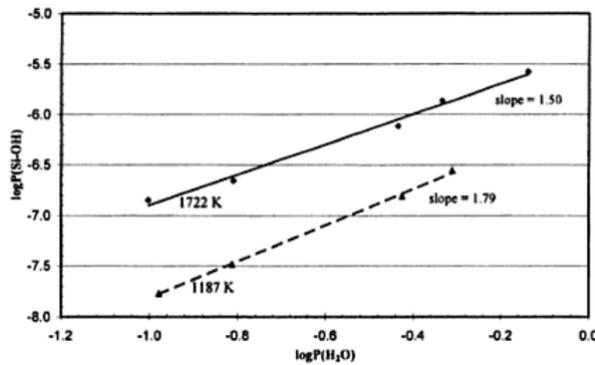
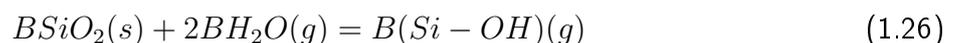


FIGURE 1.10.22 – Effet de $X_{\text{H}_2\text{O}}$ - ou $P(\text{H}_2\text{O})$ - sur la pression partielle de vapeur contenant Si à 11 et 1 22 K, à partir du postulat que les espèces sous forme vapeur avec Si ne contiennent qu'un seul atome Si par molécule. [52]

Nous pouvons observer en Figure 1.10.22 la pression partielle en $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{SiO}(\text{OH})_2$ (notée $P(\text{Si-OH})$) en fonction de la pression partielle en eau à deux températures différentes. En analysant les pentes de ces courbes, les auteurs peuvent remonter aux fractions molaires des deux hydroxydes selon la température via le raisonnement suivant : Soient A et B les fractions de $\text{SiO}(\text{OH})_2$ et $\text{Si}(\text{OH})_4$ au sein de la phase vapeur contenant Si. $A = P(\text{SiO}(\text{OH})_2)/P(\text{Si-OH})$ et $B = P(\text{Si}(\text{OH})_4)/P(\text{Si-OH})$ et corollairement $A+B = 1$. Soient les équations décrivant les réactions :



qui combinées donnent :

$$\text{SiO}_2(s) + (A + 2B)\text{H}_2\text{O}(g) = (\text{Si-OH})(g) \quad K = \frac{P(\text{Si-OH})}{P(\text{H}_2\text{O})^{A+2B}} \quad (1.27)$$

La pente est $d\log P(\text{Si-OH})/d\log P(\text{H}_2\text{O}) = A + 2B$, et l'on peut alors estimer la valeur des fractions aux deux températures. A 1187 K, $A = 0,208$ et $B = 0,792$ et à 1722 K, $A = 0,498$ et $B = 0,502$. Ceci montre de façon qualitative que $\text{Si}(\text{OH})_4$ est l'espèce dominante aux basses températures, et que la fraction de $\text{SiO}(\text{OH})_2$ augmente avec la température. Il est à noter que ces résultats, dans leur aspect qualitatif, confirment d'autres travaux, notamment ceux de Krikorian ([53]), dont les résultats sont visibles en Figure 1.10.23.

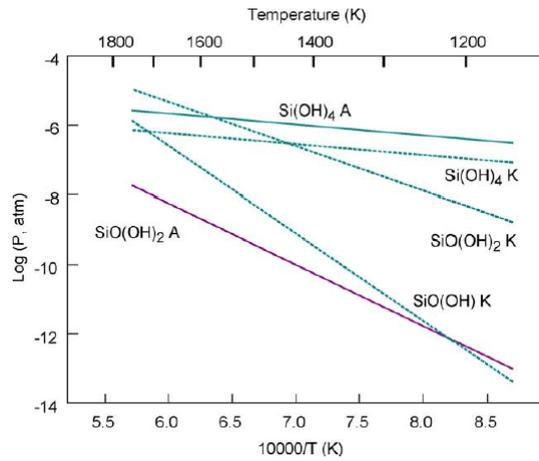


FIGURE 1.10.23 – Pressions de vapeur calculées des espèces Si-OH en équilibre avec SiO_2 avec $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,3$ et $P(\text{total}) = 1$ bar. Les lignes au label K ont été calculées à partir des fonctions thermodynamiques estimées par Krikorian [53], basées sur le comportement pseudo halide des fonctions hydroxyles. Les lignes au label A ont été calculées à partir des fonctions thermodynamiques estimées par Ilendorf et al [54] à partir de calcul ab initio.

Croissance de couche d'oxyde

Le phénomène d'oxydation implique plusieurs processus à la fois concurrents et séquentiels. Adsorption de l'oxydant et, si une espèce ionique est impliquée dans la croissance d'oxyde, dissociation, et diffusion des cations ou anions à travers la couche d'oxyde en croissance. La diffusion des défauts dans les oxydes contrôle le transport anionique et/ou cationique, sauf si la diffusion moléculaire de gaz est impliquée.

Transport de molécules dans la silice vitreuse

Cette section est particulièrement intéressante, puisque dans le cas des UHTC contenant du SiC, l'expérience montre que l'on se retrouve fréquemment avec une couche surfacique vitreuse majoritairement composée de SiO_2 . La silice vitreuse est constituée d'un réseau plutôt ouvert. Dans le cas d'atmosphères oxydantes, l'oxygène moléculaire est le principal moyen de transport d'oxygène pendant la formation de la silice. Dans le cas d'atmosphères contenant de la vapeur d'eau, c'est l'eau moléculaire qui est l'espèce dominante et l'on observe alors généralement un accroissement de la vitesse d'oxydation. Cette observation peut surprendre si l'on tient compte du fait que le coefficient de diffusion de l'eau est plus faible que celui de l'oxygène dans la silice. Néanmoins, Deal et Groves tiennent compte du fait que la croissance de la silice est contrôlée par la concentration à l'équilibre, et celle-ci est trois fois plus grande pour l'eau que pour l'oxygène.

Diffusion moléculaire

Pour que des molécules puissent diffuser à travers la couche d'oxyde, il est important que des fissures soient créées. Il existe des exceptions comme la silice vitreuse qui possède un réseau ouvert qui permet le transport de grosses molécules.

En outre, il est important de considérer les espèces gazeuses qui sont créées lors des réactions d'oxydation impliquant la vapeur d'eau, et comment ces molécules sont transportées à travers la couche. Un processus permettant d'expliquer le transport de vapeur d'eau et qui n'implique pas directement les fissures a été proposée par Rahmel et Tobolski [55]. Ce mécanisme ne s'applique que pour les couches croissant par transport cationique et implique l'interaction avec des vides formées par condensation de lacunes. Il est démontré que si un pore contient à la fois de l'hydrogène et de la vapeur d'eau (l'hydrogène peut par exemple être formé par la réaction : $\text{SiC} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2_{(g)} + \text{CO}_g$), alors on observe l'oxydation de la surface la plus proche du métal ou la

céramique avec la vapeur d'eau pour former de l'hydrogène, tandis que la réduction est observée au niveau de la surface plus proche de la phase gazeuse, produisant ainsi de la vapeur d'eau. Ceci permet un déplacement progressif du vide vers la surface de l'échantillon.

Oxydation du SiC sous vapeur d'eau

Il a été observé dès les années 50 (Lea A.C. [56]) que l'oxydation du SiC était accélérée sous vapeur d'eau par rapport à l'oxydation en condition sèche. La volatilisation de la silice avait alors été présentée comme un possible mécanisme explicatif de ces observations. Plus récemment, Opila *et al.* [57], [58], [59]) ont étudié ce phénomène et tenté d'expliquer la ou les raisons de l'accélération de l'oxydation du SiC due à l'exposition à haute température sous vapeur d'eau. Leurs travaux ont montré que, sous vapeur d'eau, l'oxydation du SiC suivait une cinétique paralinéaire impliquant à la fois l'oxydation du SiC par H₂O pour former de la silice ($SiC + H_2O(g) = SiO_2 + 3H_2(g) + CO(g)$) puis la volatilisation de cette silice par réaction avec H₂O pour former des espèces Si-O-H(g) ($SiO_2 + H_2O(g) = Si - O_x - H_y(g)$). Le comportement paralinéaire observé concorde avec une oxydation à cinétique parabolique et une volatilisation à cinétique linéaire. Sur les temps longs, la croissance de la couche d'oxyde est contrebalancée par la volatilisation : l'oxydation du substrat est alors contrôlée par la volatilisation et suit une cinétique linéaire. La couche de silice atteint alors une épaisseur stable d'environ 10 microns pour des températures allant de 1200 à 1400°C.

Des travaux supplémentaires par ces auteurs menés afin de modéliser ce processus de volatilisation ont montré que le flux des espèces volatiles est contrôlé par diffusion via une couche limite. Pour une géométrie plane et un flux laminaire, il est prédit que le flux dépend de la vitesse du gaz et des pressions, comme cela est montré en Equation 1.28, dans le cas où l'espèce volatile majoritaire est Si(OH)₄.

$$J_{Si(OH)_4} \propto \nu^{1/2} \cdot (P_{H_2O})^2 / (P_{total})^{1/2} \quad (1.28)$$

où J est le flux, ν est la vitesse des gaz et P sont les pressions partielles en vapeur d'eau ou la pression totale.

Oxydation de matériaux HS et ZS sous vapeur d'eau

L'oxydation sous vapeur d'eau a pour intérêt de se rapprocher des conditions d'une chambre de combustion, dans laquelle ces matériaux peuvent un jour opérer. Nguyen et al [60] ont étudié des matériaux ZrB_2 -20vol% SiC et HfB_2 -20vol% SiC sous atmosphère constituée de 90 vol% de vapeur d'eau et 10% d'oxygène, à des températures de 1200, 1300 et 1400°C pendant 10h (10 cycles d'une heure séparés de 20 minutes). Les débits de vapeur d'eau et d'oxygène ($1800 \text{ cm}^3/\text{m}$ et $200 \text{ cm}^3/\text{m}$) impliquent une vitesse de gaz de 2 cm/s. L'appareillage utilisé pour mener à bien cette expérience est visible en Figure 1.10.24.

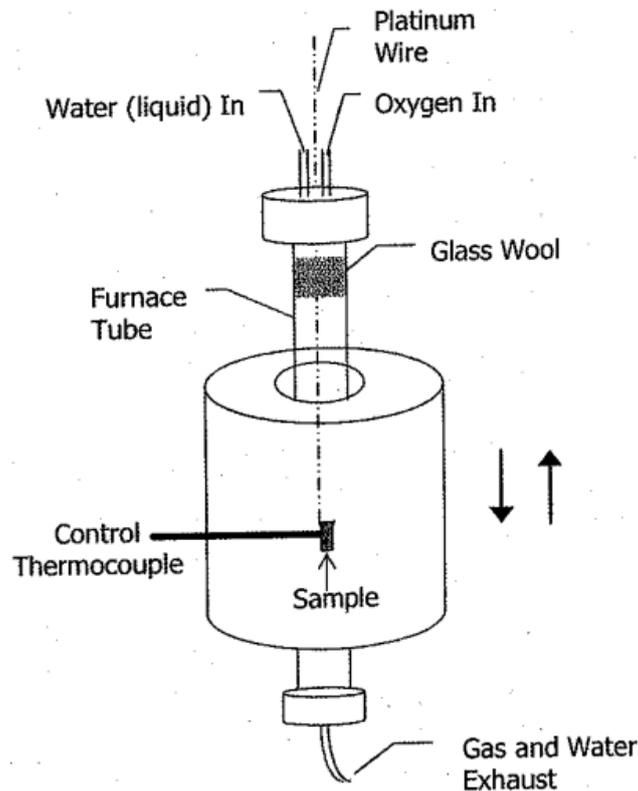


FIGURE 1.10.24 – Schéma du four d'oxydation cyclique avec 90% de vapeur d'eau et 10% d'oxygène. [60]

L'oxydation sous vapeur d'eau diffère de l'oxydation sous air statique car, en plus des réactions avec l'oxygène, les réactions avec l'eau sont responsables de la formation de composés volatils comme $HBO_2(g)$ à partir de $B_2O_3(l)$, ou $Si(OH)_4(g)$ à partir de $SiO_2(l)$. On s'attend donc à des récessions du substrat plus élevées sous vapeur d'eau.

Les valeurs de récession observées à 1400°C sont visibles en Tableau.1.10.5. Les échantillons étant chauffés de façon homogène sur la face avant et sur la face arrière de l'échantillon, la récession est calculée en μm par face, i.e. via la formule $\Delta x = \frac{1}{2}(t_i - t_f)$, où t_i représente l'épaisseur initiale de l'échantillon et t_f l'épaisseur de la portion non oxydée après le test. Dans le Tableau.1.10.6, on voit les constantes paraboliques de croissance d'oxyde, celles-ci étant tirées des résultats expérimentaux (Figure 1.10.25). Pour le matériau ZS, les auteurs n'observent pas de couche vitreuse autour du matériau oxydé à 1200°C. Ils en observent un peu à 1300°C et observent une couche vitreuse continue à 1400°C. Concernant HS, la couche d'oxyde à 1200°C et 1300°C est majoritairement constituée de HfO_2 et minoritairement de $HfSiO_4$. L'inverse est constaté à 1400°C.

Ces résultats mettent en évidence le fait que HS présente une meilleure résistance à l'oxydation en termes de récession. Comme HS présentait une faible récession à 1400°C, les auteurs ont poussé l'expérience pendant 26h, et HS a continué à montrer une faible récession ($35 \mu\text{m}$ pour HS pendant 26h contre $87 \mu\text{m}$ pour ZS pendant 10h). En outre, HS présente un plus faible gain en masse (3

1.10. INFLUENCE DE DIVERS PARAMÈTRES SUR LE COMPORTEMENT À L'OXYDATION

Échantillon	Récession (m par face)	Changement de masse spécifique (mg/cm^2)
HfB ₂ -20vol% SiC	35 ± 0.01 (26h)	3,0
ZrB ₂ -20vol% SiC	86,5 ± 0.03	11,0

Tableau 1.10.5 – Récession et changement de masse après exposition à 90% de vapeur d'eau et 10% d'oxygène à 1400° pendant 10h.

Échantillon	1200 C	1300 C	1400 C
HfB ₂ -20vol% SiC	$2,90 * 10^{-1}$	$3,53 * 10^{-1}$	$6,94 * 10^{-1}$
HfB ₂ -20vol% SiC	$1,05 * 10^{-1}$	$2,90 * 10^{-1}$ (11,2 h)	$6,56 * 10^{-1}$
ZrB ₂ -20vol% SiC	7,90	15,9	8,92
ZrB ₂ -20vol% SiC	10,5	9,89	9,37

Tableau 1.10.6 – constantes paraboliques des croissances d'oxydes ($mg^2/cm^4 h$) pour les UHT exposées sous 90% de vapeur d'eau et 10% d'oxygène pendant 10h. Les constantes sont calculées à partir des pentes du carré du changement de masse spécifique vs temps.

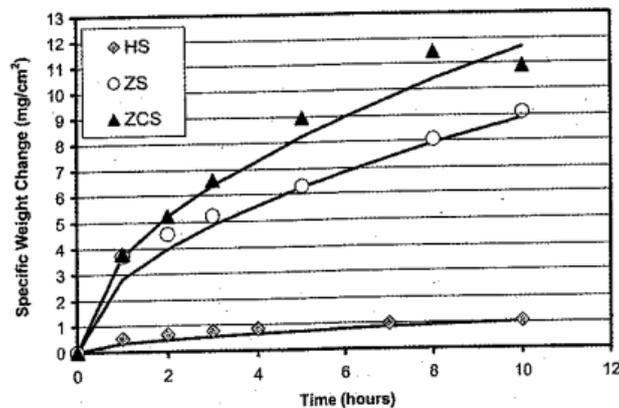


FIGURE 1.10.25 – Gains de masse spécifiques de matériaux exposés à 90% de vapeur d'eau et 10% d'oxygène pendant 10h à 1200° . HS, ZS et ZCS représentent respectivement Zr₂-20vol% Si, Hf₂-20vol% Si et Zr₂-30vol% -14vol% Si. [60]

mg/cm^2) que ZS (11 mg/cm^2) dans les mêmes conditions de test.

Aux faibles vitesses de gaz, les résultats obtenus sous vapeur d'eau pour HS diffèrent peu de ceux obtenus sous air statique, contrairement à ZS, comme l'indique le Tableau.1.10.7.

Échantillon	1300 C sous 90% H ₂ O ($mg^2 cm^4/h$)	1327 C sous air statique ($mg^2 cm^4/h$)
HfB ₂ -20vol% SiC	0.35	0.48
HfB ₂ -20vol% SiC	0.29	...
ZrB ₂ -20vol% SiC	16.56	4.94 [7]
ZrB ₂ -20vol% SiC	10.19	6.29 [7]

Tableau 1.10. – comparaison des constantes paraboliques d'oxydation entre des tests effectués sous 90% de vapeur d'eau et 10% d'oxygène ainsi que des tests sous air statique

1.10.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de faire le point sur les mécanismes d'oxydation des matériaux ZrB₂-SiC et HfB₂-SiC, notamment sous air. Nous avons ainsi vu que la formation d'une barrière à l'oxydation à haute température était surtout due à l'oxydation du SiC vers 1300-1400°C, qui permet de former une couche vitreuse borosilicatée. La formation en surface d'une couche vitreuse qui nappe le matériau tout en infiltrant la porosité permet de former une barrière tout en améliorant les propriétés

mécaniques. Mais à partir de 1800°C, les mécanismes d'oxydation sont modifiés : l'oxydation du SiC est de plus en plus active, les oxydes MeO_2 forment un échafaudage moins résistant mécaniquement, parfois complètement décollé. A très haute température, le frittage de la couche MeO_2 pourrait contribuer à protéger le matériau sous-jacent.

Nous avons également vu qu'un grand nombre de paramètres influençaient le comportement à l'oxydation. Une concentration initiale en SiC est ainsi favorable si celui-ci s'oxyde passivement, mais sera délétère si l'oxydation est active. La présence d'additifs (TaSi_2 ...) peut améliorer la résistance à l'oxydation jusqu'à 1600°C, mais l'amointrit aux températures supérieures. La pression partielle en molécules oxydantes a une influence sur le type d'oxydation active ou passive que subira le SiC.

La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante est également un paramètre d'importance. Contrairement à O_2 , H_2O est capable de réagir avec la phase vitreuse formée en surface (formation de $\text{HBO}_2(\text{g})$ ou $\text{Si}(\text{OH})_4$ à partir de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ ou $\text{SiO}_2(\text{l})$). Les expériences menées sur l'oxydation du SiC ont globalement montré que la vapeur d'eau accélérât l'oxydation du matériau. Les tests sous vapeur d'eau menés sur des matériaux semblent montrer que jusqu'à 1400°C, HS est plus réfractaire que ZS. En outre, les cinétiques d'oxydation d'HS sont similaires sous vapeur d'eau et sous air statique, alors que pour ZS, l'oxydation est plus rapide sous vapeur d'eau.

Chapitre 2

Description des techniques d'élaboration et de caractérisation

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation utilisées, ainsi que les techniques d'élaboration des matériaux.

2.1 Élaboration des matériaux

Ce paragraphe décrit la manière dont sont préparés les échantillons pour tous les tests ultérieurs. Dans un premier temps, le mélange de poudre est préparé, puis dans un second temps, une étape de frittage permet la densification des échantillons.

2.1.1 Préparation des mélanges

La première phase consiste à réaliser les différents mélanges de poudres aux compositions désirées. Les matières premières sont des poudres commerciales : ZrB_2 (H.C. Starck, grade A, $d_{50} = 2,8 \mu m$), HfB_2 (H.C. Starck, grade A, $d_{50} = 7,6 \mu m$), SiC (H.C. Starck, BF12, $d_{50} = 0,6 \mu m$) et Y_2O_3 (Ampere Industrie, $d_{50} = 1 \mu m$). Les matériaux désirés sont (en pourcentage volumique) : ZrB_2 -SiC (80/20), HfB_2 -SiC (80/20), HfB_2 -SiC- Y_2O_3 (77/20/3) et HfB_2 -SiC- Y_2O_3 (60/20/20). Une fois les poudres pesées, l'attrition peut commencer. L'attriteur consiste en une cuve, au sein de laquelle un axe rotatif équipé de plusieurs bras va permettre le mélange. Afin de diminuer la granulométrie mécaniquement, des billes de WC ou de ZrO_2 pour les échantillons à base respectivement d' HfB_2 ou de ZrB_2 sont ajoutés dans la cuve avant le début de l'attrition. Tous les mélanges sont effectués en voie liquide dans du cyclohexane. Ensuite les poudres sont ajoutées au fur et à mesure. Le mélange dure 5 h pour ZrB_2 -SiC, 2 h pour HfB_2 -SiC et 2 h pour HfB_2 -SiC- Y_2O_3 . Le SiC est ajouté en dernier 45 minutes avant la fin du mélange.

Une fois l'attrition effectuée, les billes de WC ou ZrO_2 sont séparées avec un tamis métallique à grosses mailles. La suspension est ensuite séchée, avec un évaporateur rotatif pour éliminer le cyclohexane. Le ballon contenant la poudre est ensuite passé à l'étuve une nuit afin de finaliser le séchage. La poudre est récupérée et tamisée (mailles $50 \mu m$), et est alors prête pour les étapes ultérieures de mise en forme.

2.1.2 Frittage des poudre : formation des UHTC

Pour ces travaux, il a été décidé d'effectuer le frittage par SPS. L'objectif étant d'avoir des échantillons cylindriques, de diamètre plutôt faible (20 ou 40 mm), ayant la plus faible porosité possible et conservant une microstructure fine, cette technique a été privilégiée. Le frittage a été effectué au laboratoire MATEIS à l'INSA de Lyon, sur leur appareil HP D25 de FCT®. Des moules en graphite sont utilisés pour atteindre des températures élevées. Du papyex est placé à l'intérieur du moule et sur les surfaces en contact avec la poudre pour limiter les réactions avec les pistons et faciliter le démoulage.

Les quantités de poudres introduites dans le SPS sont calculées de façon à atteindre une épaisseur comprise entre 2 et 3 mm. La Figure 2.1.1 rend compte de divers paramètres expérimentaux enregistrés lors du frittage. La variation d'épaisseur du matériau est suivie en temps réel. Une première contraction volumique est observée lors de l'application de la charge uniaxiale. Lors de la montée en température, on observe d'abord un retrait du piston, signifiant une expansion thermique du matériau. Vers $1600^\circ C$, le phénomène inverse est observé : c'est l'étape de frittage. Lors de cette étape, qui dure jusqu'à la fin du palier de température, l'objectif est d'atteindre un plateau au niveau du déplacement du piston, signifiant ainsi que la densification est maximale. Enfin, lors de la descente en température, on observe une contraction thermique du matériau. Le tableau 2.1.1 détaille des conditions de frittages des différents matériaux pour différentes campagnes d'élaboration. Un exemple d'échantillon obtenu juste après frittage est montré en Figure 2.1.2.

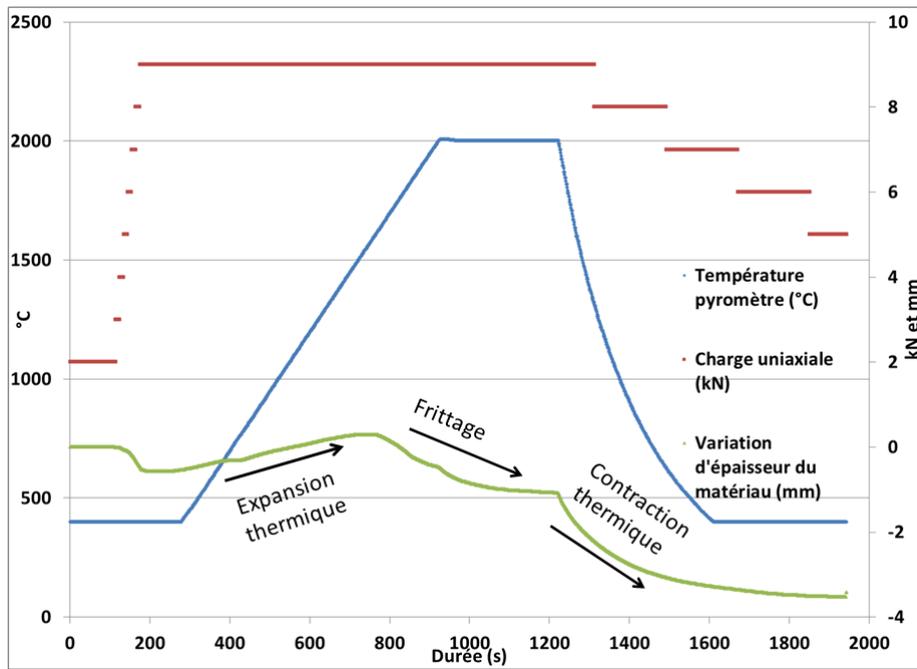


FIGURE 2.1.1 – Température (à gauche), force uniaxiale appliquée et variation d'épaisseur de l'échantillon (à droite) lors d'un frittage par SPS d'un échantillon HS de la deuxième campagne

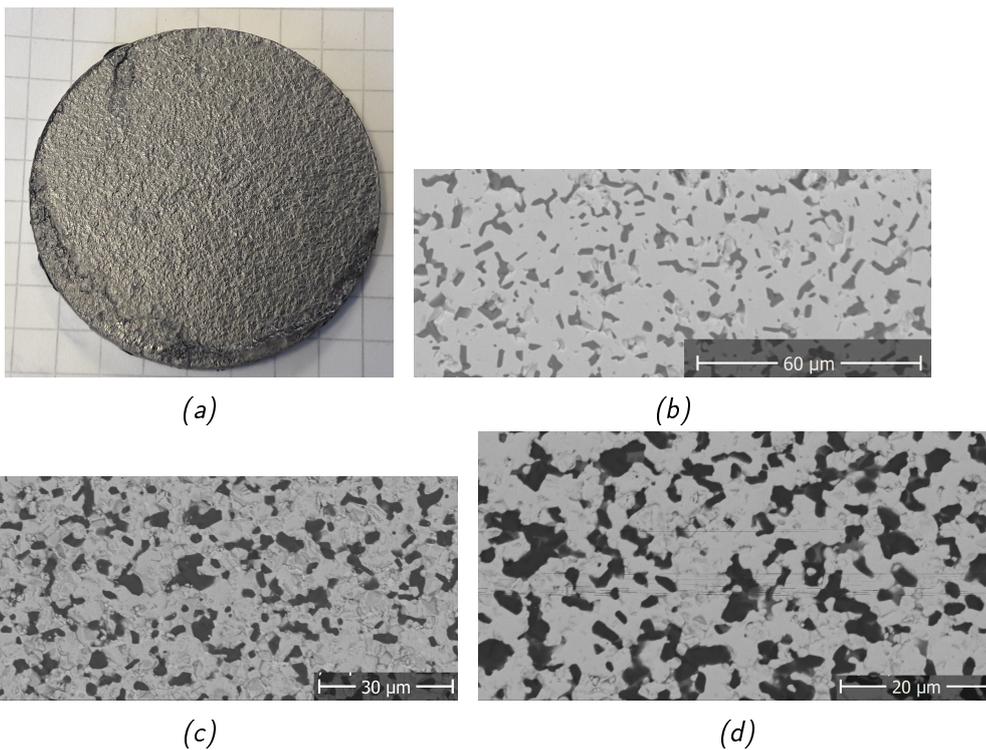


FIGURE 2.1.2 – (a) Échantillon ZS de 40 mm de diamètre obtenu après frittage SPS. La couche de graphite est encore présente en surface. (b)(c)(d) Microstructures observées au ME des matériaux (b) ZS, (c) HS et (d) HSY non oxydés. On observe le Si (noir) dans la matrice Me_2 (blanc). On peut observer, dans le cas d'HSY, la formation d'une phase $Y_2Si_2O_7$ (phase grise)

2.1.3 Préparation des échantillons pour les essais

Concernant les échantillons frittés de 20 mm de diamètre, on procède simplement à l'enlèvement de la couche de graphite en surface (graphite déposé par le moule en graphite du SPS lors du pressage), puis à la rectification de la surface, afin d'éliminer toute rugosité. Pour les échantillons

Échantillon	Température de frittage	Durée du palier	Pression appliquée	diamètre final
Campagne 1				
ZS	2050 C	2 minutes	28 MPa	20 mm
HS	1950 C	5 minutes	16 MPa	20 mm
HSY	1830 C	3 minutes	28 MPa	20 mm
Campagne 2				
ZS	2100 C	5 minutes	7 MPa	40 mm
HS	2000 C	5 minutes	7 MPa	40 mm
HSY	1880 C	5 minutes	7 MPa	40 mm
Campagne 3				
ZS	2100 C	5 minutes	7 MPa	40 mm
HS	2000 C	5 minutes	7 MPa	40 mm
HSY	1880 C	5 minutes	7 MPa	40 mm
HSY20	1880 C	5 minutes	7 MPa	40 mm

Tableau 2.1.1 – Conditions de frittage des différents matériaux utilisés lors de cette thèse

frittés à 40 mm de diamètre, on procède d'abord à la découpe du matériau par électro-érosion. On obtient alors 3 cylindres de 20, 16 et 16 mm de diamètre, qui sont ensuite traités comme expliqué précédemment.

2.2 Méthodes de caractérisation et d'oxydation

2.2.1 Analyse Thermo-Gravimétrique : ATG

L'analyse thermogravimétrique, ou ATG, permet de caractériser les matériaux à haute température en mesurant la variation de masse lors d'une rampe de chauffage sous atmosphère contrôlée. L'appareil utilisé est un SETSYS Evolution 16/18. Le dispositif est composé d'une structure intégrant le contrôleur, le four cylindrique, les circuits électriques, les circuits gaz (Argon et air sec) et les éléments de sécurité (circuit hydraulique notamment), ainsi que d'un logiciel multitâche pilotant l'appareil et d'une tête de mesure ATD-TG. La mesure de température se fait à l'aide d'un thermocouple introduit dans le four, ainsi que d'un thermocouple directement sous l'échantillon. Le four est chauffé à l'aide d'une résistance en graphite tubulaire, et est refroidi par circulation d'eau.

Lors d'une manipulation, l'échantillon doit être découpé afin de pouvoir être déposé dans le creuset en alumine. Typiquement, on découpe un parallélépipède de 2 mm x 2 mm x 4 mm. Le creuset et l'échantillon sont déposés sur un support au bout d'une canne, celle-ci étant introduite dans le four. La rampe de chauffage est de 2°C/min, et la rampe de refroidissement est de 30°C/min. Les tests ATG se déroulent sous balayage d'air (50 mL/min). Pour chaque essai, un blanc est préalablement effectué. Cela consiste en une mesure aux mêmes conditions environnementales, et aux mêmes conditions de température mais sans aucun échantillon. Ce "blanc" est ensuite soustrait aux mesures avec échantillon, afin de ne conserver que les modifications de masse imputables au matériau.

2.2.2 Banc laser d'oxydation 4^{ème} génération : BLOX 4

Le BLOX 4 est un moyen d'essai développé à l'ONERA qui permet de soumettre des matériaux à de fortes températures sous atmosphère contrôlée via un chauffage par laser CO₂. Un schéma simplifié est visible en Figure 2.2.1. Le BLOX est constitué d'une enceinte hermétique, isolée thermiquement, dans laquelle on peut contrôler l'influx de différents gaz (air, N₂, O₂, vapeur d'eau, Ar ...) afin de travailler en atmosphère contrôlée. Cet influx est régulé par des débitmètres massiques, dont

l'unité de travail est le SLM *i.e.* Standard Liter per Minute, qui est une unité de débit volumique corrigée aux conditions standards de température et de pression. La pression au sein de l'enceinte est contrôlée et peut varier entre quelques millibars et 4 bars. La température est mesurée à l'aide de pyromètres pointés sur la surface de l'échantillon : c'est donc la température de surface du matériau qui est mesurée, et peut atteindre 2500°C (limite de lecture du pyromètre).

Un logiciel dédié au BLOX mesure en permanence la température surfacique de l'échantillon et agit sur la puissance du laser en continu : il est donc possible de travailler à puissance constante, ou bien d'imposer une régulation en température (le logiciel adapte alors la puissance laser en fonction de la température ciblée et de la rampe imposée). Les pyromètres sont utilisés en mode bichromatique (bien qu'ils puissent également fonctionner en monochromatique) : ceci a pour avantage principal de s'affranchir de la connaissance de l'émissivité du matériau (en faisant l'hypothèse d'un corps gris). Or, non seulement l'émissivité, à matériau constant, est susceptible de varier avec la température, mais en plus, durant la plupart des essais, on observe une modification importante de la surface (couche d'oxydation, couleur différente, aspect et rugosité différents) qui modifie drastiquement l'émissivité de l'échantillon.

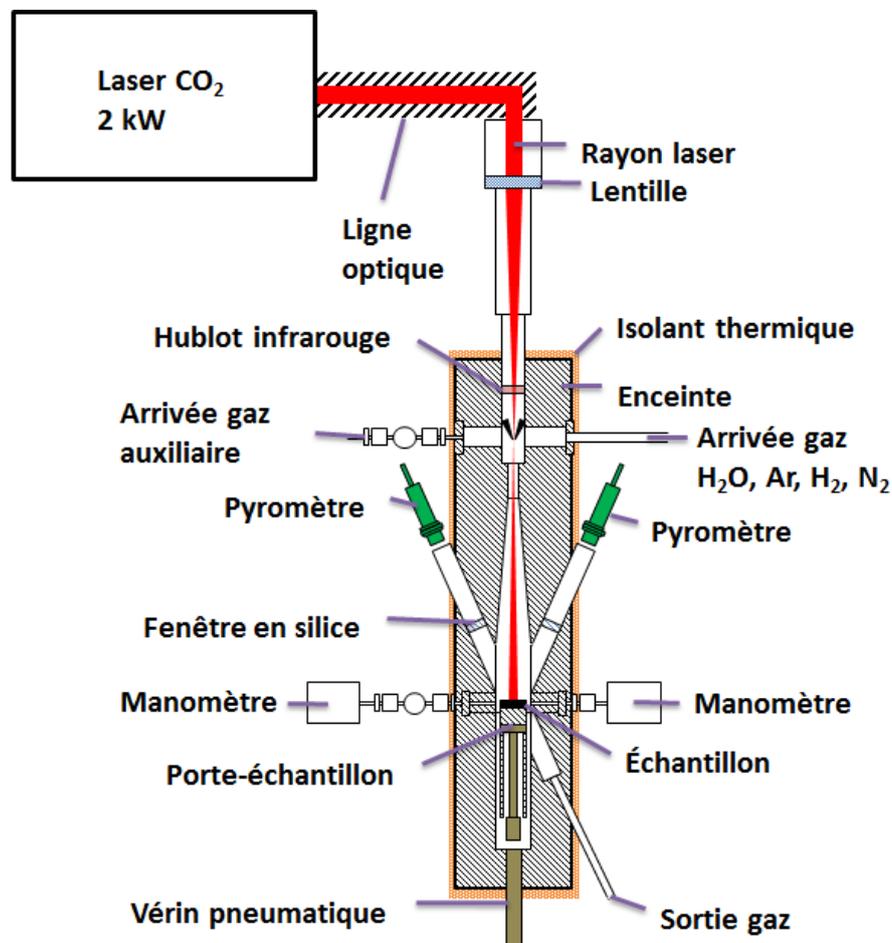


FIGURE 2.2.1 – Schéma du LOX.

Lors des expériences d'oxydation au BLOX, la régulation se fait comme suit : comme on utilise des pyromètres fonctionnant entre 1000 et 2500°C, la première partie consiste en une rampe de puissance du laser CO₂, jusqu'à ce que la température de surface atteigne 1000°C. Ensuite, une rampe de température est imposée (5 ou 10 °C/s) jusqu'à atteindre la température palier. Une fois le palier terminé (20, 300 ou 600 s), une rampe de température décroissante (5 ou 10°C/s) est imposée pour atteindre 1000°C. Ensuite, le laser CO₂ est coupé, et l'échantillon refroidit lentement.

Un exemple est montré en Figure 2.2.2. Le chauffage par laser CO₂ implique que la température de surface du matériau ne sera pas homogène : le matériau sera *a priori* plus chaud au niveau du laser, c'est-à-dire à l'endroit où s'effectue la visée pyrométrique, que sur les côtés de l'échantillon, celui-ci ayant un diamètre supérieur à celui de la tâche laser. La tâche laser fait à peu près 16 mm de diamètre.

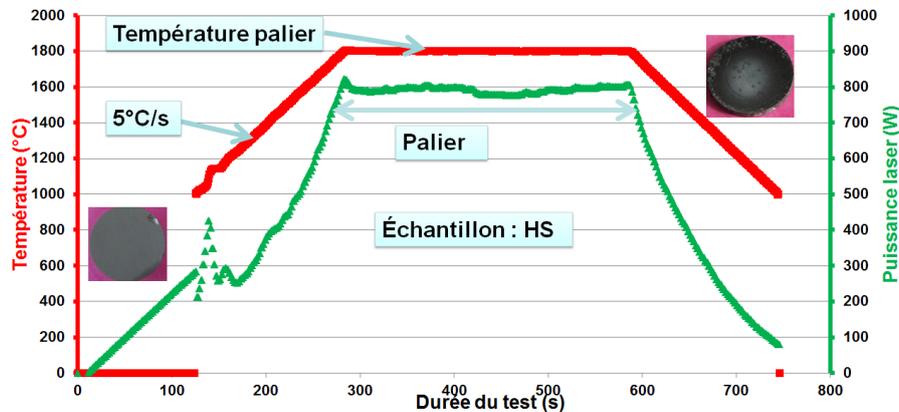


FIGURE 2.2.2 – Exemple de courbes température et puissance laser en fonction de la durée du test d'oxydation d'un échantillon HS. Les photos de l'échantillon avant et après oxydation sont montrées.

Laser à CO₂

Le laser CO₂ est un laser infrarouge, de longueur d'onde 10,6 μm , et d'une puissance maximale théorique de 2 kW. Le pompage du tube laser est obtenu par une décharge électrique continue de haute tension. La puissance laser est réglable par variation du courant traversant le tube laser. Cette variation est obtenue par la polarisation d'une triode en série avec le tube laser. La valeur du courant est réglable via le système de gestion. Le laser est alimenté par un gaz He/N₂/CO₂, refroidi par un circuit d'eau.

Principe de la pyrométrie et avantage du bichromatique

La pyrométrie optique est une méthode de mesure basée sur la relation entre la température d'un corps (que l'on cherche à mesurer) et le rayonnement optique que ce corps émet. L'intérêt principal de cette méthode est la mesure **sans contact** avec l'objet. Cette méthode est particulièrement appropriée quand les conditions expérimentales n'autorisent pas l'utilisation de thermocouple :

- Température très élevée
- Environnement agressif

Cette méthode semble donc toute prédisposée à la mesure de température au sein du BLOX, où l'atmosphère humide est très agressive, et où les températures visées peuvent atteindre 2500°C.

Principes physiques Tout corps émet spontanément et en permanence un rayonnement électromagnétique dont le spectre continu à une répartition énergétique fonction de la température : c'est le rayonnement thermique. Les lois régissant cette émission sont d'abord établies pour le corps noir, qui est un corps idéal, et dont on suppose qu'il absorbe tout rayonnement incident (donc ni réflexion, ni transmission). Cette hypothèse étant faite, le spectre électromagnétique provenant d'un corps noir n'est dû qu'au rayonnement thermique, et ne dépend donc que de sa température.

La relation de Stefan-Boltzmann permet de relier l'émittance énergétique monochromatique (densité de flux de rayonnement émise entre λ et $d\lambda$) à la température du corps noir :

$$M_{\lambda}^0 = \sigma * (T^0)^4 \quad (2.1)$$

Avec :

M_{λ}^0 l'émittance énergétique monochromatique en $W.m^{-2}$;
 $\sigma = 5,67.10^{-8} W.m^{-2}.K^{-1}$, constante de Stefan-Boltzmann ;
 T^0 la température du corps noir.

Pour un corps réel (non noir), cette équation devient :

$$M_{\lambda} = \epsilon(\lambda, T) * \sigma * T^4 \quad (2.2)$$

$\epsilon(\lambda, T)$ est l'émissivité à la longueur d'onde λ et à la température T du matériau ciblé. L'émissivité est, à une température et une longueur d'onde données, le rapport entre le flux d'énergie émis par un corps réel et le flux d'énergie émis par un corps noir dans les mêmes conditions.

Un pyromètre monochromatique va mesurer l'émittance énergétique monochromatique à une longueur d'onde fixée. A cette émittance est associée une température corps noir : $T^0 = (\frac{M_{\lambda}^0}{\sigma})^{\frac{1}{4}}$. L'expérimentateur entre manuellement l'émissivité théorique du matériau $\epsilon(\lambda, T)$ et en faisant $M_{\lambda}^0 = M_{\lambda}$ on obtient :

$$T = T^0 * \epsilon^{-\left(\frac{1}{4}\right)}$$

Mais en pratique, l'émissivité dépend également de la nature du matériau et de son état de surface. Dans le cadre des matériaux utilisés dans cette thèse, les valeurs d'émissivité ne sont pas connues dans la gamme de température des tests et, surtout, la nature de la surface ainsi que son aspect changent durant le test (formation d'une couche d'oxyde au cours du test). En plus d'avoir une émissivité non connue, on sait que celle-ci va changer au fil du temps. C'est pourquoi l'on va préférer l'usage d'un pyromètre bichromatique.

Ce type de pyromètre peut être considéré comme un double pyromètre monochromatique exploitant deux plages voisines du rayonnement thermique centrées sur des longueurs d'onde λ_1 et λ_2 et de même largeur. Si l'on note $\eta(\lambda_i)$ la sensibilité du photodétecteur de la voie i ($i = 1$ ou 2) et $\tau(\lambda_i)$ le coefficient de transmission du milieu à la longueur d'onde λ_i , alors le signal de sortie délivré par les détecteurs est, pour la plage i considérée, de la forme :

$$S(\lambda_i, T) = \eta(\lambda_i) . \tau(\lambda_i) . \epsilon(\lambda_i) . M^0(\lambda_i, T) \quad (2.3)$$

Dans la mesure où les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont voisines, on peut considérer $\eta(\lambda_1) = \eta(\lambda_2)$ et $\tau(\lambda_1) = \tau(\lambda_2)$. Le rapport $R(T)$ de ces deux signaux s'écrit alors :

$$R(T) = \frac{S(\lambda_1, T)}{S(\lambda_2, T)} = \frac{\epsilon(\lambda_1) . M(\lambda_1, T)}{\epsilon(\lambda_2) . M(\lambda_2, T)} \quad (2.4)$$

Or la loi de Planck nous donne accès à la luminance monochromatique de corps noir L_{λ}^0 , donc à l'émittance :

$$L_{\lambda}^0 = \frac{M_{\lambda}^0}{\pi} = \frac{C_1}{\lambda^5 . \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (2.5)$$

Avec :

$$C_1 = 2hc^2$$

$$C_2 = hc/k$$

où $h = 6,6255.10^{-34}$ J.s est la constante de Planck,

$c = 2,996.10^8$ m.s⁻¹ est la vitesse des ondes électromagnétiques dans le vide,

$k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann.

La formule de Planck peut être approchée par la formule de Wien si $\lambda.T \ll 14000 \mu\text{m.K}$:

$$M_{\lambda}^0 = \frac{\pi \cdot C_1}{\lambda^5 \cdot \exp\left(\frac{C_2}{\lambda.T}\right)} \quad (2.6)$$

Ce rapport $R(T)$ devient donc :

$$R(T) = \frac{\epsilon(\lambda_1) \cdot \lambda_2^5}{\epsilon(\lambda_2) \cdot \lambda_1^5} \cdot \exp\left[\frac{C_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)\right] \quad (2.7)$$

Comme les longueurs d'onde sont très proches l'une de l'autre, on peut faire l'approximation de corps gris, et considérer $\epsilon(\lambda_1) = \epsilon(\lambda_2)$, quelle que soit la température T . Dans ce cas, on s'affranchit de la connaissance de l'émissivité, et le signal reçu par le pyromètre n'est alors que fonction de la température.

2.2.3 Microscope électronique à balayage : MEB

Il s'agit d'un MEB DSM 962, Zeiss, conventionnel à canon émission thermoélectronique (dit canon Tungsten, du nom du matériau qui constitue le filament émetteur des électrons du faisceau). Ce MEB est équipé d'un système de microanalyse X par spectrométrie EDS, avec un détecteur de technologie actuelle dite SDD. Y est pratiquée, l'analyse X sous ses diverses formes, analyse qualitatives et quantitatives, imageries de répartition qualitative et/ou quantitatives des éléments chimiques à l'échelle de l'ordre du micron cube. Cet équipement a été mis à jour récemment, avec une interface de pilotage sous interface Windows, avec toutes les fonctionnalités numériques actuelles. Cette installation a permis l'observation précise des couches après oxydation ainsi que leur analyse chimique afin de déterminer la nature des éléments présents dans les différentes couches après oxydation.

2.2.4 Diffraction aux Rayons X : DRX

Lors de l'oxydation des UHTC, il se forme en surface des composés ayant une structure cristalline. L'analyse par Diffractométrie à Rayons X est donc un moyen important pour obtenir des infos sur la nature de la couche d'oxyde. L'appareil utilisé est un diffractomètre Empyrean de PANalytical avec un goniomètre haute résolution vertical θ / θ , utilisant la technologie des « Prefix » : modules optiques et platines porte-échantillon facilement interchangeables sans nécessité de réalignement. Le générateur à rayons X est un Spellman DF604X3494 dont les conditions de fonctionnement usuelles sont : 40 kV - 30 mA. Le tube à RX est un tube céramique à anticathode Cu et foyer long et fin, et utilise le rayonnement $K\alpha$ du Cu. L'optique avant (à la sortie du tube RX) : fente de divergence $1/2^\circ$. Les plates-formes échantillon peuvent être utilisées en mode « Spinner » avec une nacelle pouvant tourner sur elle-même (seul mode utilisé dans notre cas, afin de réduire les effets de taille des grains ou de texture) ou « Bracket », sans rotation. Le détecteur est un détecteur ultrarapide à semi-conducteur X'Ceerator (PANalytical) qui fonctionne en mode linéaire : ouverture 2.12° , 128 canaux. On peut utiliser un Prefix sans monochromateur : avec filtre Ni pour supprimer la raie $K\alpha$ du Cu, ou un Prefix avec monochromateur arrière - lame graphite - (sans filtre Ni). Pour l'acquisition des données, le logiciel Data Collector (PANalytical) est utilisé. Le temps de comptage est de 30 s par pas entre 10 et $90^\circ 2\theta$.

Le traitement des diffractogrammes se fait à l'aide du logiciel d'analyse MAUD [®]. Celui-ci utilise la méthode de raffinement Rietveld, qui consiste à minimiser la différence entre un spectre expérimental et un modèle basé sur la structure cristalline supposée et les paramètres d'instrumentation.

2.2.5 Light-Induced Fluorescence (LIF)

Principe de la mesure LIF

La méthode de fluorescence induite par laser (Laser Induced Fluorescence, LIF) est employée pour détecter la molécule BO_2 dans le panache d'évaporation d'un échantillon chauffé par laser CO_2 sous air. BO_2 est excité par un laser dont la longueur d'onde est accordable depuis son état électronique fondamental $X^2\Pi_g(0,0,0)$ vers l'état excité $A^2\Pi_u(0,0,0)$. La molécule relaxe vers son état fondamental en émettant des photons à différentes longueurs d'onde selon les transitions de vibration $A^2\Pi_u(0,0,0) - X^2\Pi_g(v_1, v_2, v_3)$ qui constituent le spectre de fluorescence. Un schéma des deux transitions d'excitation laser et de fluorescence choisies pour sonder BO_2 par LIF dans nos expériences est présenté en Figure 2.2.3a. Un spectre de fluorescence que nous avons mesuré après excitation laser à 547,3 nm est présenté sur la Figure 2.2.3b. Il est composé des bandes de fluorescence comprises entre 450 - 660 nm caractéristiques des bandes vibroniques du système électronique $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ de BO_2 [61]. Ce spectre de fluorescence est mesuré au-dessus de la surface d'un échantillon de ZrB_2 chauffé par laser CO_2 avec un flux de mélange gazeux argon et air sec. La bande de fluorescence centrée à 580 nm qui correspond à la bande vibronique $A^2\Pi_u(0,0,0) - X^2\Pi_g(1,0,0)$ est choisie pour la détection de BO_2 . La bande de fluorescence résonante située à la même longueur d'onde que le laser d'excitation bien que très intense, n'est pas choisie car la diffusion laser sur les particules d'oxyde de bore (B_2O_3) formées dans le panache d'évaporation peut interférer fortement le signal de fluorescence de BO_2 via la bande fondamentale $A^2\Pi_u(0,0,0) - X^2\Pi_g(0,0,0)$. Sur le spectre de la Figure 2.2.3b, la bande de fluorescence résonante n'est pas enregistrée pour ne pas saturer le détecteur par la diffusion laser.

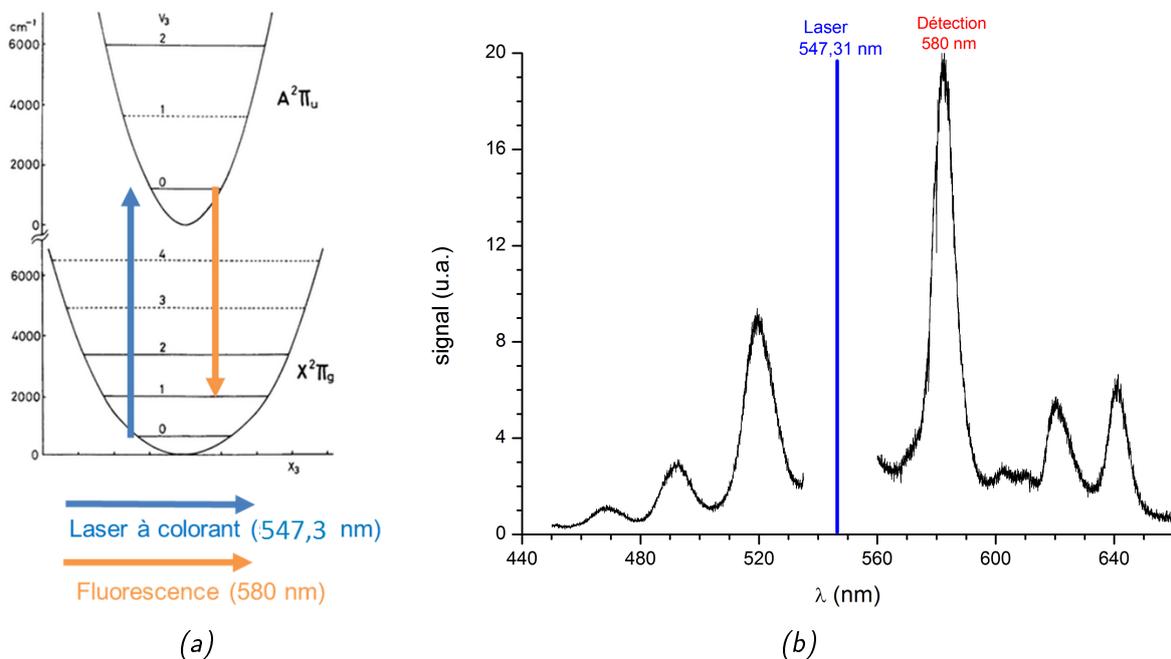


FIGURE 2.2.3 – (a) États électroniques et vibrationnels de la molécule O_2 . En bleu, le laser d'excitation et en orange, le signal de fluorescence. (b) Spectre de fluorescence dispersée de O_2 enregistré lors d'un test d'oxydation d'un échantillon de Zr_2 sous flux de gaz $r + \text{air}$ à 533 mbar. Excitation laser à 547,31 nm sur la bande $A^2\Pi_u(0,0,0) - X^2\Pi_g(1,0,0)$. Détection de la fluorescence à 580 nm dans une bande passante de 4 nm à mi-hauteur. À cause de la diffusion laser à la longueur d'onde laser, le détecteur est éteint entre 540–560 nm pour ne pas le saturer.

Description du montage LIF

Le montage LIF implanté sur l'enceinte de test d'oxydation est présenté sur la Figure 2.2.4a.

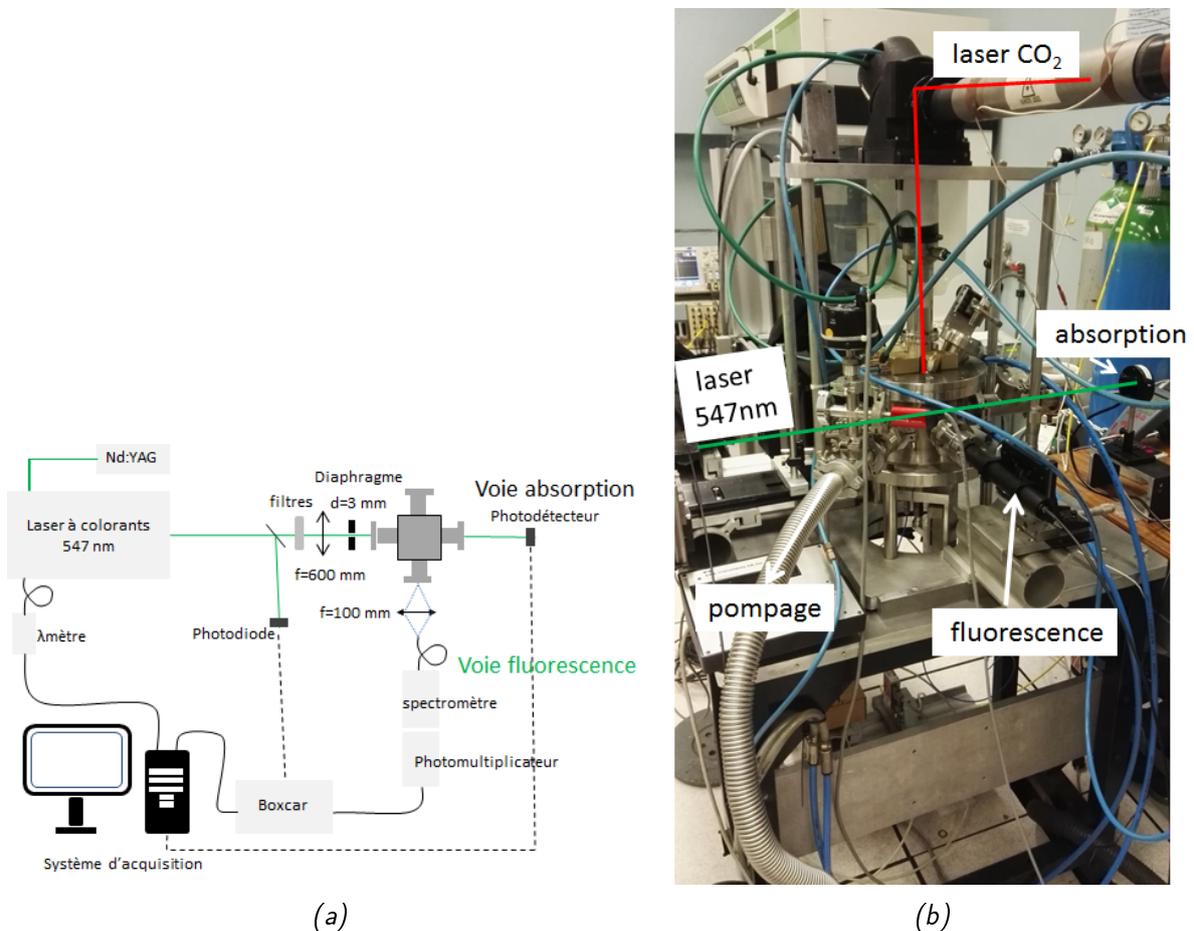


FIGURE 2.2.4 – (a) Schéma montrant l'ensemble du dispositif permettant les tests LIF i.e. le laser d'excitation, les dispositifs optiques, l'enceinte et le système d'acquisition. La description de ces divers éléments se trouve dans le texte. (b) Photo de l'enceinte « LI » modifiée pour les mesures LIF d'oxydation thermique sous flux dynamique d'air à pression variable.

Laser d'excitation

Le faisceau laser d'excitation est délivré par un laser à colorant impulsionnel nanoseconde accordable en longueurs d'onde (Quantel, TDL50). Ce laser est pompé par le second harmonique d'un laser Nd : YAG impulsionnel à 532 nm (Quantel, YG781). La cadence des tirs laser est de 10 Hz. La durée de l'impulsion laser est de 6 ns. Le laser à colorant opère avec la rhodamine 575 diluée dans du méthanol pour générer la longueur d'onde de 547 nm. La longueur d'onde d'excitation laser est contrôlée par un lambdamètre (WS6, Highfinesse). La largeur spectrale du laser est de $0,07 \text{ cm}^{-1}$. La longueur d'onde laser est balayée finement (pas de 1 pm) autour de 547 nm pour obtenir le maximum de signal de fluorescence de BO_2 , qui correspond au centre de la bande d'absorption $A^2\Pi_u(0,0,0) - X^2\Pi_g(1,0,0)$. La longueur d'onde d'excitation laser est mesurée à 547,312 nm (vide). L'énergie par pulse mesurée en sortie du banc laser est typiquement de 17 mJ. Avant l'entrée dans l'enceinte de test d'oxydation, l'énergie laser est atténuée à 1 mJ à l'aide de densités neutres (NG). Le faisceau laser est focalisé avec une lentille de focale 600 mm (traitée anti-reflet dans le visible) et filtré spatialement par diaphragme de 3 mm de diamètre. Le spot laser a un diamètre de 1 mm dans le volume de mesure situé au-dessus de la surface de l'échantillon placé au centre de l'enceinte.

Après traversée de l'enceinte, l'énergie du faisceau est enregistrée par un photodétecteur (PD10, Ophir) pendant l'expérience d'oxydation thermique (voie absorption sur Figure 2.2.4a). Ainsi, l'absorption du faisceau par la fumée de particules d'oxyde de bore est détectée au cours de l'expérience d'oxydation thermique. Enfin, une faible partie de l'énergie laser est prélevée par une lame placée juste en sortie du banc laser et renvoyée sur une photodiode rapide afin de contrôler les variations éventuelles de l'énergie laser en cours d'expérience.

Système de détection et acquisition du signal de fluorescence

La fluorescence de BO_2 à 580 nm après l'excitation laser à 547,312 nm est collectée par un système de lentille de focale 100 mm et de fibre optique (diamètre = 1 mm) avec un grandissement de 1 (voie de fluorescence sur Figure 2.2.4a). La fluorescence est collectée à 90° de l'axe de propagation du faisceau laser d'excitation. La fluorescence en sortie de fibre est filtrée par un spectromètre équipée d'une fente en sortie de 1 mm en largeur (Jobin-Yvon H20 visible, F/4.2, F = 200 mm, dispersion = 4nm/mm). Sa bande passante est centrée à 580 nm et a une largeur de 4 nm à mi-hauteur. Remarquons que la bande passante du spectromètre est plus étroite que la bande de fluorescence avec une largeur de 8 nm à mi-hauteur. Cela revient à filtrer environ 50% de la fluorescence totale de cette bande. La fluorescence est ensuite détectée par un photomultiplicateur sensible dans le visible (XP2017B). Le signal est intégré temporellement sur 34 ns au moyen d'un intégrateur-moyen Boxcar (SR250 Stanford Research Systems). Enfin, un logiciel LabView enregistre simultanément les courbes d'intensité du signal (voie de fluorescence) et de transmission du laser (voie absorption) à une cadence de 10 Hz. La synchronisation est assurée par un générateur de délai/pulse (DG535, SRS), non représenté sur la Figure 2.2.4a qui délivre un signal externe de commande du laser et des systèmes de détection. Le volume de mesure LIF est estimé approximativement de $0,5 \text{ mm}^3$ dans cette configuration de spot laser et de collection de la fluorescence.

Enceinte de test d'oxydation thermique

Une enceinte existante au laboratoire nommée « BALI » a été adaptée pour les expériences LIF (Figure 2.2.4b et 2.2.5a). L'enceinte possède plusieurs accès optiques sur lesquels sont bridés deux hublots (diamètre = 35 mm, épaisseur = 14 mm) pour le passage du laser d'excitation LIF et un hublot pour la détection de la fluorescence placé à 90° des deux autres. Les hublots d'accès laser sont traités antireflet (400–700 nm). Une lentille ZnSe de focale 127 mm est insérée en haut de l'enceinte afin de focaliser le laser CO_2 . Le point focal est situé en amont de la surface de l'échantillon et la taille du spot laser sur la surface est de 10 mm (Figure 2.2.5b). La pastille est posée sur un support cylindrique creux en alumine. Le fond du support est constitué d'une feuille de papyex (graphite) et il est rempli par plusieurs feutres de zircone et fermé en surface par une pastille de SiC ($D = 25 \text{ mm}$). Ce support est posé sur une tige translatable en hauteur au moyen d'une platine de translation (pas à pas millimétrique). La translation verticale permet de régler la hauteur de la pastille par rapport à l'axe du faisceau laser LIF, qui lui est fixe. La température de surface est estimée par un pyromètre bichromatique à fibre optique (modline 6R-2565, Ircon) dans la gamme 1000 - 2500°C.

L'enceinte est pompée par une pompe primaire (à huile, à deux étages, Adixen) jusqu'à un vide d'environ 5.10^{-2} mbar mesuré par une jauge Pirani (Pfeiffer). Une injection de gaz par un passage étanche sur le bas inférieur du réacteur a été pratiquée. À l'intérieur de l'enceinte, le gaz diffuse au travers d'un anneau équipé de plusieurs trous qui entoure la pastille. Le flux de gaz est régulé par un régulateur de débit massique de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (EL-Flow, Bronkhorst). On utilise de l'air synthétique sec (Alphagaz 1) et de l'argon N48 (ARCAL PRIME). La pression absolue est mesurée par une jauge Baratron (0-1000 mbar, MKS). Elle est régulée autour d'une valeur de consigne par une vanne papillon (253B, MKS) et un régulateur (651, MKS). La régulation des débits de gaz argon et air permet de faire varier la pression partielle d'air. Le système de régulation de la pression permet de

varier la pression totale.

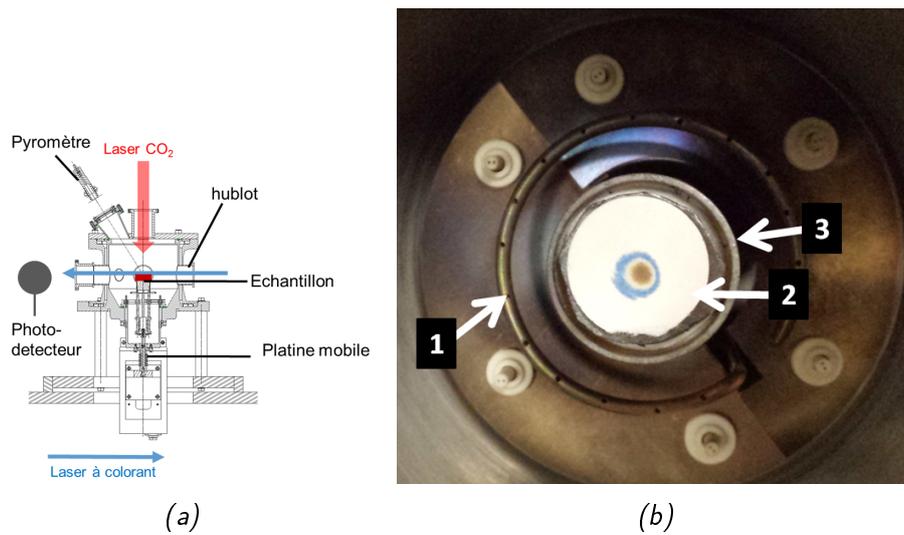


FIGURE 2.2.5 – (a) Schéma de l'enceinte de test. (b) Photo de l'intérieur de l'enceinte de test. (1) le cercle percé permettant l'arrivée des gaz, (2) papier thermique permettant de visualiser l'endroit d'impact du laser O_2 et (3) support en alumine.

Chapitre 3

Microstructures des matériaux en fonction des conditions d'essai

3.1 Définition de la matrice d'essais

La première étape de ce travail a été de définir une matrice d'essais permettant l'étude la plus complète possible de l'oxydation des différents matériaux. Pour ce faire, il a d'abord fallu définir les matériaux de l'étude, puis enfin les conditions dans lesquelles ceux-ci allaient être oxydés.

3.1.1 Matériaux étudiés

Trois matériaux principaux ont été choisis dans le cadre de cette thèse. Comme l'étude bibliographique l'a suggéré, les deux premiers matériaux sont ZrB_2-SiC (ZS) et HfB_2-SiC (HS), avec 20 vol% de SiC. Ceux-ci ont été étudiés dans la littérature et sont considérés comme les plus prometteurs dans le cadre d'applications à très haute température sous atmosphère oxydante. Néanmoins, très peu de travaux se sont penchés sur l'étude sous vapeur d'eau. En outre, l'étude bibliographique a souligné le potentiel d'additifs comme les terres rares dans les compositions "classiques", et il était donc important d'en étudier un. $HfB_2-SiC-Y_2O_3$ (HSY), avec 20 vol% SiC et 3 vol% d' Y_2O_3 a été sélectionné. En outre, le matériau $HfB_2-SiC-Y_2O_3$ (HSY20) avec 20 vol% d' Y_2O_3 a été étudié afin d'analyser l'influence de la concentration initiale en additif.

3.1.2 Choix des conditions d'essai

Pour définir les conditions d'essai, le facteur limitant était le nombre d'échantillons à notre disposition. Il a donc fallu définir la liste des températures d'essai, ainsi que leurs durées de palier. Les premiers essais nous ont montré qu'un tournant semblait s'opérer entre 1800 et 2000°C. Ainsi, les températures d'essai 1800, 1900, 2000 et 2200°C ont pour objectif de mettre en évidence ce phénomène. Les échantillons ont également été testés à 1200 et 1550°C, afin d'observer leur comportement à des températures peu élevées, mais également d'avoir une idée du dommage subi par les échantillons lors de la montée en température qui, bien que rapide (5 ou 10°C/s), n'est pas instantanée. Enfin, certains échantillons ont été testés à 2300 et 2400°C, afin d'observer leur comportement à ultra-haute température.

Pour la plupart des températures étudiées, trois temps de palier ont été définis : 20 s, 300 s et 600 s. Le premier permet d'observer les premiers instants de l'oxydation, et éventuellement de capturer des phénomènes qui seraient restés invisibles à de plus longs paliers. Les deux paliers suivants permettent d'observer le comportement à plus long terme, une fois que la couche d'oxyde a eu le temps de se former et d'atteindre un éventuel équilibre. L'intérêt d'avoir trois temps de palier est que cela nous permet d'étudier indirectement la cinétique d'oxydation, en mesurant par exemple l'épaisseur des couches oxydées ou la variation de masse en fonction du temps de palier.

La matrice d'essai définie est présentée dans le Tableau 3.1.1.

Température d'essai	ZS	HS	HSY	HSY20
1200 C	20	20	20	N/A
1550 C	20	20	20	N/A
1800 C	20, 600	20, 300, 600	20, 300, 600	N/A
1900 C	20, 300, 600	20, 300, 600	20, 300, 600	20, 300
2000 C	20, 600	20, 300, 600	20, 300, 600	20, 300
2200 C	20, 300	20, 300, 600	20, 300, 600	20
2300 C	N/A	20	20	N/A
2400 C	N/A	20	20	N/A

Tableau 3.1.1 – Matrice d'essais

Après le test d'oxydation, la surface de l'échantillon est analysée par DRX, puis par MEB/EDS. Ensuite, l'échantillon est enrobé dans une résine époxy puis découpé. Une face transversale est polie

jusqu'à une taille de grains de $3 \mu m$, puis analysé par MEB/EDS pour fournir des informations sur les coupes transversales. Concernant les observations MEB, il est nécessaire de préciser qu'elles seront, sauf précision contraire, concentrées à l'endroit où frappe directement le laser, et dont nous connaissons la température de surface.

De même, lorsqu'il sera jugé nécessaire, nous mettrons des micrographies en coupe transversale de l'intégralité du diamètre de l'échantillon. Si ce n'est pas le cas, seules seront mises des micrographies de zones représentatives du matériau. Les épaisseurs de couches d'oxyde sont mesurées en divers endroits de l'échantillon (mais toujours au niveau de la tâche laser), puis moyennées, et les écart-types seront fournis. Les analyses des diffractogrammes réalisés en surface via le logiciel MAUD® permettent d'obtenir les pourcentages massiques des différentes phases observées.

Ce chapitre est volontairement descriptif. Il nous a paru nécessaire de faire une section décrivant l'aspect et les principales informations sur chaque échantillon, afin que le lecteur puisse ensuite s'y référer lorsque l'analyse de leur comportement sera effectuée au chapitre suivant.

3.2 Microstructure des matériaux ZS en fonction de la température et du temps de palier

Les Tableaux 3.2.1 et 3.2.2 permettent de visualiser l'aspect des matériaux après oxydation, ainsi que les conditions d'essai auxquels ils ont été éprouvés.

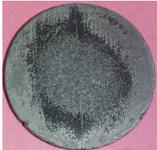
Température	20 s	300 s	600 s
1200 C		N/A	N/A
1550 C		N/A	N/A
1800 C			
1900 C			
2000 C			
2200 C			N/A

Tableau 3.2.1 – Photographies des différents échantillons ZS après oxydation

Échantillon	Température d'essai	Durée de palier	Diamètre	Variation de masse	Porosité totale (avant essai)
ZS-1200-20	1200	20 s	20 mm	+0,04%	0,6%
ZS-1550-20	1550	20 s	20 mm	+0,15%	0,3%
ZS-1800-20	1800	20 s	16 mm	+0,37%	< 0,1%
ZS-1800-600	1800	600 s	20 mm	+0,45%	< 0,1%
ZS-1900-20	1900	20 s	16 mm	+0,44%	< 0,1%
ZS-1900-300	1900	300 s	16 mm	+0,79%	0,7%
ZS-1900-600	1900	600 s	16 mm	+0,71%	0,7%
ZS-2000-20	2000	20 s	16 mm	+0,25%	0,1%
ZS-2000-600	2000	600 s	16 mm	+0,75%	0,1%
ZS-2200-20	2200	20 s	20 mm	-0,32%	0,3%
ZS-2200-300	2200	300 s	16 mm	+0,20%	< 0,1%

Tableau 3.2.2 – Paramètres expérimentaux des échantillons ZS

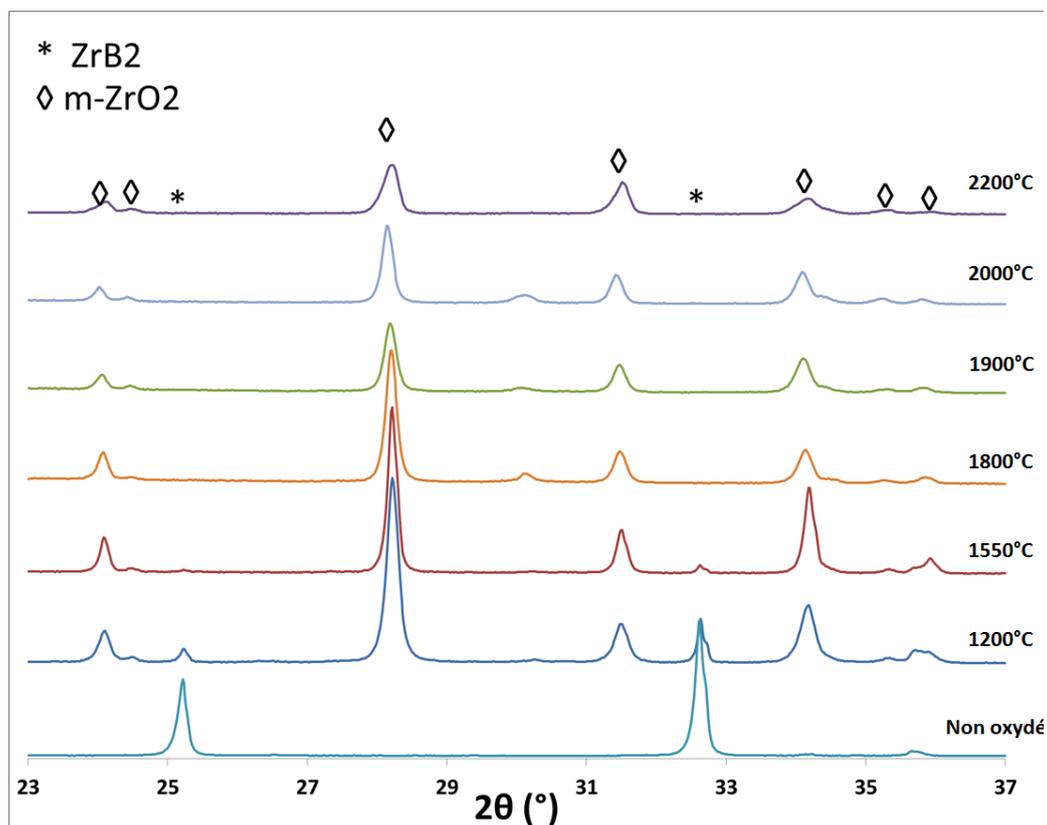


FIGURE 3.2.1 – diffractogrammes obtenus en analysant la surface des échantillons ZS oxydés pendant 20 s à la température indiquée.

La Figure 3.2.1 présente les diffractogrammes obtenus en analysant la surface des échantillons ZS oxydés pendant 20 s à différentes températures. Pour plus de clarté, seule une partie de ces diffractogrammes est présentée ici, mais cette portion est représentative et contient les pics de tous les éléments identifiés en surface. Ceci va nous permettre d'avoir une première idée des composés formés en surface du matériau oxydé.

Jusqu'à 1550°C, on a vu précédemment que les échantillons résistaient relativement bien à l'oxydation. On observe des pics correspondant à ZrB_2 jusqu'à cette température. Entre 1200 et 1900°C, les diffractogrammes sont dominés par ZrO_2 monoclinique, et l'intensité du pic principal (à

28,15°) est inversement proportionnel à l'épaisseur de la phase vitreuse en surface. En effet, du fait qu'il s'agit ici d'une analyse DRX effectuée en surface de l'échantillon, il faut prendre en compte la profondeur de pénétration du faisceau. Ainsi, pour une couche purement SiO₂, on sait qu'à $2\theta = 10^\circ$, l'épaisseur de pénétration DRX pour laquelle on récupère 63% de l'intensité diffractée est de 5 microns, et passe à 23 microns pour $2\theta = 50^\circ$. Ainsi, plus la phase vitreuse est épaisse, plus cette couche va participer au signal DRX (notamment en formant des dômes de diffusion, et non pas des pics à proprement parler), et donc atténuer le signal de ZrO₂ monoclinique.

On constate également la présence, entre 1800 et 2000°C, d'un pic (volontairement non identifié) de faible intensité à 30°. Il peut s'agir de ZrO₂ tétragonal ou cubique. Les pics observés (même aux grands angles) peuvent correspondre aux deux structures, et nous n'avons donc pas pu déterminer de façon sûre la nature de ce pic. Néanmoins, il est plus probable que la structure observée soit tétragonale, puisque l'on sait que la transition monoclinique-tétragonale de ZrO₂ s'effectue vers 1170°C. La réversibilité de cette transition fait qu'à température ambiante, c'est bien la forme monoclinique qui domine. Enfin, à 2000 et 2200°C, il est difficile d'interpréter ces diffractogrammes du fait de l'extrême hétérogénéité de la surface de ces échantillons.

3.2.1 1200°C et 1550°C

La surface du matériau est peu impactée par l'oxydation à 1200°C. L'analyse MEB en coupe transversale (Figure 3.2.2a) révèle la présence d'une couche d'oxyde : une couche ZrO₂ contenant encore du SiC inoxydé ($8 \pm 1 \mu\text{m}$). A cette température, ZrB₂ est oxydé, mais le SiC ne l'est pas. L'analyse DRX de surface révèle la présence de : ZrO₂ monoclinique (77%), ZrB₂ (21%) et SiC (2%).

Quand ZS est oxydé à 1550°C pendant 20 s, la surface du matériau est plutôt grise au niveau de la tâche laser. En coupe transversale (Figure 3.2.2b) deux couches oxydées sont visibles : une couche vitreuse riche en silice ($7 \pm 3 \mu\text{m}$), et une couche ZrO₂ infiltrée de SiO₂ ($10 \pm 2 \mu\text{m}$). L'analyse DRX de surface détecte surtout ZrO₂ monoclinique (90%) et ZrB₂ (9%).

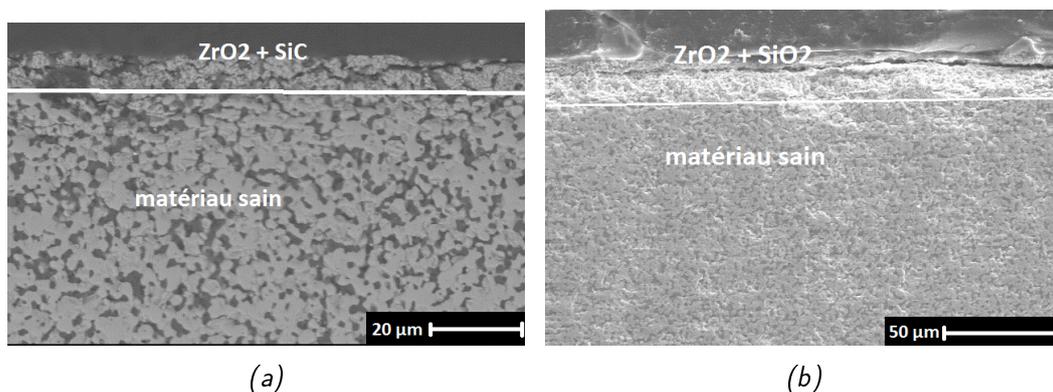


FIGURE 3.2.2 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) ZS-1200 ET (b) ZS-1550 oxydés pendant 20 s

3.2.2 1800°C

A partir de 1800°C, plusieurs durées d'oxydation ont été évaluées.

Pour un échantillon oxydé pendant 20 s, l'analyse MEB (Figure 3.2.3a) montre la présence de deux couches oxydées : une couche vitreuse riche en silice ($10 \pm 2 \mu\text{m}$), et une couche ZrO₂ infiltrée de silice ($32 \pm 2 \mu\text{m}$). On remarque que la couche ZrO₂ a une structure assez nettement orientée verticalement, voire colonnaire. On n'observe pas de couche ZrB₂ appauvrie en SiC. L'analyse DRX

de surface révèle la présence de : SiO_2 (71%) et ZrO_2 monoclinique (28%).

Pour une durée de 600 s (Figures 3.2.3b et 3.2.3c), trois couches oxydées sont visibles : une couche vitreuse riche en silice ($14 \pm 3 \mu\text{m}$), une couche ZrO_2 infiltrée de SiO_2 ($42 \pm 14 \mu\text{m}$), et une couche ZrB_2 appauvrie en SiC ($23 \pm 6 \mu\text{m}$). La couche ZrO_2 présente de nouveau une structure colonnaire. Les couches sont bien définies et les frontières nettes, même si l'on observe ici et là des renforcements de cette couche ZrO_2 , qui sont également des zones desquelles la phase vitreuse semble exsuder préférentiellement. Ce type de microstructure, illustré en Figure 3.2.3b, est caractéristique d'un mouvement de convection de la phase vitreuse. La microstructure de la couche ZrO_2 semble indiquer qu'une partie de celle-ci se dissout dans la phase vitreuse, ce qui est confirmé par l'analyse MEB de surface (Figure 3.2.4), qui permet de voir ZrO_2 sous forme dendritique au sein de la phase vitreuse surfacique. L'observation MEB est cohérente avec l'analyse DRX de surface, qui révèle la présence de : SiO_2 (79%), ZrO_2 monoclinique (20%).

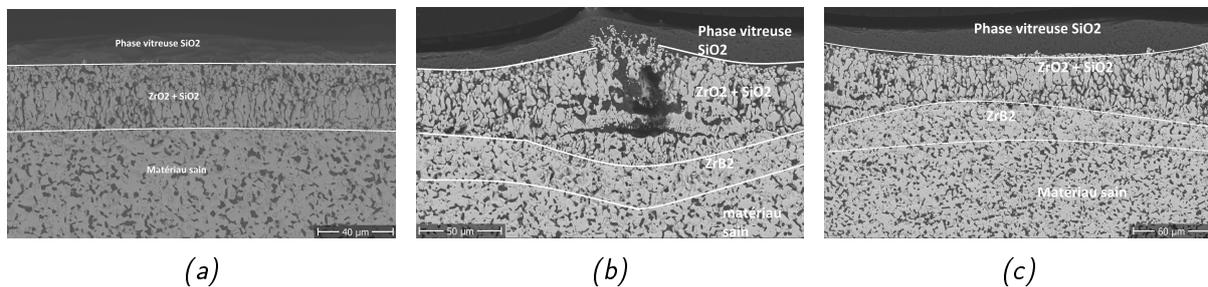


FIGURE 3.2.3 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) ZS-1 00-20 et (b)(c) ZS-1 00-600

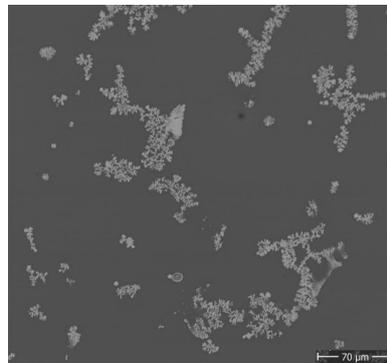


FIGURE 3.2.4 – Micrographie ME de la surface d'un échantillon ZS-1 00 oxydé pendant 600 s. On observe les particules dendritiques de ZrO_2 au sein de la phase vitreuse.

3.2.3 1900°C

Pour une durée de 20 s, l'analyse MEB en coupe transversale (Figure 3.2.5a) montre la présence de trois couches oxydées : une couche vitreuse riche en silice ($19 \pm 8 \mu\text{m}$), une couche ZrO_2 infiltrée par SiO_2 ($42 \pm 1 \mu\text{m}$), et une couche ZrB_2 appauvrie en SiC ($5 \pm 2 \mu\text{m}$). La couche ZrO_2 a une structure colonnaire. On trouve quelques particules au sein de la phase vitreuse surfacique. L'analyse MEB de la surface (Figure 3.2.6) de l'échantillon confirme la présence très importante de particules ZrO_2 au sein de la phase vitreuse. L'analyse DRX de surface révèle la présence de SiO_2 (78%), ZrO_2 monoclinique (20%). Le reste étant ZrO_2 tétragonal ou cubique.

3.2. MICROSTRUCTURE DE ZRB₂-SiC

Quand la durée est augmentée à 300 s, l'épaisseur des couches oxydées augmente : (Figure 3.2.5b) la couche vitreuse riche en silice reste de même épaisseur (entre 0 et 20 μm) mais la couche ZrO₂ infiltrée de SiO₂ croît à $117 \pm 12 \mu\text{m}$, et la couche ZrB₂ appauvrie en SiC passe à $48 \pm 7 \mu\text{m}$. On observe un net décollement entre ces deux dernières couches. L'épaisseur de la couche ZrO₂ semble assez variable, et sa forme semble épouser celle de la couche sous-jacente. De plus, cette couche se caractérise par endroits par la présence de gros grains de zircone, signe *a priori* de diffusion solide à haute température, et à d'autres endroits par une abondance de phase vitreuse au sein de la couche ainsi que des recristallisations de ZrO₂, signe qu'à cette température la zircone peut se dissoudre en quantité non négligeable dans la phase vitreuse. L'analyse DRX de surface donne des résultats très similaires à celle de ZS-1900-20. On observe en effet la présence de : SiO₂ (74%), ZrO₂ monoclinique (22%).

La caractérisation de l'échantillon exposé pendant 600 s (Figure 3.2.5c) montre l'accroissement de la couche ZrB₂ appauvrie en SiC ($70 \pm 11 \mu\text{m}$). Les autres couches sont toujours présentes et de tailles similaires à celles observées pour une durée de 300 s (la couche vitreuse riche en silice fait $12 \pm 7 \mu\text{m}$, et la couche ZrO₂ infiltrée de silice mesure $108 \pm 7 \mu\text{m}$). La microstructure de cet échantillon est très semblable à celle observée pour ZS-1900-300, tout comme les résultats de l'analyse DRX de surface : SiO₂ (72%), ZrO₂ monoclinique (24%).

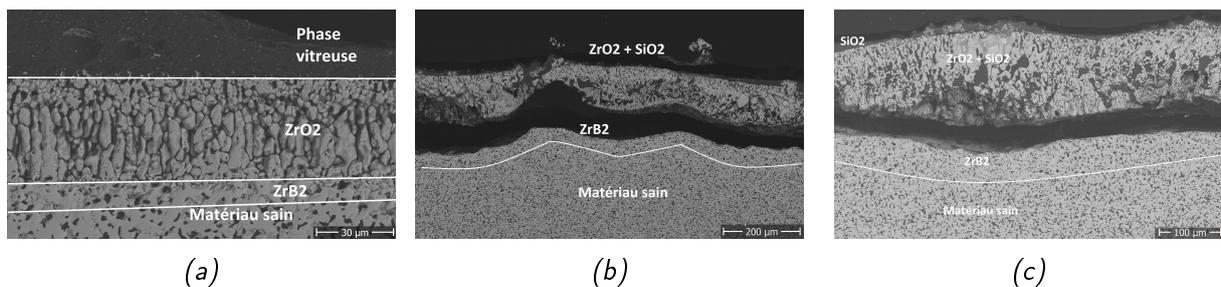


FIGURE 3.2.5 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) ZS-1900-20, (b) ZS-1900-300 et (c) ZS-1900-600

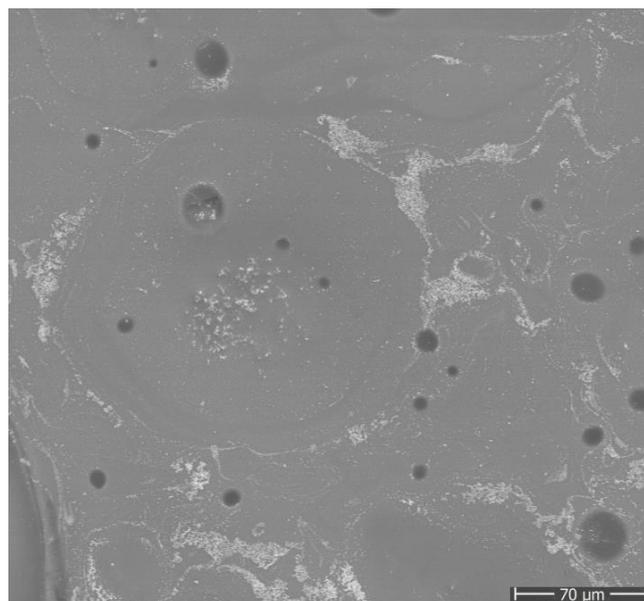


FIGURE 3.2.6 – Micrographie ME de la surface d'un échantillon ZS-1900 oxydé pendant 20 s. La teinte globalement blanchâtre de la phase vitreuse est due à la multitude de particules. Les amas permettent de visualiser le flux de la phase vitreuse.

3.2.4 2000°C

Pour le test à 2000°C pendant 20 s, la microstructure diffère de celles observées précédemment. En effet une unique couche d'oxyde est détectée en surface (Figure 3.2.7a) : une couche ZrO_2 infiltrée de SiO_2 ($163 \pm 9 \mu m$). La disparition de la couche vitreuse surfacique s'explique par la plus faible stabilité de celle-ci lorsque la température est augmentée. L'absence de couche ZrB_2 appauvrie en SiC s'explique *a priori* par le fait que, contrairement aux températures inférieures, le SiC ne s'oxyde pas préférentiellement par rapport à ZrB_2 . A cette explication thermodynamique, on peut également ajouter la possibilité d'avoir une couche d'oxyde globalement moins protectrice vis-à-vis de la diffusion des molécules oxydantes (due entre autres à l'absence de couche vitreuse en surface). Or on a vu que la formation d'une zone ZrB_2 appauvrie en SiC se formait à la condition que la pression partielle en molécule oxydante soit assez basse pour privilégier l'oxydation active du SiC par rapport à son oxydation passive et l'oxydation de ZrB_2 . Et si la couche oxydée est moins protectrice, alors la pression partielle en molécules oxydantes à l'interface ZrO_2/ZrB_2 est relativement plus élevée, empêchant ainsi la formation d'une couche ZrB_2 appauvrie en SiC. L'analyse DRX révèle la présence de : SiO_2 (65%), ZrO_2 monoclinique (31%). La quantité élevée de SiO_2 détectée en surface s'explique premièrement par la présence de globules de phase vitreuse en surface de l'échantillon, et deuxièmement par le fait que la zone analysée n'inclut pas que la zone directement touchée par le laser, mais également la zone l'entourant, et celle-ci est en surface majoritairement constituée de SiO_2 .

Pour des temps plus longs (600 s), de nouveau sont observées (Figure 3.2.7b) trois couches oxydées : une couche vitreuse riche en silice ($16 \pm 3 \mu m$), une couche ZrO_2 infiltrée de silice ($215 \pm 34 \mu m$), et une couche ZrB_2 appauvrie en SiC ($32 \pm 6 \mu m$). La phase vitreuse contient beaucoup de particules ZrO_2 recristallisées. La microstructure de la couche ZrO_2 ressemble énormément à celle observée pour ZS-2000-20, si ce n'est que son épaisseur est plus grande. On observe une orientation colonnaire en bas de cette couche, alors que l'on observe plutôt des grains de taille importante vers le haut. Cette couche est en grande partie décollée de la couche sous-jacente, qui se trouve être une couche ZrB_2 appauvrie en SiC, absente chez ZS-2000-20. L'analyse DRX de surface montre une répartition des différentes phases similaires à celle observée précédemment : SiO_2 (69%), ZrO_2 monoclinique (27%).

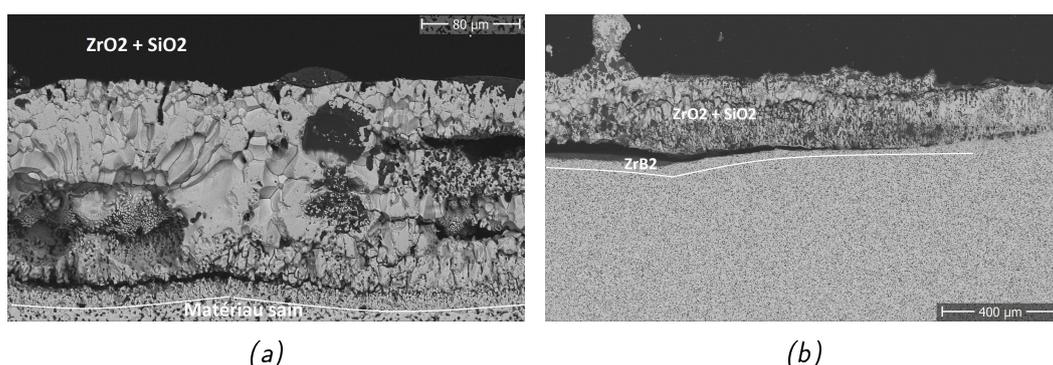


FIGURE 3.2. – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) ZS-2000-20 et (b) ZS-2000-600

3.2.5 2200°C

Concernant l'échantillon ZS oxydé pendant 20 s, la microstructure est difficile à analyser du fait qu'une importante partie de la couche oxydée ZrO_2 est tombée de l'échantillon lors de manipulations post-test. Ainsi, pour les mesures d'épaisseurs, nous nous placerons exceptionnellement sur la périphérie de la tâche laser, risquant ainsi de légèrement sous-évaluer les épaisseurs. L'analyse

MEB en coupe transversale (Figures 3.2.8a et 3.2.8b) montre deux couches distinctes : une couche ZrO₂ ($250 \pm 24 \mu\text{m}$), et une couche ZrB₂ appauvrie en SiC ($58 \pm 18 \mu\text{m}$). Les microstructures sont hétérogènes : sur un bord, on observe une couche ZrO₂ constituée de gros grains et très poreuse, tandis que sur l'autre, l'on observe des lamelles de ZrO₂, lamelles au sein desquelles on retrouve un peu de phase vitreuse. Dans les deux cas, ces couches sont au-dessus d'une couche ZrB₂ appauvrie en SiC. On observe de très nombreux défauts mécaniques dont surtout des décollements. La phase vitreuse de surface semble avoir quasiment disparue, ce qui est confirmé par l'analyse DRX de surface qui révèle la répartition suivante : ZrO₂ monoclinique (81%) et SiO₂ (18%).

Lorsque la durée d'oxydation passe à 300 s, la microstructure est très différente. On observe en effet une seule couche oxydée (Figure 3.2.8c) : une couche ZrO₂ ($660 \pm 40 \mu\text{m}$). La microstructure de la couche d'oxyde est assez originale : la couche ZrO₂ est très poreuse, constituée de macro-grains, mais on observe une nette tendance verticale. Si l'on se rapproche du bas de cette couche, la taille des pores diminue, celle-ci s'emplit de phase vitreuse, et l'on n'observe pas de décollements. L'analyse DRX de surface est similaire à celle effectuée précédemment : ZrO₂ monoclinique (76%), SiO₂ (22%).

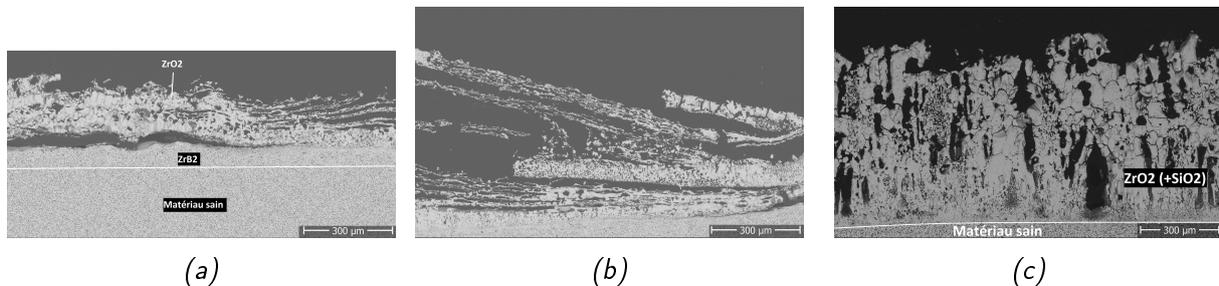


FIGURE 3.2. – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a)(b) ZS-2200-20 et (c) ZS-2200-300

3.2.6 Conclusion partielle

Après avoir ainsi observé les microstructures des échantillons ZS à diverses températures et différentes durées d'oxydation, plusieurs tendances émergent : Jusqu'à 1550°C, les traces d'oxydation sont modérées et le matériau résistant.

Au-delà de 1800°C, la couche ZrB₂ appauvrie en SiC n'apparaît que pour les longues durées d'oxydation, excepté à 2200°C.

Entre 1800 et 1900°C, la couche ZrO₂ a un aspect colonnaire (malgré les décollements pour ZS-1900-300 et 600) : ceci est à corrélérer avec une phase vitreuse stable, dont la convection orientée est à l'origine de cette microstructure.

Lorsque la température est supérieure à 2000°C, la phase vitreuse est instable et les grains de ZrO₂ grossissent du fait de la diffusion solide thermo-activée. Mais les couches ZrB₂ appauvries en SiC restent peu épaisses voire inexistantes, ce qui suggère que l'oxydation du matériau se fait majoritairement frontalement.

Les matériaux ZS oxydés présentent systématiquement des gains de masse (sauf ZS-2200-20). Cela est dû au fait que l'on observe des couches ZrO₂ emplies de phase vitreuse, signe que les produits d'oxydation présentent une certaine stabilité dans cette configuration. C'est également à corrélérer avec le fait que les couches ZrB₂ appauvries sont peu développées, or ces couches sont caractéristiques d'une oxydation active qui participe à la perte de masse.

Enfin, d'un point de vue mécanique, on observe des décollements, plus ou moins importants dès 1900°C.

3.3 Microstructure des matériaux HS en fonction de la température et du temps de palier

Les Tableaux 3.3.1 et 3.3.2 montrent l'aspect des échantillons après oxydation, ainsi que les conditions d'essai auxquelles ils ont été soumis.

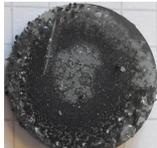
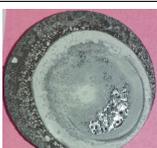
Température	20 s	300 s	600 s
1200 C		N/A	N/A
1550 C		N/A	N/A
1800 C			
1900 C			
2000 C			
2200 C			
2300 C		N/A	N/A
2400 C		N/A	N/A

Tableau 3.3.1 – Photographies des différents échantillons HS après oxydation

3.3. MICROSTRUCTURE DE HfB₂-SiC

Échantillon	Température d'essai	Durée de palier	Diamètre	Variation de masse	porosité totale (avant essai)
HS-1200-20	1200	20 s	20 mm	+0,01%	0,1%
HS-1550-20	1550	20 s	20 mm	+0,01%	2,8%
HS-1800-20	1800	20 s	20 mm	+0,04%	0,2%
HS-1800-300	1800	300 s	20 mm	-0,55%	-
HS-1800-600	1800	600 s	20 mm	-0,35%	-
HS-1900-20	1900	20 s	20 mm	-0,08%	0,2%
HS-1900-300	1900	300 s	20 mm	+0,02%	1,6%
HS-1900-600	1900	600 s	16 mm	-0,34%	1,6%
HS-2000-20	2000	20 s	16 mm	-0,17%	1,6%
HS-2000-300	2000	300 s	16 mm	-1,17%	0,2%
HS-2000-600	2000	600 s	16 mm	-1,55%	0,2%
HS-2200-20	2200	20 s	20 mm	-1,27%	2,8%
HS-2200-300	2200	300 s	16 mm	-1,25%	0,2%
HS-2200-600	2200	600 s	16 mm	-1,56%	0,3%
HS-2300-20	2300	20 s	16 mm	-1,05%	< 0,1%
HS-2400-20	2400	20 s	20 mm	-1,57%	10,9%

Tableau 3.3.2 – Paramètres expérimentaux des échantillons HS

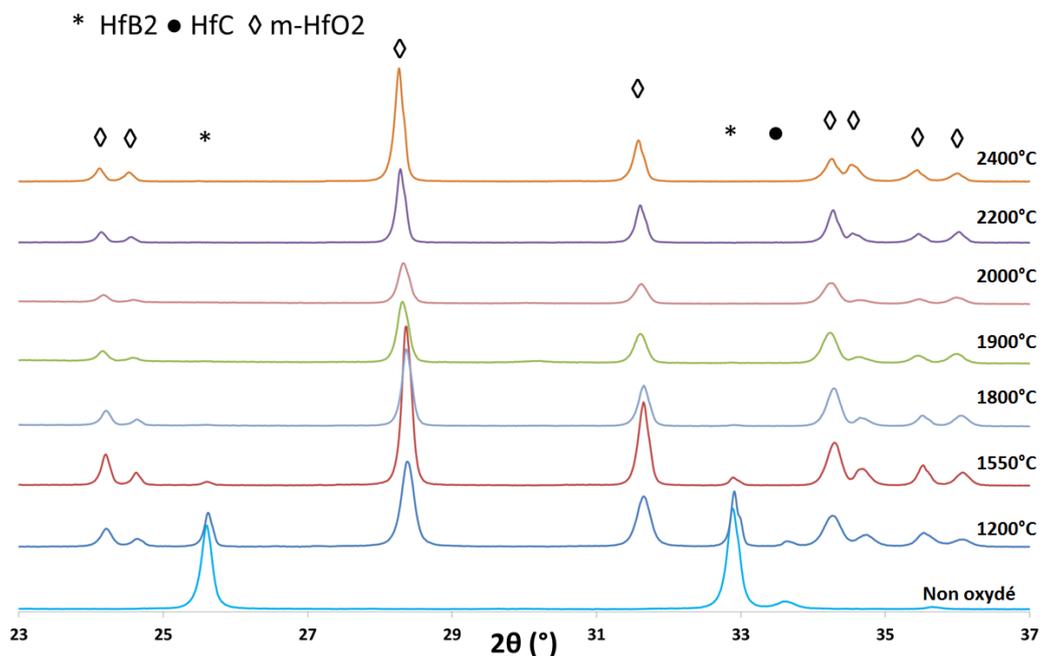


FIGURE 3.3.1 – diffractogrammes obtenus en analysant la surface des échantillons HS oxydés pendant 20 s à la température indiquée.

L'analyse des diffractogrammes (Figure 3.3.1) enregistrés à la surface des échantillons HS pendant 20 s à différentes températures, permet d'observer plusieurs phénomènes : La rémanence des pics HfB₂ jusqu'à 1550°C indiquent la résistance de ce matériau jusqu'à cette température. A partir de 1550°C, et jusqu'à 2000°C, l'intensité du pic principal d'HfO₂ monoclinique est inversement proportionnel à la quantité de phase vitreuse, pour les mêmes raisons qu'évoquées lors de l'analyse des diffractogrammes de ZS. Au-delà de 2200°C, l'intensité du pic HfO₂ monoclinique réaugmente, du fait de la disparition de la phase vitreuse en surface. On notera que l'échantillon HS non oxydé et

celui oxydé à 1200°C présentent en surface des traces d'HfC : ce composé s'est très probablement lors du frittage du matériau.

3.3.1 1200°C et 1550°C

L'état de surface du matériau HS est très peu altéré par l'oxydation à 1200°C pendant 20 s. Des pointés EDS lors d'observations MEB (Figure 3.3.2a) permettent de détecter des traces d'HfO₂ en extrême surface, mais le SiC n'est pas oxydé. L'analyse DRX effectuée à la surface de l'échantillon ne détecte que HfB₂ et SiC, ainsi que HfC ($\approx 3\%$). HfC peut être présent et est probablement formé lors du frittage à la surface de l'échantillon, où celui-ci est en contact avec le graphite.

A 1550°C pendant 20 s, HS est peu dégradé et on peut observer une fine couche oxydée (Figure 3.3.2b) qui est constituée d'une couche vitreuse riche en silice ($3 \pm 1,8 \mu\text{m}$) et d'une couche HfO₂ infiltrée par SiO₂ ($5 \pm 0,5 \mu\text{m}$). L'analyse DRX de surface révèle la prédominance de HfO₂ monoclinique (90%) avec un peu d'HfB₂ et SiO₂.

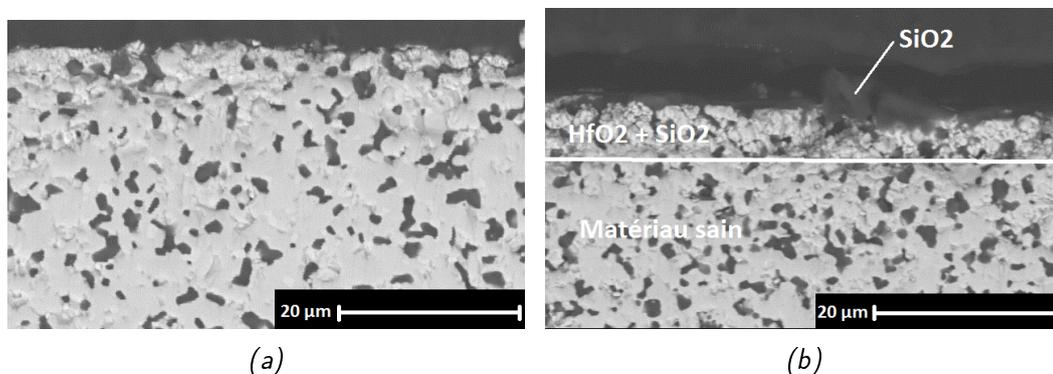


FIGURE 3.3.2 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HS-1200-20 et (b) HS-1550 oxydés pendant 20 s

A ces températures, HS est donc peu dégradé chimiquement.

3.3.2 1800°C

La surface du matériau HS-1800-20 est assombrie au niveau de la tâche laser, couleur sans doute imputable à la couche riche en silice formée en surface. L'observation MEB (Figure 3.3.3a) montre une couche d'oxyde que l'on peut diviser en deux : une couche vitreuse riche en silice ($6,6 \pm 1,7 \mu\text{m}$) et une couche HfO₂ infiltrée par SiO₂ ($13,1 \pm 1,9 \mu\text{m}$). A cette température, les différentes couches d'oxydes sont bien différenciées. L'analyse DRX de surface révèle la présence surtout de SiO₂ et d'HfO₂ monoclinique (65/35 %).

Lorsque la durée d'oxydation passe à 300 s, quelques différences apparaissent. La surface du matériau HS-1800-300 présente, au niveau de la tâche laser, une coloration blanche ainsi que des bulles. Cette coloration blanche est *a priori* due à la présence d'HfO₂ dans la phase vitreuse surfacique. L'observation MEB (Figure 3.3.3b) montre une couche d'oxyde que l'on peut diviser en trois couches : une couche vitreuse riche en silice ($10 \pm 5 \mu\text{m}$), une couche HfO₂ infiltrée par SiO₂ ($15 \pm 5 \mu\text{m}$) et enfin une couche HfB₂ appauvrie en SiC ($70 \pm 20 \mu\text{m}$). Par rapport à l'échantillon HS-1800-20, on constate donc l'apparition d'une couche appauvrie en SiC.

Le passage de 300 s à 600 s résulte en un matériau oxydé très similaire avec une coloration blanche et quelques bulles au niveau de la tâche laser. Par rapport à l'oxydation pendant 300 s, la micrographie MEB en Figure 3.3.3c montre que les couches vitreuses et HfB₂ appauvrie en SiC ont

doublé d'épaisseur et mesurent respectivement $20 \pm 5 \mu\text{m}$ et $150 \pm 20 \mu\text{m}$. La couche intermédiaire HfO₂ reste à la même épaisseur ($15 \pm 5 \mu\text{m}$).

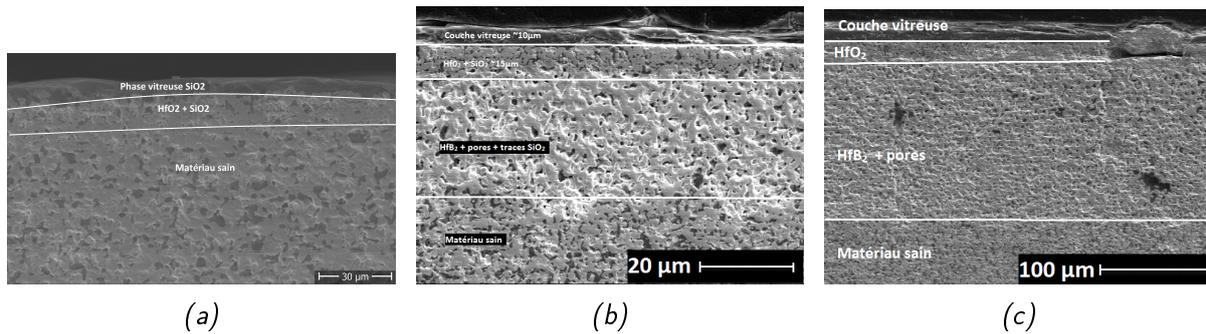


FIGURE 3.3.3 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HS-1 00-20 et (b) HS-1 00-300 et (c) HS-1 00-600

3.3.3 1900°C

A partir de cette température, les modifications de surface sont nettement visibles. En effet, l'aspect de surface de l'échantillon HS-1900-20 est granuleux, avec une légère transparence au niveau de la tâche laser. L'observation MEB (Figure 3.3.4a) montre une couche d'oxyde divisible en trois couches : une couche vitreuse riche en silice d'épaisseur très variable ($0-50 \mu\text{m}$), une couche HfO₂ infiltrée de silice ($18 \pm 1 \mu\text{m}$) et une couche HfB₂ appauvrie en SiC ($104 \pm 20 \mu\text{m}$). Bien que des valeurs moyennes d'épaisseurs soient calculées, il convient de remarquer l'hétérogénéité importante qui les caractérise. On observe en effet, pour chaque sous-couche d'oxyde, d'importantes disparités. Ainsi, deux zones aux "topographies" différentes coexistent : une première zone, plane, au sein de laquelle la couche vitreuse est très fine voire absente, et où la couche HfO₂ surplombe, en y étant adhérente, la couche HfB₂ appauvrie en SiC ; et une seconde zone, où la couche HfO₂ forme une sorte de volcan au milieu duquel la phase vitreuse émerge. Ce trou au sein de la couche d'oxyde constitue alors un accès privilégié pour la phase vitreuse, d'où elle exsude préférentiellement, mais également pour les molécules oxydantes, comme l'indique la formation, sous cette zone, d'une couche HfO₂ sous-jacente. La couche HfB₂ appauvrie en SiC est également moins épaisse, comparée à son épaisseur au sein des zones planes. L'analyse DRX en surface révèle la présence majoritaire d'HfO₂ monoclinique (68%) puis de SiO₂ (29%).

La surface du matériau HS-1900-300 présente, au niveau de la tâche laser, des plaques grisâtres, qui sont attribuées à des phases émergentes d'HfO₂. L'observation MEB (Figure 3.3.4b) permet de distinguer trois sous-couches composant la couche d'oxyde : une couche vitreuse riche en silice, mais qui n'est pas présente sur la totalité de la zone oxydée, une couche HfO₂ infiltrée de silice ($28 \pm 7 \mu\text{m}$) puis une couche HfB₂ appauvrie en SiC ($158 \pm 12 \mu\text{m}$). Le fait que la couche vitreuse soit absente sur des pans entiers de l'échantillon explique la présence en surface de plaques d'hafnie. La couche HfO₂ est également hétérogène : elle est plutôt fine à certains endroits, et présente des défauts tels que des décollements internes, tandis qu'en d'autres lieux cette couche s'enfonce plus en profondeur. D'un certain point de vue, la microstructure observée semble être dans la continuité de celle observée pour l'échantillon HS-1900-20, laquelle présentait déjà des décollements de l'hafnie ainsi que des renforcements de la couche HfO₂, tout en présentant déjà une épaisseur très variable de la couche vitreuse surfacique. L'analyse DRX surfacique montre la prédominance de SiO₂ (68%) puis d'HfO₂ monoclinique (28%).

La surface du matériau HS-1900-600 ressemble beaucoup à celle de HS-1900-300. Nous allons voir que la microstructure également. L'observation MEB (Figure 3.3.4c) révèle la présence de trois

sous-couches d'oxyde : une couche vitreuse riche en silice, absente à certains endroits de l'échantillon, une couche HfO_2 infiltrée par SiO_2 ($26 \pm 9 \mu\text{m}$) présentant des renforcements par certains endroits, et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($251 \pm 10 \mu\text{m}$). Cette microstructure est très semblable à celle de HS-1900-300, si ce n'est l'augmentation notable de l'épaisseur de la couche HfB_2 appauvrie en SiC . En augmentant la durée de palier, il semble que les couches vitreuses et HfO_2 atteignent leur épaisseur d'équilibre, et que le phénomène d'oxydation prédominant soit alors l'oxydation active du SiC , qui creuse au fur et à mesure la couche HfB_2 appauvrie en SiC , et dont le $\text{SiO}(\text{g})$ formé permet, par sa réoxydation en $\text{SiO}_2(\text{l})$ en surface [24], de compenser la volatilisation de la couche vitreuse, *a priori* présente à cette température sous atmosphère humide. Enfin, l'analyse DRX de surface montre la présence de SiO_2 (60%) et d' HfO_2 monoclinique (38%).

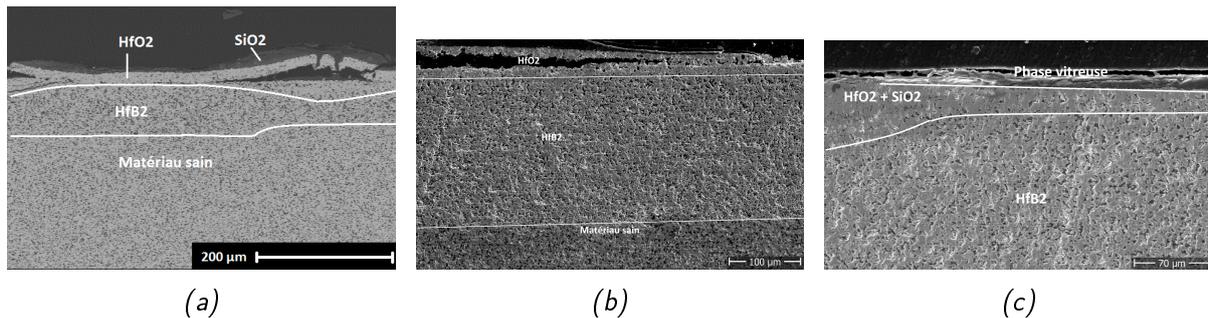


FIGURE 3.3.4 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HS-1900-20 et (b) HS-1900-300 et (c) HS-1900-600

3.3.4 2000°C

L'état de surface du matériau HS oxydé pendant 20 s à 2000°C montre des traces d'oxydation : plaques grises et noires en surface notamment, et la légère brillance en surface trahit l'existence de la phase vitreuse. L'analyse MEB de la surface de l'échantillon (Figure 3.3.5) montre en revanche que la surface est essentiellement constituée de phase vitreuse.

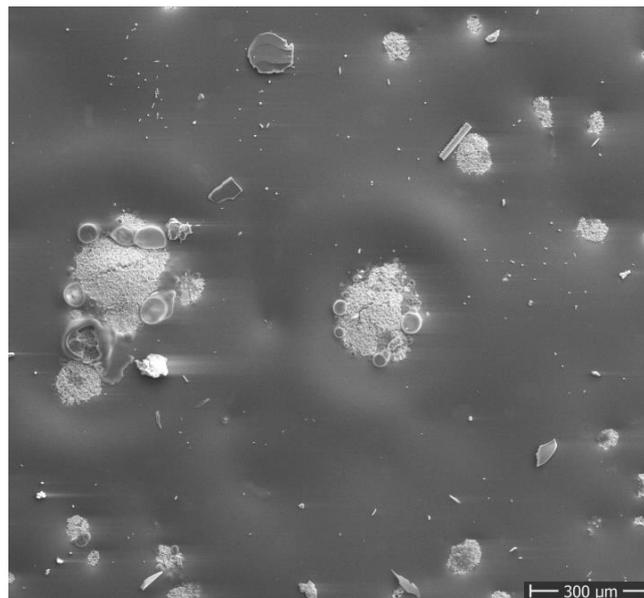


FIGURE 3.3.5 – Micrographie ME de la surface d'un échantillon HS-2000 oxydé pendant 20 s. Les îlots d'hafnie sont en blancs, et la phase vitreuse riche en silice est la phase foncée.

L'observation en coupe transversale par MEB (Figure 3.3.7a) révèle la présence de trois couches : une couche vitreuse riche en silice plutôt hétérogène, une couche HfO_2 infiltrée par SiO_2 (29 ± 7

3.3. MICROSTRUCTURE DE HfB₂-SiC

μm) et une couche HfB₂ appauvrie en SiC ($140 \pm 5 \mu\text{m}$). La microstructure observée ici n'est pas sans rappeler celle de HS-1900-20 : une fine couche HfO₂ surfacique, partiellement décollée, au sein de laquelle on reconnaît les structures type "volcan", depuis lesquelles la phase vitreuse semble émerger. L'analyse DRX de surface confirme l'impression laissée par l'observation MEB de surface, c'est-à-dire la nette prédominance de la phase SiO₂ (90 %) sur la phase HfO₂ monoclinique. Si on compare cela avec l'analyse DRX effectuée sur HS-1900-20, on constate qu'à 2000°C, la phase vitreuse est bien plus présente en surface. Or celle-ci, du fait de l'augmentation de température, devrait être moins stable donc moins épaisse. Ceci est *a priori* compensée par une couche HfB₂ appauvrie en SiC plus épaisse, permettant ainsi le renouvellement en continu de la phase vitreuse surfacique.

Pour une durée de 300 s, on constate qu'au niveau de la tâche laser, l'état de surface est hétéroclite : quelques proéminences et des pans de couleur noirs et gris. L'observation MEB de la surface de l'échantillon (Figure 3.3.6) montre des éléments surprenants : si la Figure 3.3.6a montre un état de surface déjà vu, *i.e.* des îlots blancs dans une mer silicée, la Figure 3.3.6b montre en revanche quelque chose d'inédit : si l'on zoome sur certains de ces îlots, on s'aperçoit que les grains ont une forme hexagonale, et une analyse EDS permet d'identifier ces grains comme étant HfB₂ et non HfO₂ comme l'on pourrait s'y attendre. Il est très étonnant de voir en surface, des grains HfB₂ non oxydés. On constate néanmoins que l'on n'observe pas de SiC, signe que celui-ci a subi l'oxydation de façon active.

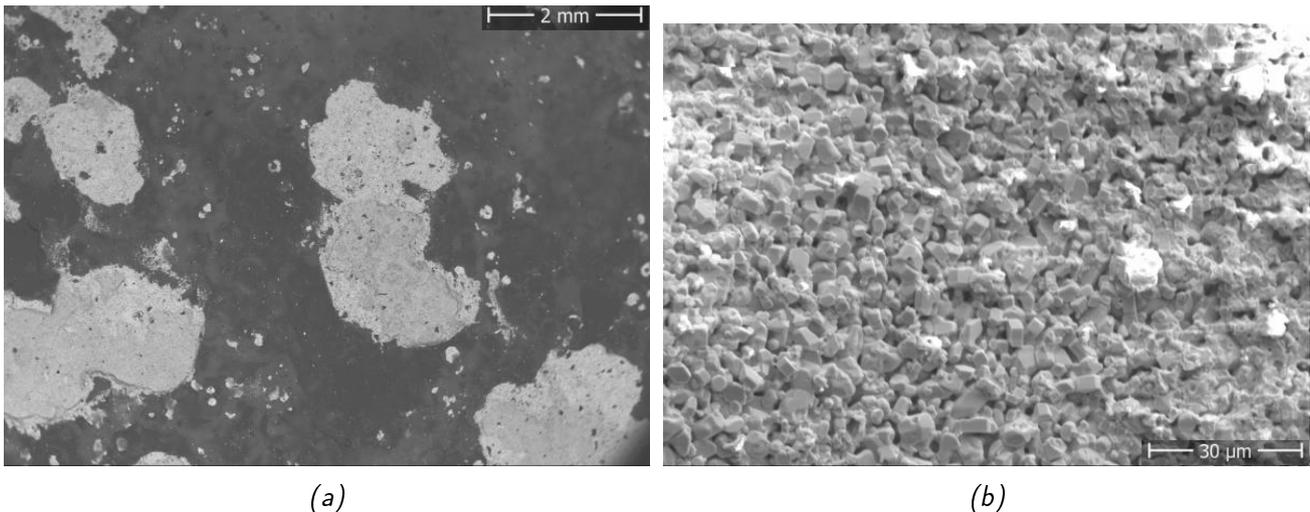


FIGURE 3.3.6 – Micrographies ME de la surface d'un échantillon HS-2000 oxydé pendant 300 s

L'observation MEB en coupe transversale (Figure 3.3.7b) est en cohérence avec celle de surface. On y voit bien le passage brutal entre la zone où l'on observe la couche vitreuse riche en silice ainsi que la couche HfO₂, et la zone où ces deux couches n'existent plus et HfB₂ (sans SiC) est directement en surface. Néanmoins, en certains endroits, la couche HfB₂ a eu le temps de s'oxyder et former une fine couche (de quelques microns) d'HfO₂ en surface.

Le fait qu'il y ait une rupture abrupte de la couche HfO₂, et le fait que l'on observe HfB₂ à la surface, semblent pointer vers une rupture tardive de la couche HfO₂, qui se serait décollée de la surface peu avant la fin du test, expliquant ainsi qu'à certains endroits, une fine couche de HfO₂ ait quand même eu le temps de se former. En outre, l'absence de phase vitreuse sur les zones où HfB₂ émerge, signifiant que la phase vitreuse n'a pas pu ou eu le temps de fluer sur ces parties, suggère également un décollement tardif. Enfin, si l'on compare ces observations à celles faites concernant l'échantillon HS-2000-20, on peut penser que la microstructure observée, ici, est la continuité de celle observée précédemment. On observait en effet alors des décolllements en de nombreux endroits de la couche HfO₂, et l'on peut dès lors suggérer que ce que l'on observe est un décolllement total d'une partie de la couche HfO₂. Ceci est également corroboré par l'analyse des

pertes de masse : l'échantillon HS-2000-20 a perdu 0,17% de sa masse, quand HS-2000-300 en a perdu 1,17% : cette différence importante pourrait s'expliquer par de la perte nette de matière, qui serait alors partie par ablation.

Au niveau des zones "classiques", *i.e.* où l'on observe une phase vitreuse et HfO_2 , on peut mesurer les épaisseurs des différentes sous-couches : une couche riche en silice ($15 \pm 6 \mu\text{m}$), une couche HfO_2 infiltrée de SiO_2 ($54 \pm 6 \mu\text{m}$) et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($550 \pm 65 \mu\text{m}$). L'analyse DRX de surface révèle l'abondance de SiO_2 (84%) et la présence d' HfO_2 monoclinique (11%). Elle permet également de détecter clairement les pics correspondant à HfB_2 et sa présence est évaluée à 2%.

Enfin, le matériau oxydé pendant 600 s présente un état de surface et une microstructure très similaires à ceux de HS-2000-300. Enfin, l'observation MEB en coupe transversale (Figure 3.3.7c) montre la même séparation nette entre une zone où HfB_2 (ou bien une très fine couche HfO_2) et une zone où l'on a une couche vitreuse sur une couche HfO_2 . Là où toutes les couches sont présentes, on a : une couche vitreuse riche en silice, une couche HfO_2 ($68 \pm 2 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($563 \pm 15 \mu\text{m}$). On observe également, à la surface du matériau, certaines zones où HfB_2 est à nu, et le SiC absent. Il est intéressant de constater que malgré les 300 secondes d'oxydation supplémentaires par rapport à HS-2000-300, les épaisseurs des différentes couches sont assez similaires, quoiqu'un peu plus grandes. Ainsi, même si, d'un point de vue mécanique, les couches oxydées semblent peu efficaces du fait qu'elles se décollent, *a priori* au refroidissement, on peut penser que d'un point de vue de l'oxydation, la couche formée est protectrice.

L'analyse DRX de surface montre la présence de SiO_2 (88%) et de HfO_2 monoclinique (9%). Les pics correspondants à HfB_2 sont également détectés.

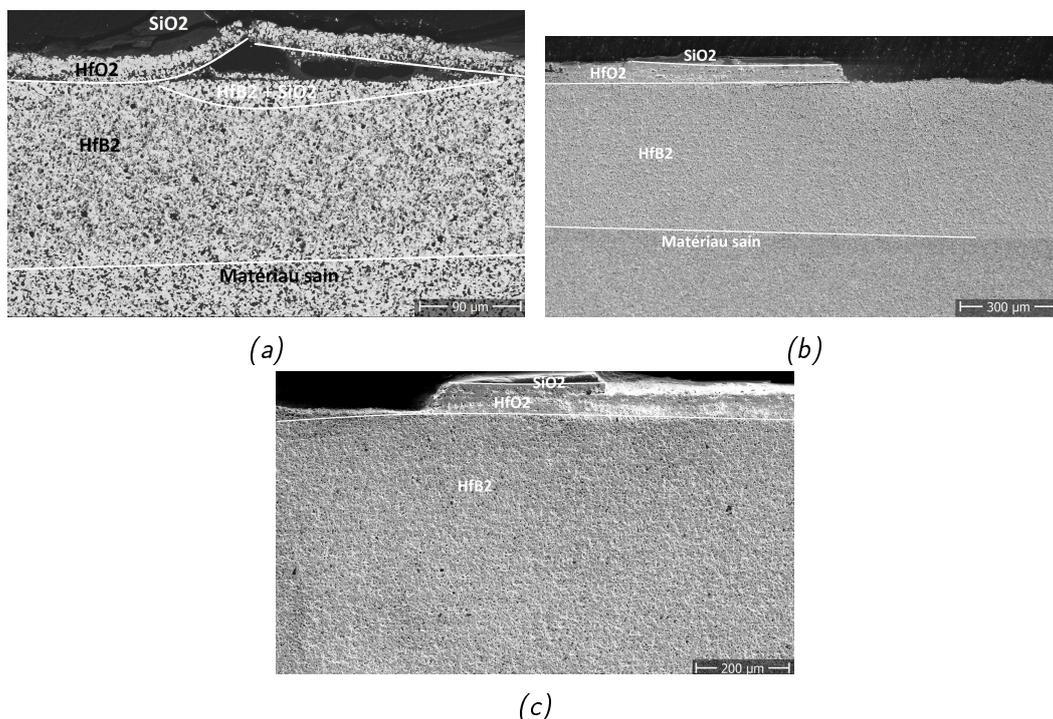


FIGURE 3.3. – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HS-2000-20 et (b) HS-2000-300 et (c) HS-2000-600

3.3.5 2200°C

L'oxydation du matériau HS pendant 20 s à 2200°C a laissé en surface une couleur blanche et un aspect granuleux, que l'on attribue à HfO_2 . Cette observation est inédite jusqu'à présent, et semble

indiquer que la phase vitreuse surfacique n'est plus stable à cette température. L'observation MEB en coupe transversale (Figure 3.3.8a) montre deux couches distinctes : une couche HfO₂ poreuse, peu infiltrée de phase vitreuse ($140 \pm 1 \mu\text{m}$) et une couche HfB₂ appauvrie en SiC ($405 \pm 20 \mu\text{m}$), mais dans laquelle on retrouve, notamment vers la surface, du SiO₂ au sein des pores.

On observe un net décollement entre la couche HfO₂ et la couche HfB₂ appauvrie en SiC. La porosité au sein de la couche HfO₂ ne ressemble pas à celle qu'aurait simplement laissée le SiC en étant oxydé activement. A cette température, des phénomènes de diffusion solide peuvent expliquer la croissance des grains HfO₂. De plus, la porosité se forme par la convection et l'évacuation, notamment par évaporation, de la phase vitreuse. On remarque également qu'à cette température, la phase vitreuse n'est pas stable et qu'aucune couche de cette nature ne se forme à la surface. Ceci est confirmé par l'analyse DRX de surface qui révèle la surabondance (99%) d'HfO₂ monoclinique.

Lorsque la durée d'oxydation passe à 300 s, l'état de surface du matériau HS-2200-300 consiste en une couleur blanche et un aspect granuleux, que l'on attribue encore une fois à HfO₂. L'observation MEB en coupe transversale (Figure 3.3.8b) montre encore deux couches distinctes : une couche HfO₂ poreuse, peu infiltrée de phase vitreuse ($301 \pm 18 \mu\text{m}$) et une couche HfB₂ appauvrie en SiC ($346 \pm 12 \mu\text{m}$).

On n'observe pas cette fois-ci de décollement entre la couche HfO₂ et HfB₂ appauvrie en SiC, même si la frontière est nette. Des fissures traversant la zone HfB₂ appauvrie en SiC sont observées et la porosité ressemble à celle observée pour HS-2200-20.

Enfin, lorsque l'on oxyde le matériau HS pendant 600 s, il présente le même aspect de surface que pour 300 s ainsi que les mêmes couches oxydées, mais avec des épaisseurs supérieures : $391 \pm 52 \mu\text{m}$ pour la couche HfO₂ poreuse, peu infiltrée de SiO₂, et $510 \pm 17 \mu\text{m}$ pour la couche HfB₂ appauvrie en SiC (Figure 3.3.8c).

Contrairement à HS-2200-300, le décollement entre les couches HfO₂ et HfB₂ appauvrie en SiC est ici très net. On observe également des dommages mécaniques importants, notamment de larges fissures transversales. D'une façon générale, la microstructure d'HS-2200-600 ressemble à celle d'HS-2200-20, mais avec des épaisseurs de couches plus importantes.

3.3.6 2300°C

Après oxydation à 2300°C, la couleur blanche et l'aspect granuleux sont toujours reliés à la présence d'hafnie en surface. Deux couches sont distinguées (Figure 3.3.9) : une couche HfO₂ poreuse, peu infiltrée de phase vitreuse ($195 \pm 5 \mu\text{m}$) et une couche HfB₂ appauvrie en SiC ($186 \pm 4 \mu\text{m}$).

On retrouve une microstructure assez semblable à celle observée pour HS-2200-20 : une couche HfO₂ assez poreuse et décollée. Néanmoins, la couche HfO₂ est plus épaisse, tandis que la couche HfB₂ appauvrie en SiC l'est beaucoup moins.

3.3.7 2400°C

La surface du matériau est blanche, avec une zone argentée, correspondant à HfO₂. L'observation MEB (Figure 3.3.10) montre la présence de deux couches distinctes : une couche HfO₂ ($178 \pm 12 \mu\text{m}$) et une couche HfB₂ appauvrie en SiC ($720 \pm 20 \mu\text{m}$). Ce qui est remarquable est l'absence de porosité en haut de la couche HfO₂. En effet, à cette température, on observe un frittage de la couche HfO₂, faisant ainsi disparaître la porosité résiduelle. On observe également un décollement entre les deux couches. Il est intéressant de constater que le frittage de cette couche HfO₂ est très probablement initié entre 2300 et 2400°C. En effet, l'échantillon HS-2300-20 présente une grande porosité au sein de sa couche HfO₂, ce qui n'est clairement plus le cas pour HS-2400-20. L'analyse DRX de surface révèle la présence d'HfO₂ monoclinique (100%).

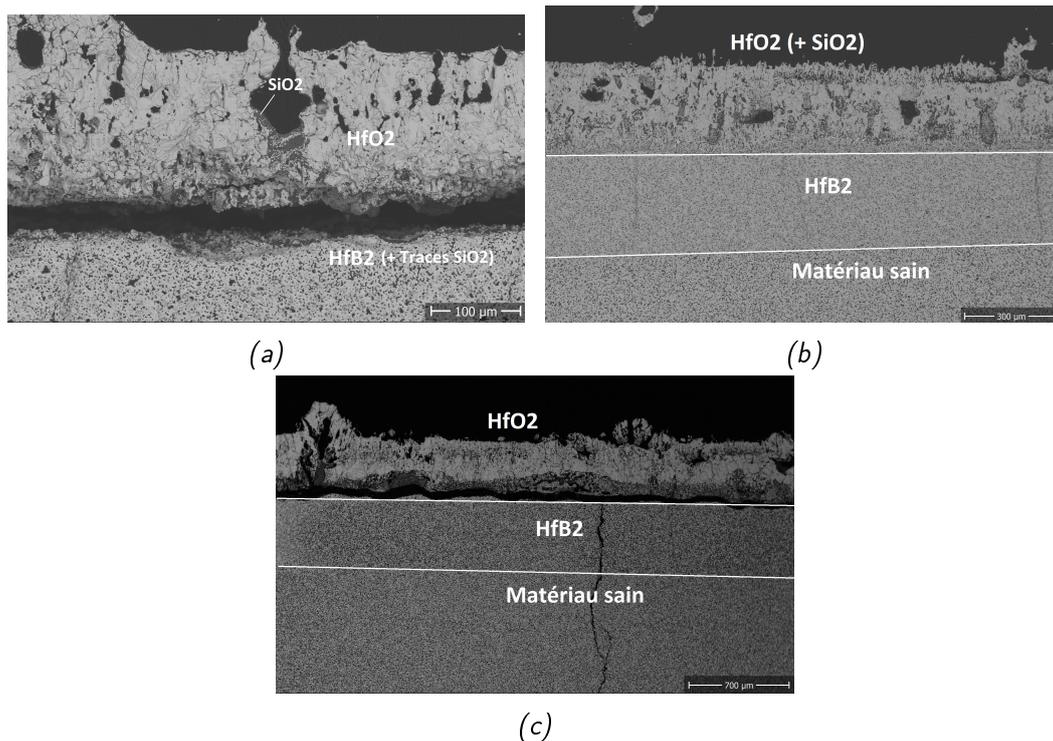


FIGURE 3.3. – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HS-2200-20 et (b) HS-2200-300 et (c) HS-2200-600

3.3.8 Conclusion partielle

A part les échantillons HS-1200-20, HS-1550-20 et HS-1800-20, tous les échantillons présentent des zones HfB_2 appauvries en SiC qui constituent une part majeure de la couche oxydée. Ce trait distingue ces échantillons des échantillons ZS.

Du point de vue de l'épaisseur de la couche HfO_2 formée, une inflexion est très clairement observée entre 2000°C et 2200°C : ainsi, la plus grande épaisseur mesurée avant 2000°C est $68 \mu\text{m}$ pour HS-2000-600, celle-ci passe à $151 \mu\text{m}$ pour HS-2200-20.

La microstructure est également impactée par le passage de 2000 à 2200°C : avant cette frontière, on observe globalement une couche vitreuse sur une fine couche HfO_2 plutôt dense avec quelques décollements ici et là. Après cette frontière, les couches sont le plus souvent décollées, très poreuses, et la phase vitreuse surfacique a disparu.

Cette frontière est probablement due à la fin de la stabilité de la phase vitreuse en surface. Si après 2200°C , on observe de la phase vitreuse résiduelle au fond de certaines porosités, celle-ci disparaît de la surface, comme l'a confirmée l'analyse des diffractogrammes.

De façon plus spéculative, le passage de 2300 à 2400°C pourrait également constituer une frontière d'intérêt, puisqu'à 2400°C , on observe un frittage de la couche HfO_2 de surface, comblant ainsi les porosités.

Du point de vue des variations de masse, la tendance observée est qu'elles sont négatives, et qu'elles diminuent avec la température et pour une température donnée, les pertes de masse augmentent avec la durée d'oxydation. Une corrélation est observée entre l'épaisseur de la couche HfB_2 appauvrie en SiC, et la valeur importante de la perte de masse, signe que celle-ci est majoritairement imputable au départ du SiC par oxydation active. La perte de masse est accrue à partir de 2200°C car la phase vitreuse n'est plus stable à cette température.

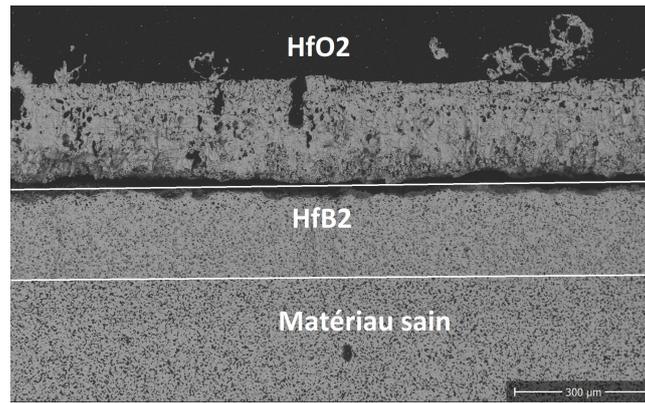


FIGURE 3.3.9 – Micrographie ME d'une coupe transversale d'un échantillon HS-2300 oxydé pendant 20 s.

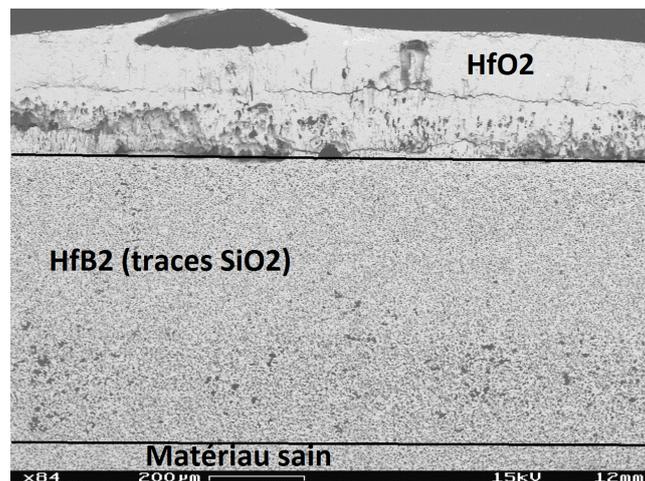


FIGURE 3.3.10 – Micrographie ME d'une coupe transversale d'un échantillon HS-2400 oxydé pendant 20 s.

3.4 Microstructure des matériaux HSY en fonction de la température et du temps de palier

Les Tableaux 3.4.1 et 3.4.2 permettent d'observer l'aspect des échantillons HSY après oxydation. Ils rappellent également les conditions d'essai auxquelles ils ont été soumis.

CHAPITRE 3. MICROSTRUCTURES DES MATÉRIAUX EN FONCTION DES CONDITIONS D'ESSAI

Température	20 s	300 s	600 s
1200 C		N/A	N/A
1550 C		N/A	N/A
1800 C			
1900 C			
2000 C			
2200 C			
2300 C		N/A	N/A
2400 C		N/A	N/A

Tableau 3.4.1 – Photographies des différents échantillons HSY après oxydation

3.4. MICROSTRUCTURE DE $\text{HfB}_2\text{-SiC-Y}_2\text{O}_3$

Échantillon	Température d'essai	Durée de palier	Diamètre	Variation de masse	Porosité finale (avant essai)
HSY-1200-20	1200	20 s	20 mm	+0,01%	-
HSY-1550-20	1550	20 s	20 mm	+2,24%	0,1%
HSY-1800-20	1800	20 s	16 mm	+0,37%	0,3%
HSY-1800-300	1800	300 s	20 mm	+0,23%	-
HSY-1800-600	1800	600 s	20 mm	+0,19%	-
HSY-1900-20	1900	20 s	20 mm	-0,28%	1,1%
HSY-1900-300	1900	300 s	20 mm	-0,21%	0,3%
HSY-1900-600	1900	600 s	16 mm	-0,73%	0,3%
HSY-2000-20	2000	20 s	16 mm	-0,25%	7,6%
HSY-2000-300	2000	300 s	16 mm	-1,41%	7,6%
HSY-2000-600	2000	600 s	20 mm	-0,05%	-
HSY-2200-20	2200	20 s	20 mm	-1,48%	0,1%
HSY-2200-300	2200	300 s	16 mm	-1,37%	0,4%
HSY-2200-600	2200	600 s	16 mm	-0,23%	14,5%
HSY-2300-20	2300	20 s	16 mm	-0,73%	13,8%
HSY-2400-20	2400	20 s	16 mm	-5,49%	0,4%

Tableau 3.4.2 – Paramètres expérimentaux des échantillons HSY

L'analyse DRX sera présentée à la fin de cette section. En effet, l'analyse des diffractogrammes va s'avérer, dans le cas des matériaux HSY, bien plus complexe que pour les autres matériaux. Pour cette raison, il convient de se familiariser avant avec les divers produits d'oxydation que ces matériaux vont former.

3.4.1 1200°C et 1550°C

La surface du matériau HSY-1200-20 a été très peu marquée par l'oxydation. Son état de surface est en fait dû à une mauvaise rectification avant le test. L'observation MEB (Figure 3.4.1a) confirme l'apparente absence d'oxydation : on observe une couche HfO_2 irrégulière d'environ $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, et le SiC n'est pas oxydé.

En surface de l'échantillon HSY-1550-20, une légère transparence est observée, signe de la présence d'une phase vitreuse. Deux couches sont présentes (3.4.1b) : une couche vitreuse riche en silice ($5 \pm 3 \mu\text{m}$), et une couche HfO_2 infiltrée de silice ($10 \pm 1 \mu\text{m}$). Les faibles épaisseurs mesurées montrent que l'oxydation est plutôt faible. On observe une phase vitreuse en surface, mais pas vraiment une couche homogène : il y a peu de fluage et donc elle ne se répartit pas uniformément à la surface. En surface, HfO_2 monoclinique (55%) et HfO_2 cubique (ou fluorite, 32%) sont détectés par DRX. En effet, la présence d' Y_2O_3 permet de stabiliser la forme cubique d' HfO_2 , et ce même à des températures inférieures à la température de transition tétragonal \rightarrow cubique d' HfO_2 .

3.4.2 1800°C

La surface du matériau HSY oxydé pendant 20 s à 1800°C présente une couleur grisâtre accompagnée d'une légère transparence, signe que l'on a en surface à la fois une phase vitreuse et probablement du HfO_2 . L'analyse MEB de la surface de l'échantillon (Figure 3.4.2) révèle une caractéristique qui sera typique des échantillons HSY présentant une phase vitreuse : celle-ci est constellée d'amas plus ou moins grands d' HfO_2 ayant recristallisés en surface, ou ont simplement été amenés par la convection de la phase vitreuse. On aperçoit également les bulles de phase vitreuse à la surface.

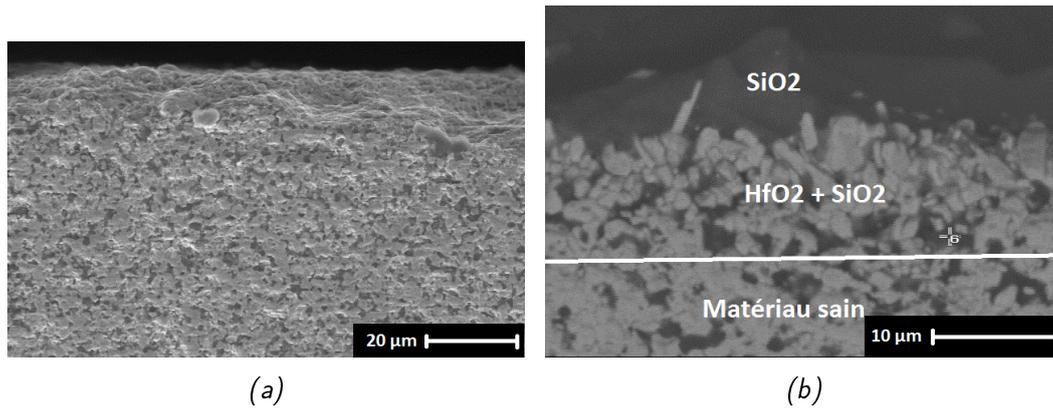


FIGURE 3.4.1 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HSY-1200-20 et (b) HSY-1550 oxydés pendant 20 s

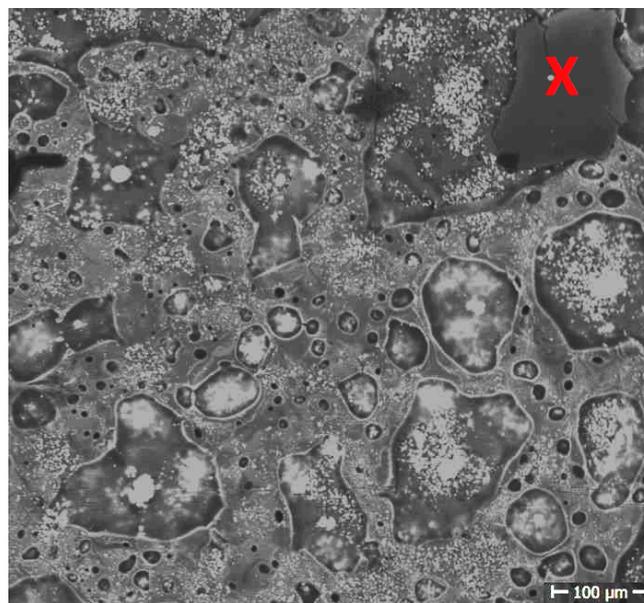


FIGURE 3.4.2 – Micrographie ME de la surface d'un échantillon HSY-1 00 oxydé pendant 20 s. La croix rouge désigne un amas de SiO_2 , permettant ainsi par contraste d'apprécier à quel point la surface vitreuse est constellée d'amas d' HfO_2 (en blanc)

L'analyse MEB (Figure 3.4.3a) montre la présence de trois couches distinctes : une couche riche en SiO_2 ($13 \pm 2 \mu\text{m}$) contenant beaucoup d'agrégats, une couche HfO_2 infiltrée par SiO_2 ($42 \pm 5 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($10 \pm 2 \mu\text{m}$).

L'analyse DRX de surface révèle la présence de SiO_2 (51%), HfO_2 monoclinique (25%) et fluorite (24%).

Après oxydation à 1800°C pendant 300 s, le matériau HSY a pris en surface une teinte grisâtre, avec quelques préminences blanches. L'analyse MEB (Figure 3.4.3b) permet de distinguer les trois mêmes types de couches oxydées distinctes : une couche vitreuse riche en silice contenant beaucoup de particules ($15 \pm 0,5 \mu\text{m}$), une couche HfO_2 infiltrée de silice ($69 \pm 9 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($136 \pm 9 \mu\text{m}$). L'analyse EDS des particules incluses dans la phase vitreuse montre que les plus grosses sont constituées d' HfO_2 , tandis que les plus petites sont constituées d' HfO_2 et d' Y_2O_3 . Deux phénomènes peuvent *a priori* expliquer cette surabondance (si on la compare à HS) de particules dans la phase vitreuse. Le premier est qu' Y_2O_3 forme une solution eutectique avec SiO_2 à partir de 1645°C , et l'yttrine peut donc être dissout dans SiO_2 , remonter vers la surface puis, du fait soit de la volatilisation de SiO_2 au cours du temps ou bien du refroidissement,

recristalliser sous forme de microparticules au sein de la phase vitreuse. Le second est qu'une phase vitreuse contenant de l'yttrine puisse dissoudre plus facilement HfO_2 . Ainsi, la microstructure de la couche HfO_2 suggère que celle-ci subit la convection de la phase vitreuse et se fait ensuite charrier vers la surface.

Enfin, pour une durée d'oxydation de 600 s, le matériau HSY a pris une teinte grisâtre, avec quelques proéminences blanches. Les trois mêmes couches oxydées sont observées au MEB (Figure 3.4.3c) : une couche vitreuse riche en silice et contenant beaucoup d'inclusions ($12 \pm 1 \mu\text{m}$), une couche HfO_2 infiltrée de silice ($109 \pm 4 \mu\text{m}$), couche dont l'épaisseur a augmenté par rapport à l'échantillon HSY-1800-300, et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($94 \pm 8 \mu\text{m}$). La couche HfO_2 présente une légère orientation verticale, probablement due à la convection de la phase vitreuse. Cette couche est assez poreuse et est infiltrée intégralement par SiO_2 .

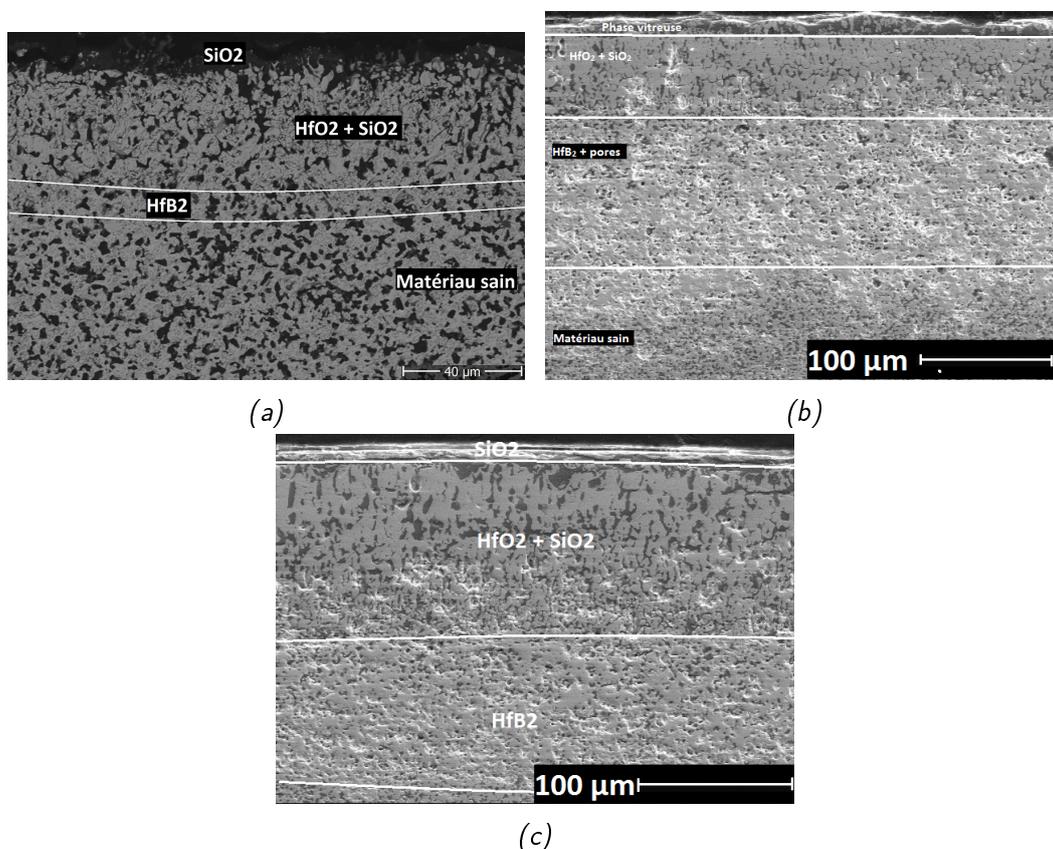


FIGURE 3.4.3 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HSY-1 00-20 et (b) HSY-1 00-300 et (c) HSY-1 00-600

3.4.3 1900°C

A 1900°C, les microstructures et les états de surface ressemblent beaucoup à ceux observés à 1800°C. Ainsi, pour un échantillon HSY oxydé pendant 20 s, la surface du matériau est grisâtre, avec des plaques blanchâtres. L'analyse MEB en coupe transversale (Figure 3.4.5a) montre encore une fois la présence de trois couches oxydées distinctes : une couche vitreuse riche en silice ($12 \pm 3 \mu\text{m}$), une couche HfO_2 infiltrée par SiO_2 ($35 \pm 3 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($87 \pm 3 \mu\text{m}$). La couche vitreuse contient beaucoup de particules HfO_2 ainsi que des particules contenant HfO_2 et Y_2O_3 . On remarque également qu' HfO_2 a une structure colonnaire. Au sein de la couche HfB_2 appauvrie en SiC, on observe des phases noires, qui semblent composées de Si-O-C, et

qui pourraient résulter d'une oxydation partielle du SiC. Quelques phases grises existent également, et sont identifiées comme $Y_2Si_2O_7$. L'analyse DRX de surface montre la présence de SiO_2 (77%), d' HfO_2 cubique (14%), d' HfO_2 monoclinique (4%) et d' $Y_2Si_2O_7$ (5%).

Pour une durée de 300 s d'oxydation, la surface du matériau HSY-1900-300 est globalement grise. L'analyse MEB (Figure 3.4.4) de la surface révèle encore une fois une phase vitreuse constellée de particules et divers amas. Les microparticules d'Hf-Y-O (les petits points blancs) sont placées de telle sorte que l'on visualise le fluage de la phase vitreuse. Les plaques grises correspondent à une phase $Y_2Si_2O_7$. La phase la plus foncée correspond à SiO_2 . La phase la plus blanche correspond à HfO_2 . Nous observons donc ici des preuves que la phase vitreuse est saturée en HfO_2 et en Y_2O_3 , et que ces éléments cristallisent au sein de la phase vitreuse.

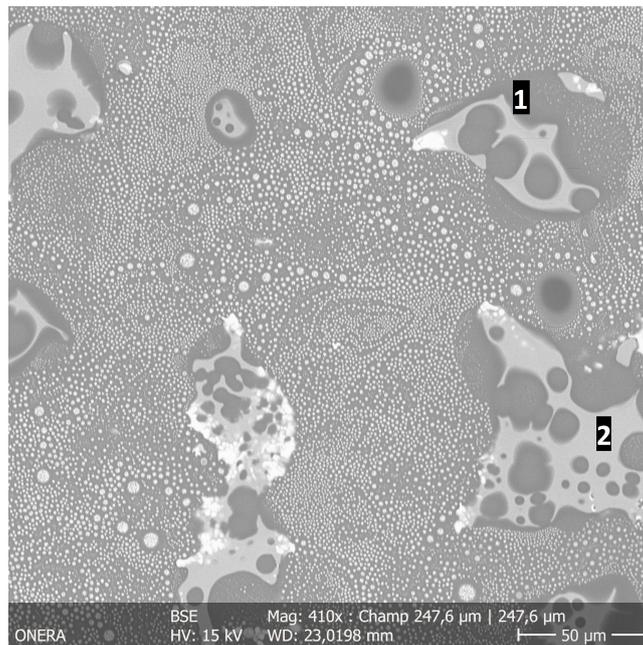


FIGURE 3.4.4 – Micrographie ME de la surface d'un échantillon HSY-1900 oxydé pendant 300 s. (1) SiO_2 , (2) $Y_2Si_2O_7$.

L'analyse MEB en coupe transversale (Figure 3.4.5b) montre que la microstructure est quasiment inchangée par rapport à HSY-1900-20. On observe en effet les trois mêmes couches : une couche vitreuse riche en silice contenant beaucoup de particules ($11 \pm 4 \mu m$), une couche HfO_2 infiltrée de silice ($70 \pm 4 \mu m$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($130 \pm 10 \mu m$). Au sein de cette dernière, on observe que la porosité issue de l'oxydation du SiC est parfois emplie de phases riches en carbone, SiO_2 et $Y_2Si_2O_7$.

Les couches sont adhérentes entre elles, et la couche HfO_2 a une structure colonnaire. L'analyse DRX de surface montre la présence de : SiO_2 (68%), HfO_2 fluorite (20%), HfO_2 monoclinique (11%).

Enfin, lorsque l'on augmente la durée d'oxydation à 600 s, la surface du matériau oxydé est grisâtre avec des petites proéminences blanches d'hafnie. L'analyse MEB de surface (non présentée ici) est similaire à celle l'échantillon HSY-1900-300. Les trois mêmes couches oxydées sont observées (Figure 3.4.5c) : (la seule différence significative avec les échantillons précédents étant l'augmentation d'épaisseur de la couche HfB_2 appauvrie en SiC) : une couche riche en silice et contenant beaucoup de particules ($9 \pm 2 \mu m$), une couche HfO_2 infiltrée par SiO_2 ($65 \pm 6 \mu m$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($190 \pm 19 \mu m$). Cette dernière couche voit sa porosité parfois emplie soit de SiO_2 , soit d' $Y_2Si_2O_7$.

L'analyse DRX de surface révèle la présence de : SiO_2 (82%), HfO_2 monoclinique (9%) et

HfO_2 fluorite (9%).

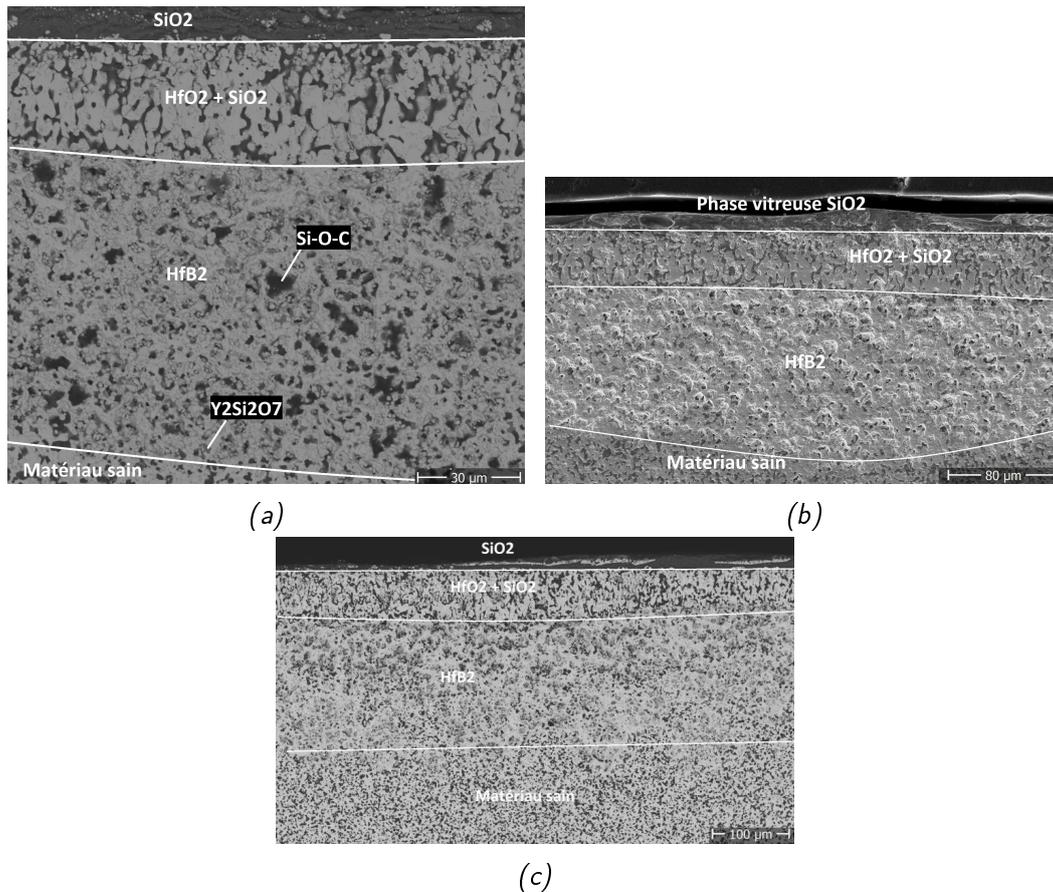


FIGURE 3.4.5 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HSY-1900-20 et (b) HSY-1900-300 et (c) HSY-1900-600

3.4.4 2000°C

Pour une durée d'oxydation de 20 s, la surface du matériau est globalement grise, avec des plaques un peu plus claires. L'analyse MEB en coupe transversale permet de visualiser trois couches oxydées distinctes : une couche vitreuse riche en silice et contenant beaucoup de particules ($12 \pm 6 \mu\text{m}$), une couche HfO_2 infiltrée par SiO_2 ($50 \pm 9 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($108 \pm 6 \mu\text{m}$). La porosité de la dernière couche est parfois emplie d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La microstructure d' HfO_2 est ici clairement colonnaire. Enfin, l'analyse DRX révèle la présence de : SiO_2 (51%), HfO_2 fluorite (39%), HfO_2 monoclinique (10%).

Lorsque la durée augmente à 300 s, l'état de surface est légèrement modifié. Celui-ci est en effet plutôt blanc, présentant des proéminences laiteuses, dont l'analyse ultérieure révélera qu'il s'agit de phase vitreuse contenant énormément de cristallites. Les trois mêmes couches oxydées sont observées au MEB (Figure 3.4.6b), mais leur épaisseur est plus grande. On a ainsi : une couche vitreuse riche en silice contenant beaucoup de particules ($25 \pm 12 \mu\text{m}$), une couche HfO_2 infiltrée de SiO_2 ($80 \pm 9 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($298 \pm 12 \mu\text{m}$). La couche HfO_2 présente une structure colonnaire. On remarque également (Figure 3.4.6c) qu'en bas de la couche HfB_2 appauvrie en SiC, la porosité est emplie d'une phase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Pour cet échantillon, cela forme clairement une couche à part entière, alors qu' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ était beaucoup plus épars dans la couche HfB_2 appauvrie en SiC de l'échantillon HSY-2000-20. L'analyse DRX de surface révèle la présence de : SiO_2 (48%),

HfO₂ fluorite (49%) et HfO₂ monoclinique (3%).

Lorsque la durée d'oxydation passe à 600 s, l'état de surface est complètement modifié. On observe une couche blanche et granuleuse, signe que la surface est *a priori* surtout constitué d'HfO₂. L'impact sur la microstructure est également important. L'analyse MEB (Figure 3.4.6d) montre la présence de seulement deux couches oxydées : une couche HfO₂ assez poreuse (276 ± 50 μm), et une couche HfB₂ appauvrie en SiC (181 ± 40 μm). La couche HfO₂ n'est plus colonnaire. En outre, elle est clairement décollée par rapport à la couche sous-jacente. Dans le chapitre suivant, nous tenterons d'expliquer l'origine de cette différence très importante de microstructure entre l'échantillon oxydé pendant 600 s et les deux autres.

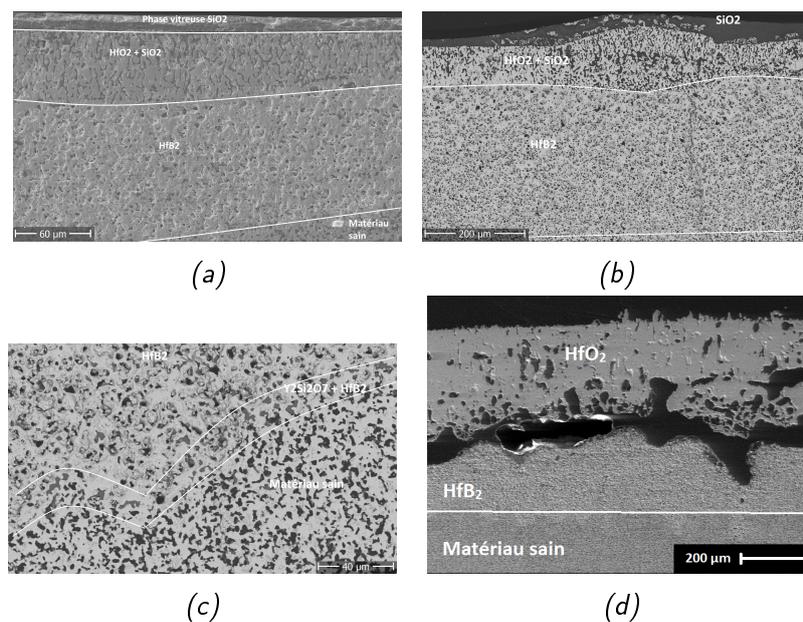


FIGURE 3.4.6 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HSY-2000-20 et (b)(c) HSY-2000-300 et (d) HSY-2000-600

3.4.5 2200°C

A cette température, même pendant une faible durée d'oxydation de 20 s, la surface du matériau oxydé est très clairement impactée par le test : on observe une surface blanche, dont on devine le décollement. L'analyse MEB en coupe transversale (Figure 3.4.9a) permet de distinguer trois couches oxydées : une couche HfO₂ soit très poreuse, soit découpée en deux (255 ± 20 μm), une couche HfB₂ dont la porosité est emplie d'Y₂Si₂O₇ (61 ± 5 μm), et une couche HfB₂ appauvrie en SiC (295 ± 6 μm).

Le décollement observé au niveau de la couche d'oxyde (Figure 3.4.9a) n'est pas un décollement d'une couche par rapport à une autre, mais une scission au sein de la couche HfO₂. La macroporosité observée sur les côtés de ce décollement partiel suggère que ce décollement peut se former par coalescence de la porosité interne. Une fois le pore assez gros, il devient un axe privilégié d'évacuation des gaz et de la phase vitreuse. On observe également une couche originale (Figure 3.4.9b) : la couche HfB₂ dont la porosité n'est pas vide, mais emplie de Y₂Si₂O₇, qui est un composé visiblement plus stable que le seul SiO₂ sous cette condition, puisque l'on n'observe pas de phase vitreuse silicée en surface de cet échantillon.

L'analyse DRX de surface confirme cette absence de phase vitreuse, puisque l'on observe : HfO₂ monoclinique (87%) et HfO₂ fluorite (13%).

En augmentant la durée à 300 s, la surface du matériau HS-2200-300 ressemble néanmoins à celle d'HS-2200-20 : une couleur blanche, peu granuleuse mais dont on devine également les décollements, ultérieurement confirmés au MEB, dont une micrographie est visible Figure 3.4.7. On y remarque l'absence de phase vitreuse, et l'omniprésence d' HfO_2 .

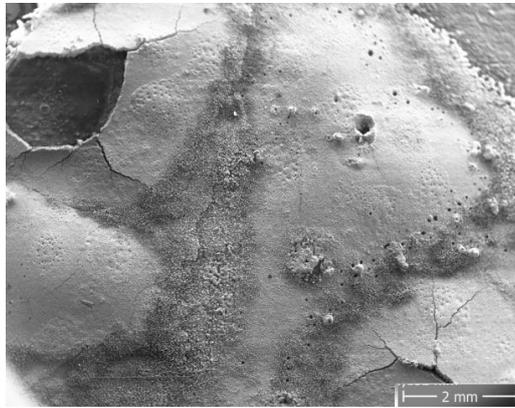


FIGURE 3.4. – Micrographie ME de la surface d'un échantillon HSY-2200 oxydé pendant 300 s.

L'analyse MEB en coupe transversale (Figure 3.4.9d) permet de distinguer deux couches oxydées distinctes : une couche HfO_2 dont la microstructure est hétérogène ($302 \pm 43 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($383 \pm 49 \mu\text{m}$). Comme l'échantillon HSY-2200-20, la couche HfO_2 est hétérogène au niveau de sa microstructure : elle est parfois scindée en deux (Figure 3.4.9c), la partie la plus basse étant colonnaire et infiltrée de SiO_2 , et quand elle ne l'est pas, elle est très poreuse et les pores sont quasiment traversants. Encore une fois, il est possible que ce soit la coalescence des pores qui soit à l'origine de la scission de la couche. Si l'on ne retrouve pas, comme sur HSY-2200-20, une couche HfB_2 dont la porosité est emplie d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, on retrouve néanmoins ce composé de façon éparsée mais régulière au sein de la couche HfB_2 appauvrie en SiC. L'analyse DRX de surface révèle la présence de : SiO_2 (43%), HfO_2 fluorite (35%) et HfO_2 monoclinique (22%). L'abondance de SiO_2 , qui peut de prime abord sembler étonnante d'après les observations MEB, s'explique *a priori* du fait qu'à certains endroits de la surface, la couche HfO_2 est trouée, et peut donc laisser apercevoir le SiO_2 sous-jacent.

Enfin, lorsque la durée d'oxydation est de 600 s, l'observation MEB de l'échantillon HSY-2200-600 (Figure 3.4.9e) permet de distinguer deux couches oxydées distinctes : une couche HfO_2 d'aspect très chaotique ($319 \pm 46 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($404 \pm 13 \mu\text{m}$). La couche HfO_2 est composée de deux parties : la plus visible est très poreuse, parfois scindée en deux, et est décollée par rapport à la deuxième partie, dont la porosité est emplie de phase vitreuse. Cette seconde partie surplombe directement la couche HfB_2 appauvrie en SiC. L'hypothèse la plus probable pour expliquer cette microstructure est que la couche HfO_2 s'est décollée en cours d'oxydation, et qu'ensuite l'oxydation a continué en profondeur, expliquant la formation d'une couche HfO_2 en surplomb de la couche HfB_2 appauvrie en SiC. On retrouve de la phase vitreuse en bas de la première partie de la couche HfO_2 , ainsi qu'au sein de la seconde partie. L'analyse DRX de surface révèle la présence de : SiO_2 (60%), HfO_2 fluorite (38%) et HfO_2 monoclinique (2%). Encore une fois, l'abondance de SiO_2 s'explique par le fait que la DRX n'est pas centré que sur le centre de l'échantillon, mais également sur les côtés où de la phase vitreuse peut exister, du fait de la température plus faible y régnant en cours d'oxydation. L'analyse MEB de surface (Figure 3.4.8) ne permet pas d'observer cette phase vitreuse. On constate néanmoins que la grande majorité de l'hafnie est sous forme cubique.

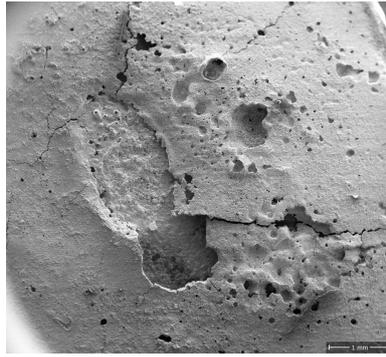


FIGURE 3.4. – Micrographie ME de la surface d'un échantillon HSY-2200 oxydé pendant 600 s.

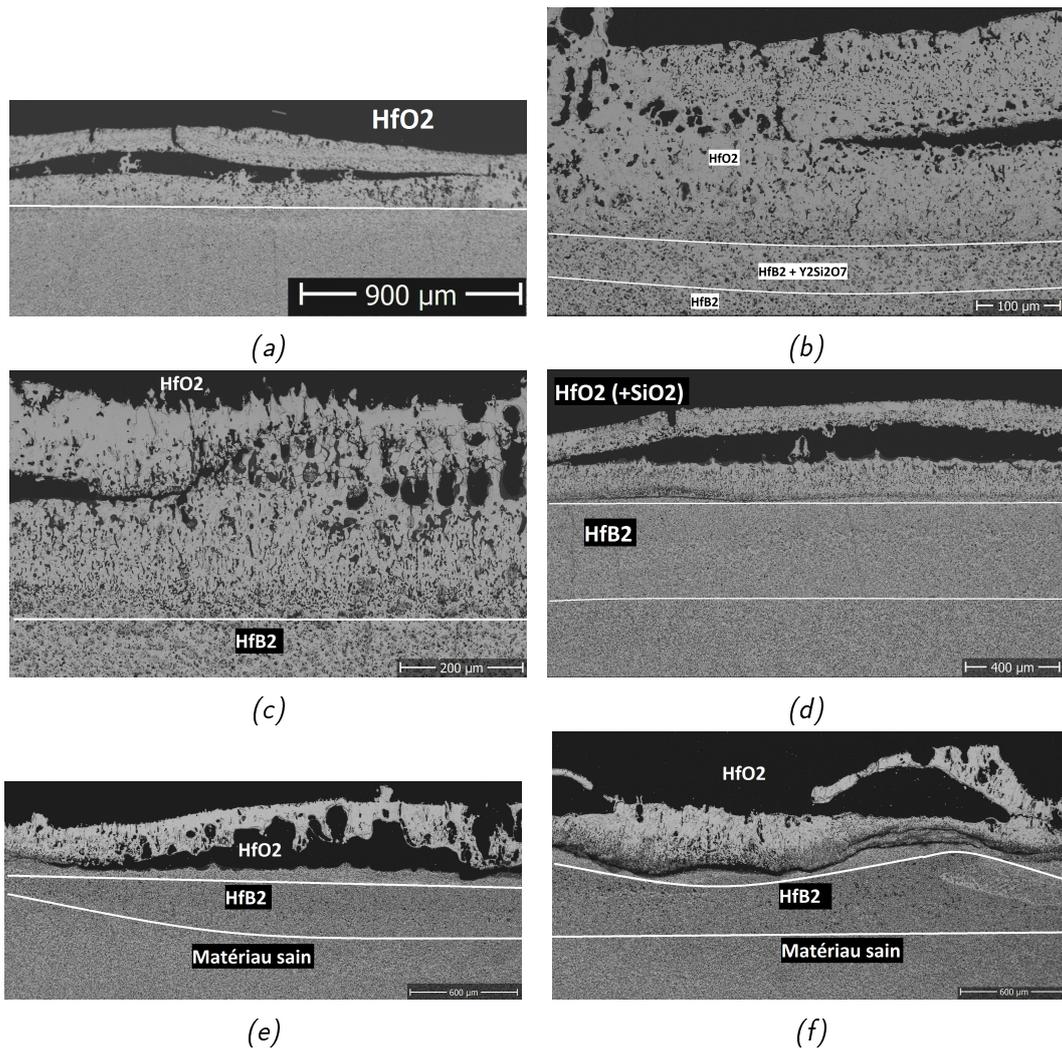


FIGURE 3.4.9 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a)(b) HSY-2200-20 et (c)(d) HSY-2200-300 et (e)(f) HSY-2200-600

3.4.6 2300°C

A cette température, le matériau n'a été oxydé que pendant 20 s. La microstructure de l'échantillon HSY-2300-20, visible en Figure 3.4.10, est similaire à celle observée pour HSY-2000-600. On observe ainsi deux couches d'oxydes : une couche HfO_2 ($198 \pm 29 \mu\text{m}$), et une couche HfB_2 appauvrie en SiC ($592 \pm 24 \mu\text{m}$). Du fait de sa fragilité, une partie de la couche HfO_2 est tombée de l'échantillon lors de manipulations après le test, et cela est montré en Figure 3.4.10b. L'analyse DRX de surface révèle la présence d' HfO_2 fluorite (64%) et monoclinique (36%).

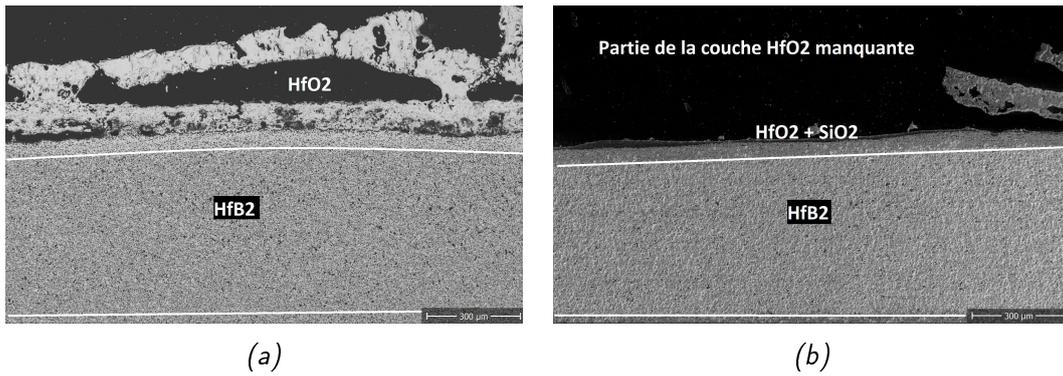


FIGURE 3.4.10 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon HSY-2300 oxydé pendant 20 s

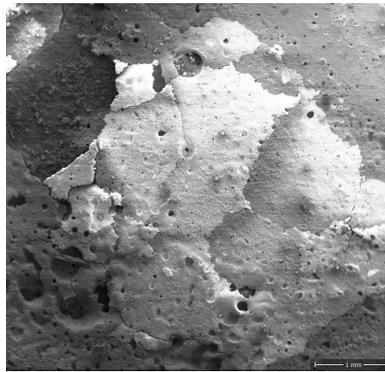


FIGURE 3.4.11 – Micrographie ME de la surface d'un échantillon HSY-2300 oxydé pendant 20 s.

3.4.7 2400°C

L'état de surface du matériau HSY-2400-20 montre clairement que le matériau s'est fortement dégradé mécaniquement. L'analyse MEB en coupe transversale (Figure 3.4.12) montre la présence de fissures, de décollements, ainsi qu'une ablation importante du matériau, notamment en son centre.

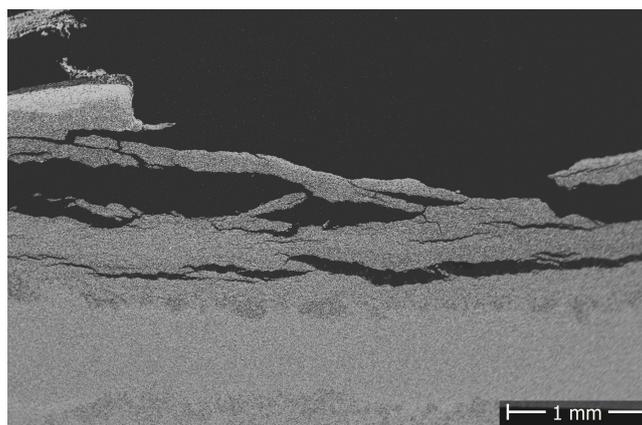


FIGURE 3.4.12 – Micrographie ME d'une coupe transversale d'un échantillon HSY-2400 oxydé pendant 20 s.

3.4.8 Analyse DRX de la surface des échantillons HSY

Les diffractogrammes enregistrés sur les échantillons HSY oxydés pendant 20 s à différentes températures (Figure 3.4.13) sont bien plus riches que ceux des échantillons HS. Quatre éléments

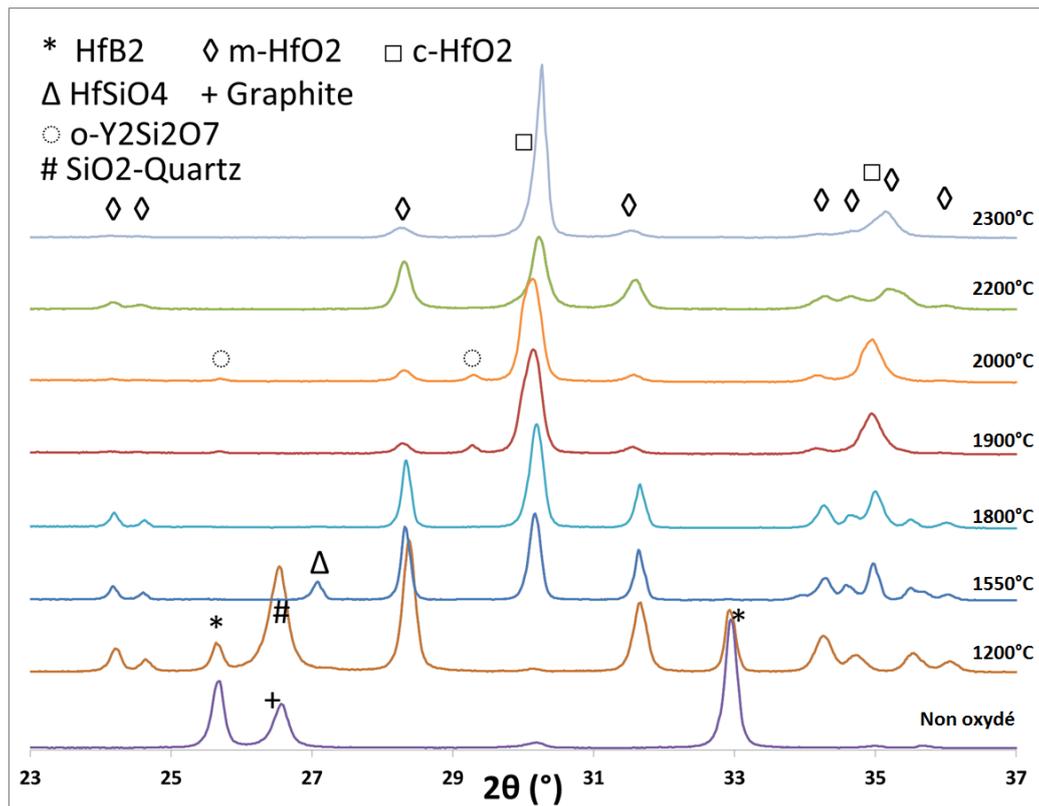


FIGURE 3.4.13 – *iffractogrammes obtenus en analysant la surface des échantillons HSY oxydés pendant 20 s à la température indiquée.*

ne sont observés qu'à basse température. De façon non surprenante, les pics d' HfB_2 sont observés jusqu'à 1200°C (alors que pour HS, ils étaient observés jusqu'à 1550°C). HfSiO_4 est observé à 1550°C, et a probablement cristallisé à partir d' HfO_2 dissout dans la phase vitreuse composée de SiO_2 principalement. HfSiO_4 n'est pas observé aux températures supérieures car celui-ci fond de manière incongrue à 1760°C. L'attribution du pic $2\theta = 26,5^\circ$, observé à 1200°C et pour l'échantillon non oxydé, a été plus problématique. Ce pic peut correspondre au carbone sous forme graphite, ou bien au SiO_2 de type quartz. Néanmoins, HSY-1200-20 présentait également un pic à $20,2^\circ$, et celui-ci est spécifique au quartz. L'attribution est donc la suivante : pour l'échantillon non oxydé, ce pic correspond à du graphite, et provient certainement du papyex présent sur les moules lors du frittage SPS. Bien que l'échantillon soit rectifié après frittage, il peut rester des résidus de graphite. Pour l'échantillon HSY-1200-20, ce pic correspond *a priori* à du quartz, et les observations MEB ont permis d'observer qu'en effet, en certains endroits, on trouvait du SiO_2 à la surface. On observe HfO_2 monoclinique dès 1200°C, et HfO_2 cubique dès 1550°C. Ces deux phases coexistent à 1550 et 1800°C. A 1900 et 2000°C, on remarque que la forme cubique supplante largement la forme monoclinique, et l'on observe concomitamment l'apparition de pics d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cela s'explique par le fait que, comme on l'a vu précédemment, l'hafnie de type fluorite est en fait de l'hafnie stabilisée à l'yttrine. Or l'yttrine se solubilise aisément dans la phase vitreuse, et cette phase se retrouve riche en yttrine, comme en atteste la présence des pics $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. On sait également que l'on retrouve à ces températures des phases vitreuses constellées de cristallites. Ces cristallites, résultant de la cristallisation conjointe de HfO_2 et d' Y_2O_3 au sein de la phase vitreuse, sont majoritairement de l'hafnie enrichie en yttrine, de type fluorite. La DRX de surface analyse donc principalement cette couche, expliquant ainsi la prédominance d' HfO_2 fluorite. Ceci est corroboré avec le fait qu'à 2200°C, le ratio HfO_2 monoclinique/fluorite se rééquilibre, ceci s'expliquant par la disparition de la phase vitreuse surfacique. Enfin, à 2300°C, on observe de nouveau la prédominance d' HfO_2 fluorite. Il est probable qu'à cette température, les phénomènes de diffusion solide ne soient plus négligeables, et qu' Y_2O_3 ,

charrié à la surface par la phase vitreuse, réagisse avec d'HfO₂ pour former majoritairement une phase cubique. Une autre possibilité, non exclusive, étant la redéposition en surface des cristallites, essentiellement sous forme fluorite. On peut observer, au niveau du pic principal d'HfO₂ fluorite, un léger décalage, bien visible entre 2000 et 2200°C par exemple. Nous attribuons ce décalage à une différence de dopage en yttrine, modifiant ainsi le paramètre de maille cristalline.

3.4.9 Conclusion partielle

On l'a vu, l'ajout d'Y₂O₃ dans la composition initiale a de profondes conséquences sur la chimie, la microstructure et le comportement en général du matériau oxydé. Ces échantillons présentent des couches HfB₂ appauvries en SiC d'épaisseurs relativement grandes à partir de 1800°C.

Entre 1800 et 2000°C, quelle que soit la durée d'oxydation (sauf HS-2000-600), les matériaux HSY oxydés présentent la même microstructure : une couche vitreuse, puis une couche HfO₂ colonnaire, puis la couche HfB₂ appauvrie en SiC, et aucun problème mécanique n'est à observer.

La transition 2000-2200°C est notable (comme pour HS) : la taille de la couche HfO₂ d'HSY-2200-20 voit son épaisseur quintuplée par rapport à HSY-2000-20. Ceci est corrélé avec la disparition de la phase vitreuse en surface.

A 2200 et 2300°C, HSY ne présente pas de décollement total. A la place, on observe une scission de la couche HfO₂ qui devient également très poreuse.

A 2400°C, une limite semble atteinte, le matériau souffre mécaniquement.

3.5 Microstructure des matériaux HSY20 en fonction de la température et du temps de palier

Température	20 s	300 s
1900 C		
2000 C		
2200 C		

Tableau 3.5.1 – Photographies des différents échantillons HSY20 après oxydation

Échantillon	Température d'essai	Durée de palier	Diamètre	Variation de masse	Porosité totale (avant essai)
HSY20-1900-20	1900	20 s	20 mm	N/A	0,2%
HSY20-1900-300	1900	300 s	20 mm	+1,39%	0,2%
HSY20-2000-20	2000	20 s	16 mm	+0,88%	0,3%
HSY20-2000-300	2000	300 s	16 mm	+1,66%	0,1%
HSY20-2200-20	2200	20 s	16 mm	+0,67%	0,1%

Tableau 3.5.2 – Paramètres expérimentaux des échantillons HSY20

Pour les échantillons HSY20, la surface des échantillons (Figure 3.5.1) oxydés à 1900°C et 2000°C est caractérisée par la présence d'une couche à l'aspect fondu. Ceci est moins vrai pour HSY20-2200-20.

3.5.1 1900°C

Pour une durée d'oxydation de 20 s, l'analyse MEB de la coupe transversale de l'échantillon HSY20-1900-20 (Figure 3.5.1b) montre la présence d'une couche oxydée poreuse de $121 \pm 27 \mu\text{m}$. Cette couche oxydée a une structure complexe. On observe la présence d'une phase liquide ayant solidifié lors du refroidissement (phase grise) qui est composée d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, dont la température de fusion se situe vers 1780°C. La couche oxydée est majoritairement composée d' HfO_2 . Les pointés EDS montrent la présence d'yttrium dans la phase HfO_2 . La DRX montre la présence très majoritaire d' HfO_2 fluorite. En bas de la couche oxydée, on observe des plaquettes d' HfO_2 ainsi que du SiO_2 . L'aspect fluide de la couche oxydée est caractérisée par la présence abondante de la phase liquide resolidifiée, et par la présence de structures massives (Figure 3.5.1a) attestant d'une accumulation de matière d'une phase liquide.

3.5. MICROSTRUCTURE DE HSY20

Lorsque la durée d'oxydation passe à 300 s on observe en coupe transversale de l'échantillon HSY20-1900-300 (Figure 3.5.1c) la présence d'une couche oxydée de $278 \pm 17 \mu\text{m}$. Cette couche oxydée présente des points communs avec celle observée pour HSY20-1900-20 : une phase liquide solidifiée (plus rare) $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, avec des plaquettes HfO_2 et de SiO_2 vers le bas. En revanche, la couche HfO_2 est plus densifiée, signe que la durée supplémentaire d'oxydation a pu favoriser la diffusion solide entre les grains.

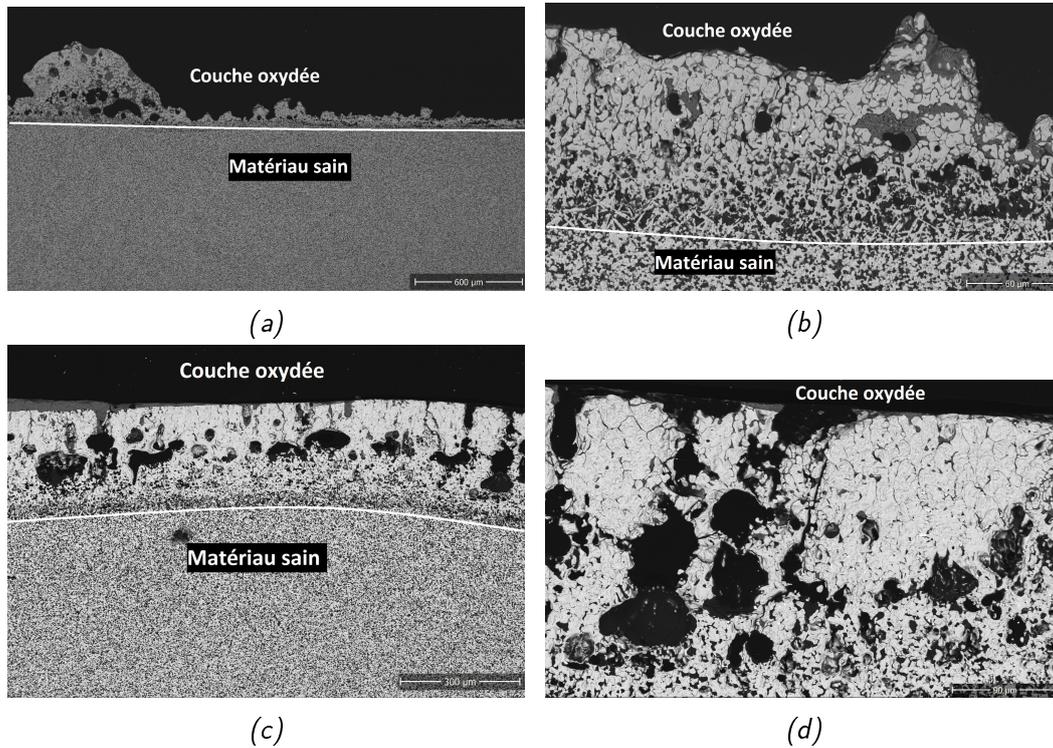


FIGURE 3.5.1 – Micrographie ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a)(b) HSY20-1900-20 et (c)(d) HSY20-1900-300.

3.5.2 2000°C

Pour une durée d'oxydation de 20 s, l'analyse MEB de la coupe transversale de l'échantillon HSY20 (Figure 3.5.2a) montre la présence d'une couche oxydée poreuse de $145 \pm 71 \mu\text{m}$. L'épaisseur de cette couche oxydée est très hétérogène, signe qu'elle se comporte comme une phase liquide en cours d'oxydation, créant d'importants amas (Figure 3.5.2a). Cette couche oxydée est composée d'une couche HfO_2 composée de multiples grains emplies d'une phase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En bas de la couche oxydée, on observe quelques grains de SiC non oxydés. La DRX de surface révèle la présence quasi exclusive d' HfO_2 fluorite.

En augmentant la durée d'oxydation à 300 s, on peut observer (Figure 3.5.2d) la présence d'une couche oxydée poreuse de $401 \pm 121 \mu\text{m}$. Encore une fois, l'épaisseur de cette couche est très hétérogène. on observe ici et là des amas de phase resolidifiée (Figure 3.5.2c). La couche HfO_2 n'est pas spécialement plus densifiée que celle observée pour HSY20-2000-20. On observe de multiples traces de recristallisations d' HfO_2 au sein de la phase liquide. La DRX de surface montre la présence d' HfO_2 fluorite et d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

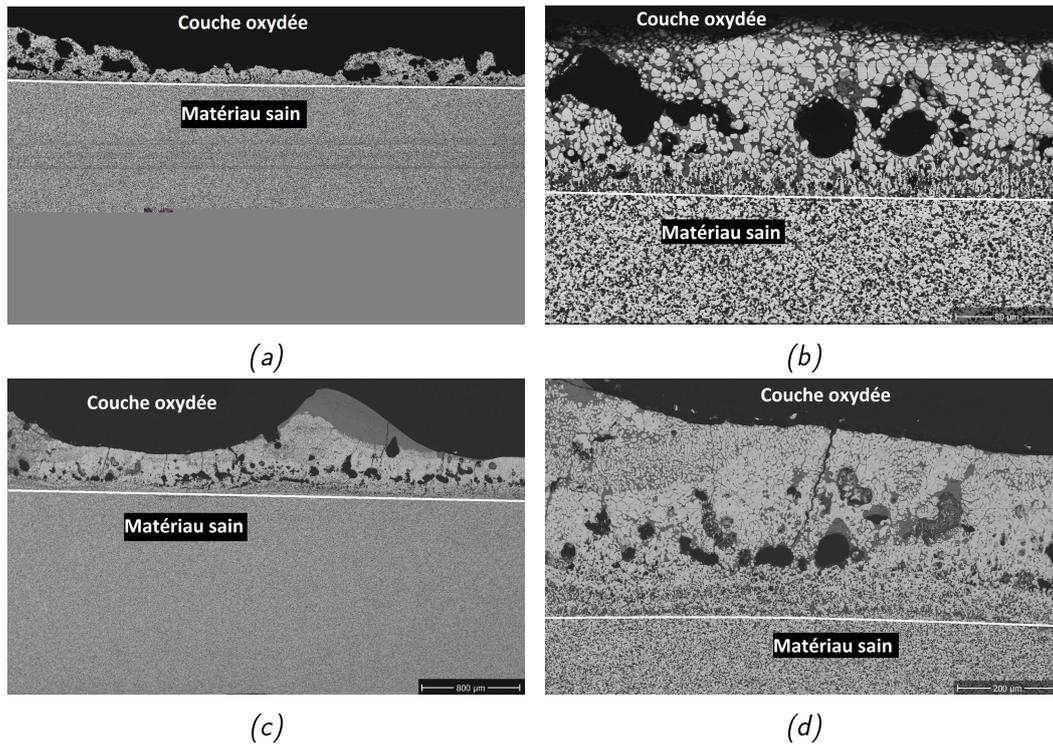


FIGURE 3.5.2 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a)(b) HSY20-2000-20 et (c)(d) HSY20-2000-300

3.5.3 2200°C

L'échantillon HSY20-2200-20 (Figure 3.5.3) présente une couche oxydée poreuse de $382 \pm 31 \mu\text{m}$. Cette couche a une épaisseur plutôt homogène. La phase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est plus rare, signe qu'à cette température sa stabilité est altérée. La couche HfO_2 est beaucoup plus dense qu'à 2000°C. En bas de la couche oxydée, on observe des plaquettes d' HfO_2 ainsi que de la phase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

La DRX de surface montre la présence d' HfO_2 fluorite et, en faible part, d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

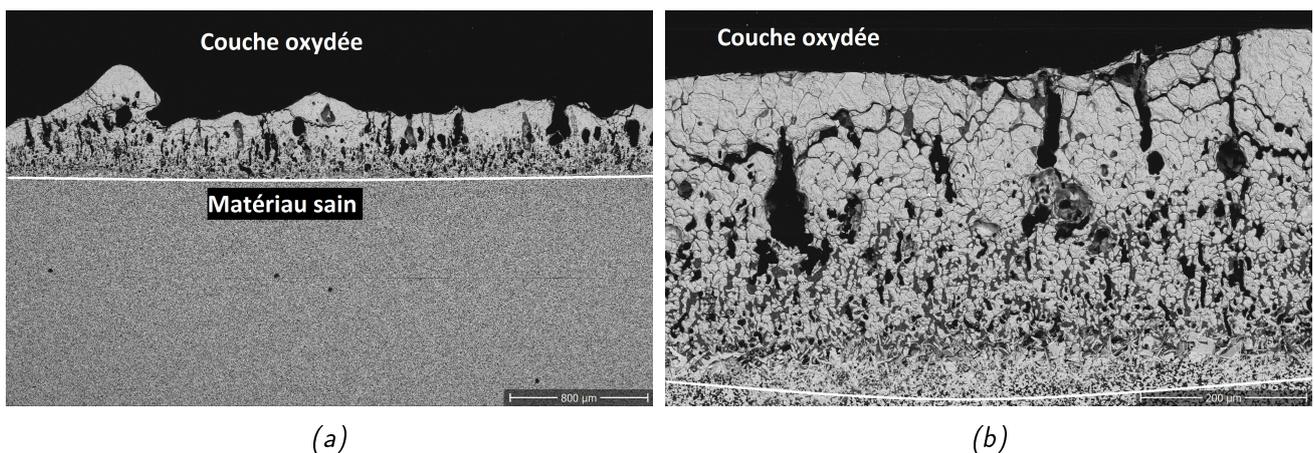


FIGURE 3.5.3 – Micrographie ME d'une coupe transversale d'un échantillon HSY20-2200 oxydé pendant 20 s

3.5.4 Analyse DRX de la surface des échantillons HSY

Lorsque l'ajout d'yttrine dans la composition initiale est de 20 vol%, les diffractogrammes (Figure 3.5.4) obtenus en analysant la surface sont beaucoup moins complexes que lorsque l'ajout était de

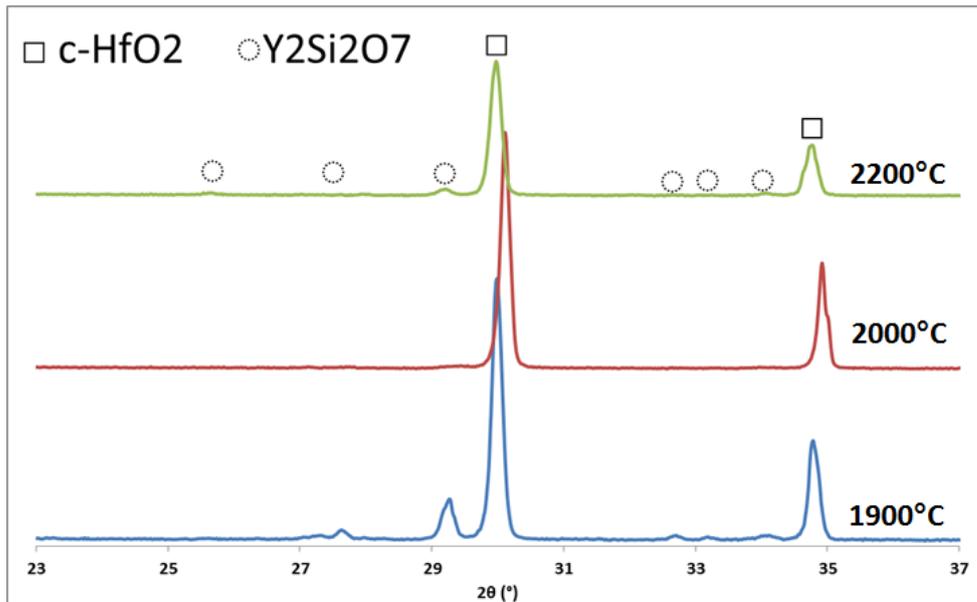


FIGURE 3.5.4 – *iffractogrammes obtenus en analysant la surface des échantillons HSY20 oxydés pendant 20 s à la température indiquée.*

3 vol%. Aux trois températures étudiées, on observe la prédominance d' HfO_2 fluorite, et l'absence de sa forme monoclinique. Ceci est dû à la quantité initiale d'yttrine plus importante, qui contribue à stabiliser la forme fluorite de l'hafnie. Les autres pics observés sont attribués à $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Ceci est en cohérence avec les observations MEB. On note que ces pics sont plus intenses à 1900°C, ce qui peut s'expliquer par une plus grande stabilité de cet élément aux plus faibles températures. Une différence toutefois avec l' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ observé sur certains échantillons HSY, est que celui-ci apparaît également sous une autre forme cristalline : une forme thortvéitite, qui correspond à la structure basse température (dont température ambiante) d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

3.5.5 Conclusion partielle

Même si le nombre de tests sur ce matériau est réduit, cela suffit pour se rendre compte que l'augmentation de la concentration initiale d'yttrine a un impact considérable sur la microstructure et le comportement vis-à-vis de l'oxydation. Pour ces échantillons, on n'observe plus de multicouches d'oxydes. A la place, une simple couche constituée d' HfO_2 cubique et d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. La phase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est ici très prégnante, et donne à la couche oxydée un aspect beaucoup plus fluide par rapport aux échantillons étudiés précédemment. D'après les microstructures, il semble que la majorité de l'hafnie formée soit issue de sa recristallisation au sein de la phase liquide. Ceci est illustré dans la Figure 3.5.5 dans laquelle on voit qu'au fur et à mesure que la température augmente, les grains grossissent au sein de la phase liquide. Ces couches sont percées, formant ainsi des conduits d'évacuation des produits gazeux, et expliquent ainsi l'absence d'endommagement mécanique.

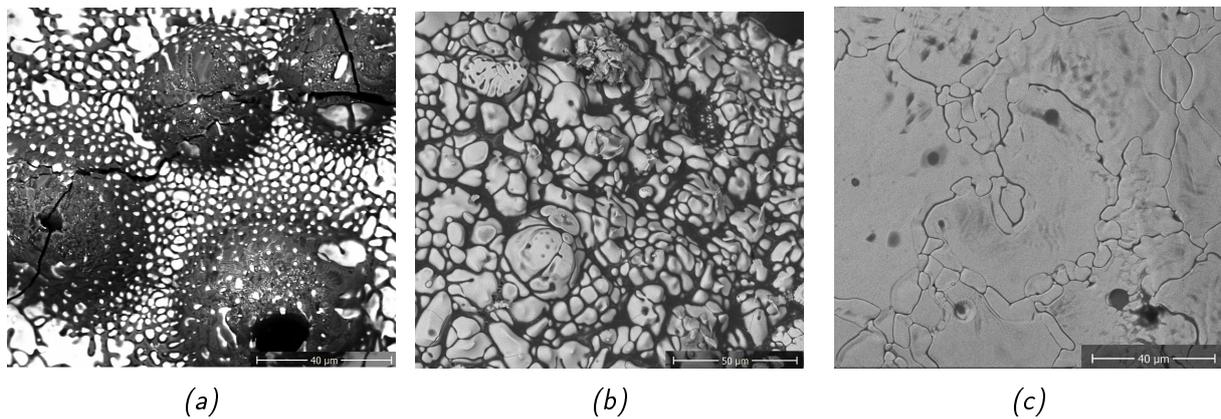


FIGURE 3.5.5 – Micrographies ME de la surface des échantillons (a) HSY20-1900-20 , (b) HSY20-2000-20 et (c) HSY20-2200-20.

Chapitre 4

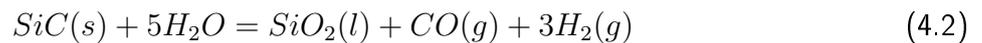
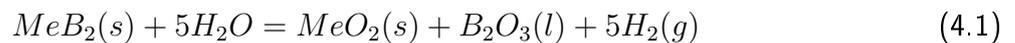
Analyse du comportement à l'oxydation des matériaux

Ce chapitre est dédié à l'analyse des observations des chapitres précédents afin de comprendre les mécanismes et cinétiques d'oxydation et l'influence de différents paramètres comme la température, la durée d'oxydation et la nature du matériau. Enfin, un suivi de l'oxydation *in situ* a été mis en place avec la technique LIF, et ces résultats seront analysés.

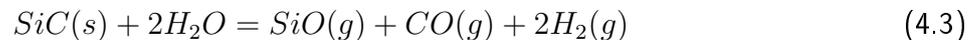
En préambule, il est important de faire le point sur les différentes réactions susceptibles d'arriver lors de l'oxydation des matériaux sous vapeur d'eau. Premièrement, nous considérons que la molécule oxydante est H₂O. En effet, la dissociation thermique de l'eau n'apparaît pas de façon significative aux températures étudiées. En outre, si l'on prend le cas où une phase vitreuse riche en silice est formée en surface, Doremus [62] a montré que c'est bien la molécule H₂O qui diffusait dans la silice, et que celle-ci réagissait ensuite avec les ponts Si-O-Si pour former des groupes silanols séparés : $H_2O(g) + Si - O - Si = 2Si - O - H$, cette réaction étant réversible.

En partant de ce postulat, les différentes réactions susceptibles de se produire sont détaillées ci-dessous [63],[64],[59] :

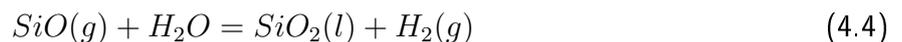
- Les réactions décrivant une oxydation passive : la réaction entre la vapeur d'eau et le dibore forme l'oxyde correspondant, et la réaction avec le SiC forme un composé vitreux, pouvant potentiellement constituer une future barrière de diffusion.



- La réaction décrivant une oxydation active. Lorsque le SiC réagit avec l'eau, il ne forme que des composés gazeux, donc aucun composé susceptible de participer à une barrière de diffusion...



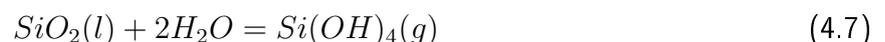
... sauf si SiO(g) réagit avec H₂O pour reformer SiO₂(l), ce qui peut arriver car, lors de la remontée de SiO(g) vers la surface, la concentration en H₂O augmente progressivement.



- Les réactions de volatilisation. Celles-ci décrivent la volatilisation de la phase vitreuse en surface, et donc la détérioration de celle-ci. Elles sont thermo-activées.



- Les réactions spécifiques aux environnements de type vapeur d'eau. H₂O est en effet capable de réagir avec la phase vitreuse (contrairement à l'oxygène), et peut participer activement à sa détérioration.



Concernant la réaction 4.19, on notera que d'autres composés peuvent théoriquement être formés (SiO(OH)₂, Si₂O(OH)₆), mais Opila *et al.* [64] ont montré que sous pression atmosphérique, et aux pressions partielles de vapeur d'eau élevées, c'est bien SiO(OH)₄ qui était majoritairement formé.

4.1 Influence de la température sur le comportement à l'oxydation des différents matériaux

4.1.1 Comportement des matériaux ZS

Cette partie est consacrée à l'influence de la température d'oxydation sur la microstructure du matériau ZS. Nous n'étudions ici que les durées d'oxydation de 20 s, afin d'isoler le paramètre température. Les durées d'oxydation plus longues seront étudiées dans la section suivante.

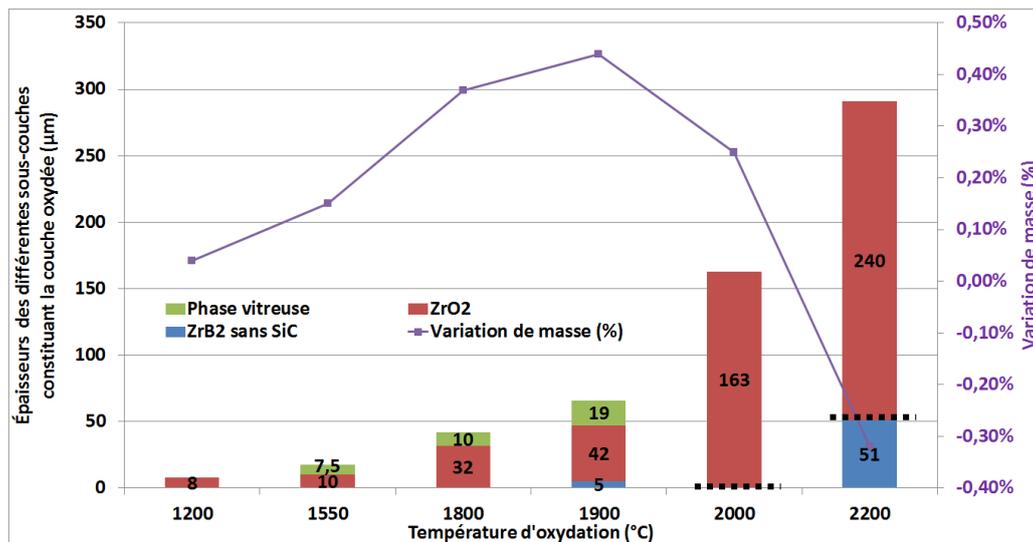


FIGURE 4.1.1 – Épaisseurs des différentes couches oxydées, ainsi que la variation de masse en fonction de la température d'oxydation des échantillons ZS. Les pointillés noirs indiquent un décollement total.

La Figure 4.1.1 permet de visualiser l'épaisseur absolue des différentes sous-couches d'oxydes. Le gain de masse y est également précisé.

On observe en premier lieu une augmentation de l'épaisseur totale de la couche oxydée avec la température, et de manière plus spécifique de la couche ZrO₂. L'absence de phase vitreuse à 1200°C est due à la fois à l'absence d'oxydation du SiC et à l'instabilité de B₂O₃ à cette température. La couche vitreuse borosilicate est présente en surface jusqu'à 1900°C, mais disparaît au-delà. Ceci s'explique par son instabilité à trop haute température, la phase borosilicate se volatilisant trop rapidement. Celle-ci infiltre néanmoins la couche ZrO₂ à 2000°C. Enfin, le gain de masse augmente jusqu'à 1900°C pour ensuite diminuer, ce qui peut s'expliquer par la disparition progressive de la phase vitreuse, signe qu'une importante quantité de matière est absente.

On observe un palier entre 1900 et 2000°C : on constate en effet que la couche ZrO₂ passe de 42 à 163 µm, alors que l'augmentation d'épaisseur était beaucoup moins grande aux températures inférieures : l'absence de couche vitreuse surfacique explique que l'on a une protection amoindrie vis-à-vis de l'oxydation, et donc des couches oxydées plus épaisses. C'est également à partir de 2000°C que l'on observe des décollements (en tout cas pour une durée de 20 s. Pour des durées plus longues, les décollements sont observés dès 1900°C), ceux-ci pouvant être dus à la forte pression de vapeur saturante des gaz (ce qui est en adéquation avec l'absence de phase vitreuse), et/ou à un fort contraste de CET (coefficient d'expansion thermique) entre la couche ZrO₂ et la couche sous-jacente.

On remarque également l'absence de couche ZrB₂ dépourvue de SiC. Celle-ci apparaît de façon significative à 2200°C.

La Figure 4.1.2 permet de comparer l'état de surface des échantillons ZS-1800-20 et ZS-2000-20. On observe pour le premier que les bulles de phase vitreuse sont encore présentes en surface.

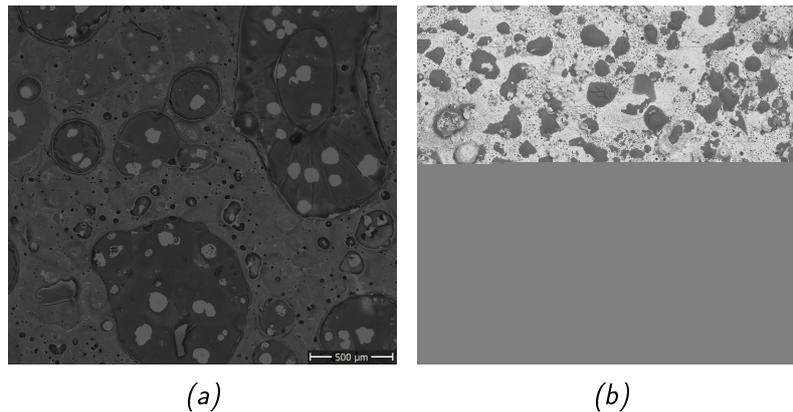


FIGURE 4.1.2 – Micrographies ME de la surface d'échantillons ZS oxydés pendant 20 s à (a) 1 00° et (b) 2000° .

En outre, la surface est recouverte de phase vitreuse, mais celle-ci est parsemée de cristallites de zircon, ce qui explique sa couleur blanchâtre. On remarque également des îlots de zircon (blanc brillant), localisés dans les bulles. La surface de ZS-2000-20 est en quelque sorte le négatif de celle de ZS-1800-20. Ici, c'est la zircon qui recouvre la surface, et émergent çà et là des petites zones sombres constituées majoritairement de silice. Ces petites zones sont également visibles en coupe transversale (Figure 3.2.7a). Ainsi, l'analyse de l'état de surface permet de se rendre compte que l'augmentation de température déstabilise la phase vitreuse, et ce qui est à 1800°C une couche globalement homogène et protectrice devient à 2000°C quelques îlots parsemés en surface, dont le caractère protecteur est nul. Néanmoins, à 2000°C, même si la phase vitreuse ne nappe pas l'échantillon oxydé de manière homogène, elle infiltre néanmoins (malgré l'existence de porosités résiduelles) la couche HfO_2 et participe donc à la protection vis-à-vis de la diffusion des molécules oxydantes.

Si l'on observe les microstructures des échantillons ZS-1800-20 et ZS-1900-20, on remarque qu'elles sont très similaires : une couche vitreuse surfacique contenant beaucoup de particules recristallisées, et en-dessous une couche ZrO_2 colonnaire. La raison de cette microstructure colonnaire a été expliquée par Carney [8]. Lors de l'oxydation de ZS, il se forme une phase vitreuse borosilicatée $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Par convection, cette phase va remonter à la surface, la convection étant initiée par l'augmentation volumique provoquée par l'oxydation de ZrB_2 en ZrO_2 , et favorisée par l'échappement des produits gazeux vers la surface. Lors de sa remontée, cette phase borosilicate est capable de solubiliser ZrO_2 , en quantité plus ou moins importante selon la température (D'après le diagramme de phase obtenu expérimentalement par Butterman *et al.* [65], on observe que la solubilité théorique maximale de ZrO_2 dans la silice liquide est de 5,4 mol% à 1800°C). On notera l'importance de la présence, même provisoire, de B_2O_3 au sein de la phase vitreuse. En effet, celui-ci peut solubiliser bien plus de zircon (37 mol% à 1800°C, [66]) que la silice pure. Cette phase vitreuse peut donc charrier ZrO_2 , et former des structures selon la direction de convection. Arrivée à la surface, B_2O_3 va préférentiellement s'évaporer, et la zircon dissoute va atteindre son point de saturation et cristalliser. C'est exactement ce qui est observé via les micrographies MEB de surface. Par contre, cette explication contient en germe une limite à l'observation de cette structure colonnaire : il faut une phase vitreuse assez stable pour imposer cette microstructure. Or, au-delà de 2000°C, on n'observe plus cette phase vitreuse surfacique, mais simplement quelques reliquats, et concomitamment la microstructure de la couche ZrO_2 n'est plus colonnaire. A la place, on observe une couche qui est poreuse, mais qui contient également des gros grains de zircon, ceux-ci étant partiellement frittés. Ainsi, à très haute température, on observe des microstructures qui rappellent celles observées lors d'un frittage en phase liquide. En effet, on sait que la phase vitreuse est prégnante durant l'oxydation, et celle-ci peut solubiliser la zircon. La microstructure observée est ici caractéristique d'une

dissolution/précipitation [67] (ou mûrissement d'Ostwald). Du fait de leur plus grande surface spécifique, les petits grains sont plus facilement solubilisés dans la phase vitreuse. La matière est donc transportée des petits grains vers les gros grains, par diffusion au sein de la phase liquide. En outre, la pression des gaz étant plus élevée, on favorise les décollements de couche. Ces effets sont accrus à 2200°C, où la couche de zirconite surfacique devient mécaniquement très fragile, et l'on observe en surface des lamelles de zirconite, cette microstructure étant favorisée par la haute pression des produits gazeux d'oxydation.

Formation des lamelles

La microstructure de l'échantillon ZS oxydé à 2200°C est particulière (Figure 3.2.8a) : on observe en effet des lamelles de zirconite en surface. Pour expliquer la formation de telles structures, nous devons d'abord évoquer la formation de zirconite dite "secondaire". Sur la micrographie MEB de ZS-1550-20 (Figure 4.1.3), on constate qu'au sommet de la couche ZrO_2 , la microstructure est constituée de grains beaucoup plus fins que ceux constituant la couche juste en-dessous. On constate également la présence de petits cristaux de ZrO_2 au sein de la couche vitreuse. Or, selon Karlsdottir *et al.* [66] [44], ces grains très fins seraient issus de la précipitation de ZrO_2 au sein de la couche vitreuse du fait de son évaporation, puis du dépôt de ces cristaux sur la surface de la couche ZrO_2 , formant ainsi une petite couche de grains de zirconite. Le terme secondaire est utilisé du fait du passage en phase liquide, faisant ainsi la différence avec la zirconite qualifiée de primaire directement issue de l'oxydation de ZrB_2 . On observe ces grains fins de zirconite secondaire jusqu'à 1900°C. Au-delà, on a vu que la diffusion solide, ou bien les phénomènes de dissolution/précipitation, au sein de la zirconite était favorisée, et il est probable que cette zirconite secondaire soit intégrée structurellement à la zirconite primaire.

La stabilité de la phase B_2O_3 , même temporaire, au sein de la phase borosilicatée est cruciale pour justifier l'apparition de zirconite secondaire dès 1550°C. En effet, le diagramme de phase ZrO_2 - SiO_2 [65] montre que l'eutectique est située vers 1675°C. Autrement dit, en-deçà de cette température, ZrO_2 n'est théoriquement pas soluble dans SiO_2 . C'est bien la présence, au moins transitoire, de B_2O_3 qui permet à la phase borosilicatée de solubiliser partiellement ZrO_2 dès 1550°C.

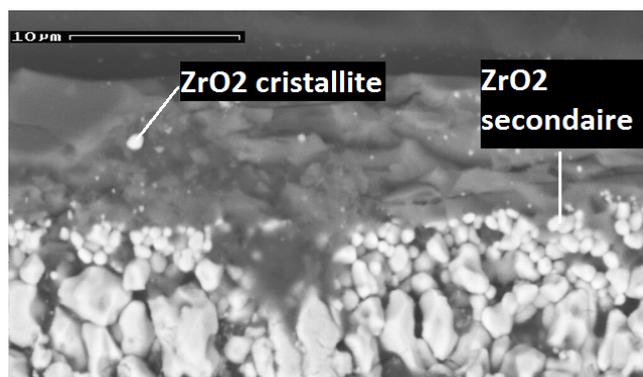


FIGURE 4.1.3 – Micrographie ME de ZS-1550-20, montrant la phase vitreuse en haut et la couche de ZrO_2 en bas.

Pour en revenir à la formation des lamelles de zirconite observées très nettement pour ZS-2200-20, on peut s'intéresser à la microstructure de la couche de zirconite un peu excentrée vis-à-vis de l'impact laser. On sait qu'à cette température la solubilité de ZrO_2 dans la phase vitreuse est très élevée (la solubilité théorique de ZrO_2 dans SiO_2 est de 20 mol% [65]), et ceci explique la porosité observée au sein de la couche ZrO_2 . En Figure 4.1.4a, on observe la présence de porosité longitudinale empliée de phase vitreuse au sein de la couche externe de zirconite. Lorsque la silice s'évapore, la couche au-dessus va donc naturellement se détacher et former une macro-lamme, *i.e.* une lamelle

issue de la scission de la couche de zirconium primaire. On peut néanmoins se demander quelle est l'origine de la formation de cette porosité longitudinale, puisque l'on sait que la convection de la phase vitreuse ainsi que l'évacuation des produits gazeux d'oxydation vont plutôt tendre à orienter verticalement la microstructure. Si l'on observe la Figure 4.1.4b, on s'aperçoit qu'il se forme des porosités intergranulaires longitudinales, au sein desquelles la phase vitreuse peut s'infiltrer. La forme de cette porosité est clairement imposée par les grains de zirconium. Au cours de l'oxydation, au fur et à mesure de la dissolution de la zirconium, cette porosité va croître, et si la phase vitreuse s'évapore, alors deux couches distinctes de zirconium seront formées.

Mais on a également observé que certaines lamelles étaient très fines. On observe ainsi en Figure 4.1.4c que certaines micro-lamelles sont ainsi formées par accrétion de zirconium secondaire. Autour de ces lamelles, on observe de multiples structures caractéristiques d'une recristallisation, notamment des structures en aiguilles ou dendritiques. Ainsi, la zirconium précipite, et comme nous sommes à une température où la diffusion solide de la zirconium est favorisée, on observe une accrétion et une croissance granulaire menant à la formation de ces micro-lamelles, selon un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald, qui permet d'expliquer la formation de structures ZrO_2 consolidées.

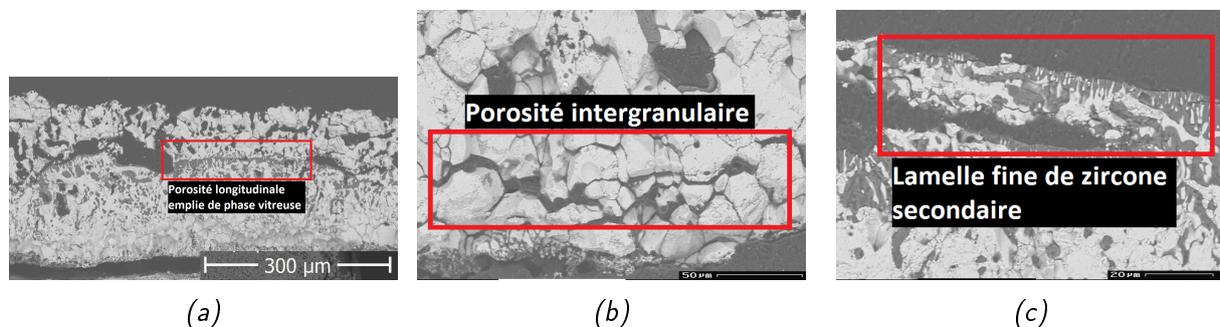


FIGURE 4.1.4 – Micrographies ME en coupe transversale de OZS-2200-20, permettant d'observer le mécanisme de formation des lamelles.

Microstructure de la couche oxydée en fonction de la température

A 1200 et 1550°C, peu de traces d'oxydation sont observées.

Entre 1800 et 1900°C, deux sous-couches principales forment la couche d'oxyde : la phase vitreuse surfacique, contenant des cristallites de zirconium, et la couche ZrO_2 colonnaire. Quand la couche ZrB_2 appauvrie en SiC est présente, elle est toujours largement moins épaisse que la couche ZrO_2 .

A 2000°C, une couche prédomine nettement : c'est la couche ZrO_2 , plus ou moins infiltrée de phase vitreuse. Celle-ci n'est plus colonnaire. Sa microstructure est hétérogène, et se divise entre des zones aux grains fortement densifiés, et des zones fortement poreuses. Des décollements sont observés.

A 2200°C, c'est encore la couche ZrO_2 qui domine. Sa microstructure est plus chaotique.

4.1.2 Comportement des matériaux HS

La Figure 4.1.5 met en évidence plusieurs domaines de températures d'intérêt : Avant 1800°C (inclus), les gains de masse sont légèrement positifs, les épaisseurs des couches d'oxyde sont modérées, la phase vitreuse en surface est présente et l'on n'observe pas de couche HfB₂ appauvrie en SiC. A 1900 et 2000°C, on observe des pertes de masse croissantes, la présence d'une couche HfB₂ appauvrie en SiC importante, et des décollements partiels entre la couche ci-nommée et la couche HfO₂. Des couches vitreuses hétérogènes sont détectées pour ces deux températures. Le passage de gain à perte de masse en augmentant la température s'explique sans doute par l'importante oxydation active du SiC subie par les échantillons, ainsi que par la disparition de la phase vitreuse. Enfin, au-delà de 2200°C, on observe des couches HfB₂ appauvries en SiC d'épaisseurs très importantes, ainsi que des couches HfO₂ décollées.

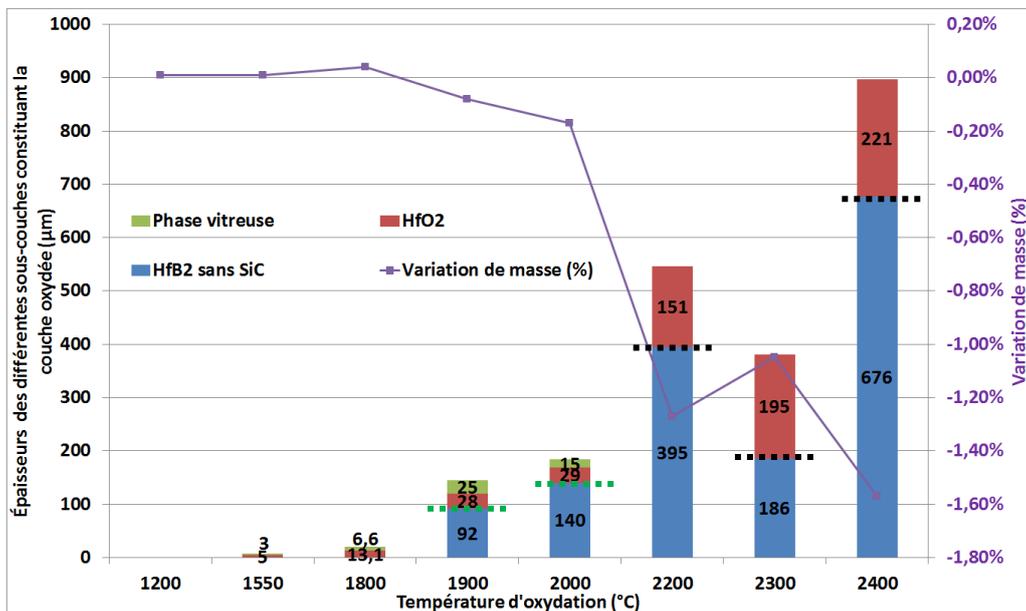


FIGURE 4.1.5 – Épaisseurs des différentes couches oxydées, ainsi que la variation de masse en fonction de la température d'oxydation des échantillons HS. Les pointillés verts indiquent un décollement partiel, les pointillés noirs un décollement total.

Une transition abrupte entre 2000 et 2200°C est observée en termes d'épaisseurs de couches. En effet, la couche HfO₂ passe de 29 à 140 µm. Outre la thermo-activation, il est probable que l'instabilité de la phase vitreuse à haute température soit en partie responsable de l'importante oxydation constatée, du fait de l'absence de son rôle protecteur.

L'évolution de la phase vitreuse en fonction de la température est visible via les micrographies MEB des échantillons HS-1800, HS-2000 et HS-2300 (Figure 4.1.6). Ainsi, à 1800°C, on observe que la phase vitreuse recouvre à peu près tout l'échantillon, même si quelques rares zones composées d'hafnie sont visibles. A 2000°C, deux zones constituent la surface de l'échantillon : de grandes zones d'hafnie côtoient de grandes zones de phase vitreuse. A 2300°C, la couche vitreuse n'est plus visible du tout. A la place, de l'hafnie, avec beaucoup d'irrégularités structurelles, est observée. On constate d'ailleurs que la couche surfacique d'hafnie est parsemée de nombreux trous, plutôt cylindriques, ce qui laisse penser qu'ils agissent comme des conduits d'évacuation des divers produits d'oxydation gazeux.

L'observation des micrographies de surface peut être corrélée à l'analyse des coupes transversales (cf. 3.3.3a, 3.3.7a, 3.3.9). Ainsi, à 1800°C, on observe en coupe transversale une couche vitreuse surfacique plutôt homogène, mais il existe néanmoins certaines zones où elle est très fine voire inexistante, et c'est ce qui explique ici les îlots d'hafnie observés en surface. L'analyse DRX confirme d'ailleurs que c'est bien SiO₂ qui domine. A 1800°C, la couche vitreuse est donc stable, et assure

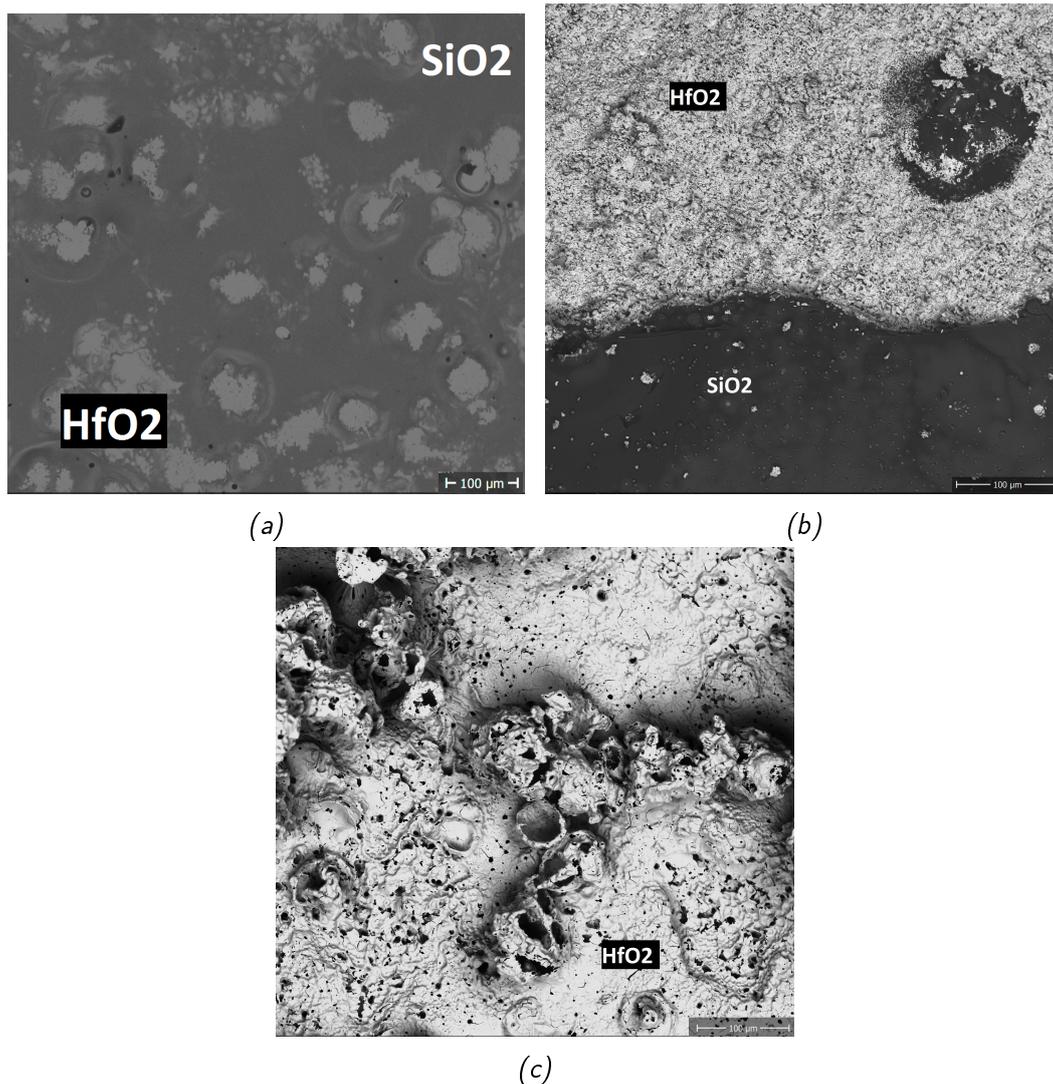


FIGURE 4.1.6 – Micrographies ME de la surface d'échantillons HS oxydés pendant 20 s à (a) 1 00° , (b) 2000° et (c) 2300° .

au matériau une protection vis-à-vis de l'oxydation. A cette température, les épaisseurs des couches oxydées donc sont bien plus faibles (Figure 4.1.5).

A 2000°C, on a observé en coupe transversale de nombreux décollements partiels de la couche HfO₂, mais également une couche vitreuse hétérogène en surface de l'échantillon. En outre, on a également observé qu'en certains endroits de l'échantillon, HfB₂ affleurait à la surface, ce qui ne s'explique que par le décollement et le départ de la couche oxydée supérieure. Ceci nous renseigne sur certains mécanismes d'oxydation. En effet, on pourrait penser que puisque l'échantillon est soumis au même flux laser lors du test d'oxydation, on devrait observer une microstructure homogène, au moins au niveau de la zone d'impact du laser CO₂. Or ce n'est pas ce qui est observé à 2000°C. Les sources d'hétérogénéité sont *a priori* dues aux zones de convection, qui vont créer des zones privilégiées d'évacuation des gaz et de la phase vitreuse, zones qui seront également des points d'accès privilégiés pour les molécules oxydantes. Une telle zone est visible en haut à droite de la Figure 4.1.6b : on y observe en effet une zone où la phase vitreuse émerge au sein de la zone d'hafnie. De même, de telles zones de convection sont visibles au sein de la phase vitreuse. Ceci est montré sur la Figure 4.1.7a, qui montre une structure de convection, comme postulé par Karlsdottir *et al.* [68] : au centre, la zone noire présente le trou dans la structure. La phase vitreuse en émerge, et du fait de l'évaporation préférentielle de B₂O₃, HfO₂ précipite à la sortie. Le fait que la phase autour

du trou soit plus claire que la phase sombre plus éloignée s'expliquerait par le fait qu'elle est plus riche en B_2O_3 . En effet, du fait de la convection permanente, cette zone proche est constamment alimentée par une phase borosilicatée plus riche en B_2O_3 . La Figure 4.1.7b permet de visualiser cette zone de convection, observée cette fois-ci en coupe transversale.

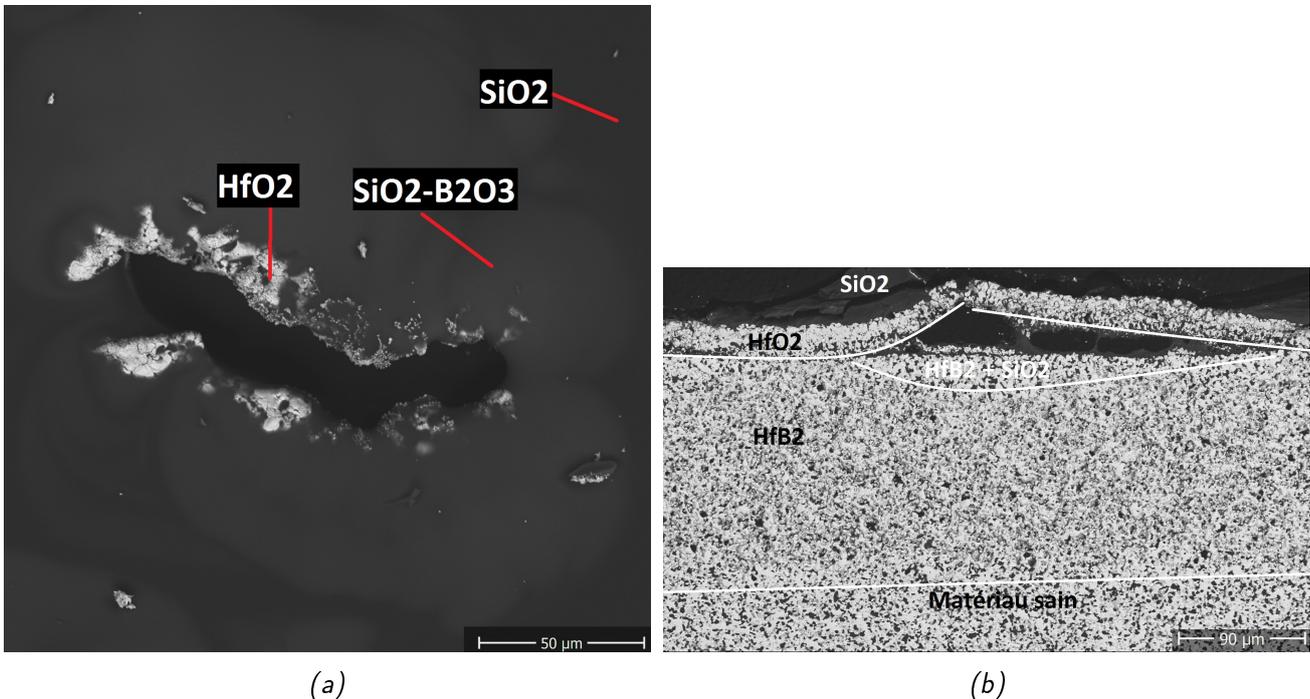


FIGURE 4.1. – (a) Zone de convection, observée par ME en surface d'HS-2000-20 (b) Zone de convection, observée en coupe transversale du même échantillon.

En outre, on observe lors des tests d'oxydation la formation de bulles qui peuvent exploser, laissant à nu le matériau sous-jacent. Il n'est pas impossible d'ailleurs que ces bulles, leurs mouvements et leurs explosions, soient à l'origine du départ à certains endroits de la couche HfO_2 , laissant la couche HfB_2 à nu.

Ainsi, la microstructure observée pour les échantillons HS-1900-20 et HS-2000-20 s'explique par le fait que l'on se trouve dans une zone où de multiples phénomènes ont lieu : on sait que la température d'ébullition de B_2O_3 est de $1860^\circ C$, et cela peut expliquer, entre autres, que l'on commence à observer des décollements, qui sont alors dus à la surpression gazeuse. Or, comme la couche HfO_2 développée par HS n'est pas colonnaire, mais plutôt dense et homogène, cette surpression ne peut s'évacuer sans contraintes, et l'on observe alors des décollements. Néanmoins, à ces températures, la phase vitreuse est encore stable chimiquement et existante. Ceci s'explique par le fait que, si les couches HfO_2 ont des épaisseurs relativement faibles, les couches HfB_2 appauvries en SiC ont des épaisseurs très élevées. Or, l'oxydation, même active, du SiC permet le réapprovisionnement continu de la phase vitreuse en surface (par la Réaction 4.4). Cette oxydation active favorise également la formation de composés volatils, comme $H_2(g)$. En outre, on a très probablement une phase vitreuse très riche en silice, ce qui est un facteur supplémentaire de stabilité par rapport à une phase vitreuse plus riche en B_2O_3 . Néanmoins, la phase vitreuse ne recouvre pas l'intégralité de l'échantillon.

A $2300^\circ C$, la micrographie MEB de surface montre clairement que la couche vitreuse est absente de la surface de l'échantillon. La surface n'en est pas plate pour autant. Au contraire, on observe des structures proéminentes d'hafnie, qui sont systématiquement constituées d'un pore central. Ces structures, qui sont responsables de l'aspect granuleux des échantillons, sont ainsi très probablement issues de la convection de la phase vitreuse, et soit celle-ci a charrié HfO_2 , et en s'évaporant a formé ces structures, soit l'évaporation de la phase vitreuse a permis la cristallisation d' HfO_2 sous la forme

de ces proéminences. La présence de porosité ouverte, confirmée par les micrographies MEB en coupe transversale, permet l'évacuation des produits d'oxydation gazeux, limitant ainsi la surpression des gaz au sein de l'échantillon. Le décollement de la couche HfO_2 s'expliquant sans doute par la différence de CET entre la couche HfO_2 et la couche HfB_2 appauvrie en SiC. Ainsi, on voit qu'au delà de 2200°C , l'instabilité de la phase vitreuse (on rappelle que la température d'ébullition de SiO_2 est de 2230°C) empêche la formation d'une barrière protectrice durable, et l'on observe en conséquence des couches oxydées (notamment HfO_2) d'épaisseurs bien plus élevées. C'est également à partir de cette température que des fissures traversant la couche HfB_2 appauvrie en SiC apparaissent.

Enfin, si l'on compare les microstructures d'HS oxydé à 2300 et 2400°C , on constate que la couche d' HfO_2 est pour le premier constellée de micro et macro-porosités (Figure 3.3.9), tandis que la couche HfO_2 du second est au contraire beaucoup plus densifiée (Figure 3.3.10). Il semble donc qu'à 2400°C , la couche HfO_2 subisse un frittage en voie solide qui permet d'éliminer les porosités résiduelles. L'avantage de ce frittage est bien évidemment que cela constitue une barrière vis-à-vis de la diffusion des molécules oxydantes. Le désavantage est que le "scellage" du matériau engendre des surpressions, et donc des problèmes mécaniques. On observe ainsi une fissure traversant horizontalement la couche HfO_2 , il n'est donc pas impossible que la formation d'épaisseurs couches densifiées soient moins à même de résister aux fortes contraintes thermo-mécaniques.

Microstructure de la couche oxydée en fonction de la température

Les échantillons HS oxydés peuvent développer trois types de microstructures en fonction du domaine de température d'oxydation.

Jusqu'à 1550°C , les traces d'oxydation sont minimales. On observe une rétention de la microstructure initiale, il n'y a pas de couches aussi clairement définies que lors des essais à plus haute température.

Entre 1800 et 2000°C : HS développe une couche oxydée subdivisible en trois sous-couches : la phase vitreuse en surface, la couche HfO_2 exempte de porosité présentant quelques décollements partiels, puis la couche HfB_2 appauvrie en SiC. Ce domaine de température est ainsi caractérisé par des couches HfB_2 appauvries en SiC très développées, et des couches HfO_2 plutôt réduites.

Entre 2200 et 2400°C , seules deux sous-couches sont observées : une couche HfO_2 très poreuse et décollée totalement (sauf HS-2200-300), puis la couche HfB_2 appauvrie en SiC. Cette microstructure est similaire à celle observée par Carney *et al.* (Figure 1.9.5, [33]) lors de l'oxydation d'HS sous torche oxyacétylénique vers 2200°C . A 2400°C , le frittage de la couche HfO_2 est observé, et la porosité a disparu. On observe systématiquement, dans ce domaine de température, des fissures transversales traversant la couche HfB_2 appauvrie en SiC.

4.1.3 Comportement des matériaux HSY

La Figure 4.1.8 montre que jusqu'à 1550°C, HSY est assez peu oxydé. Le gain de masse important observé à 1550°C reste un mystère, et nous pensons que c'est un point aberrant. Entre 1800 et 1900°C, on observe une croissance de la couche HfO_2 , mais surtout un développement très important de la couche HfB_2 appauvrie en SiC, couche qui ne cessera de croître jusqu'à 2400°C. Entre 2000 et 2200°C, on observe une augmentation importante de la taille des différentes couches d'oxyde, ainsi que la disparition de la phase vitreuse surfacique. L'épaisseur des couches d'oxyde de l'échantillon HSY-2400-20 n'est pas représenté sur cet histogramme car, comme nous l'indique la micrographie MEB en coupe transversale (Figure 3.4.12), il est impossible de déterminer des épaisseurs de couche cohérentes. Après 2000°C, la perte de masse augmente fortement. Cela est sans doute dû à la disparition de la phase vitreuse surfacique et à l'oxydation active du SiC en profondeur.

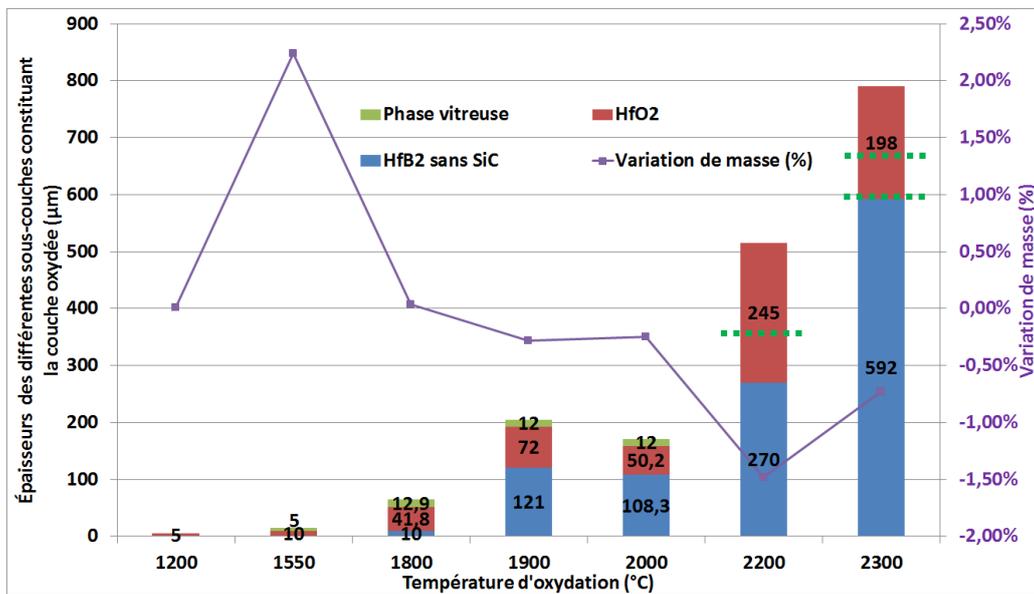


FIGURE 4.1. – Épaisseurs des différentes couches oxydées, ainsi que la variation de masse en fonction de la température d'oxydation des échantillons HSY. Les pointillés verts indiquent un décollement partiel.

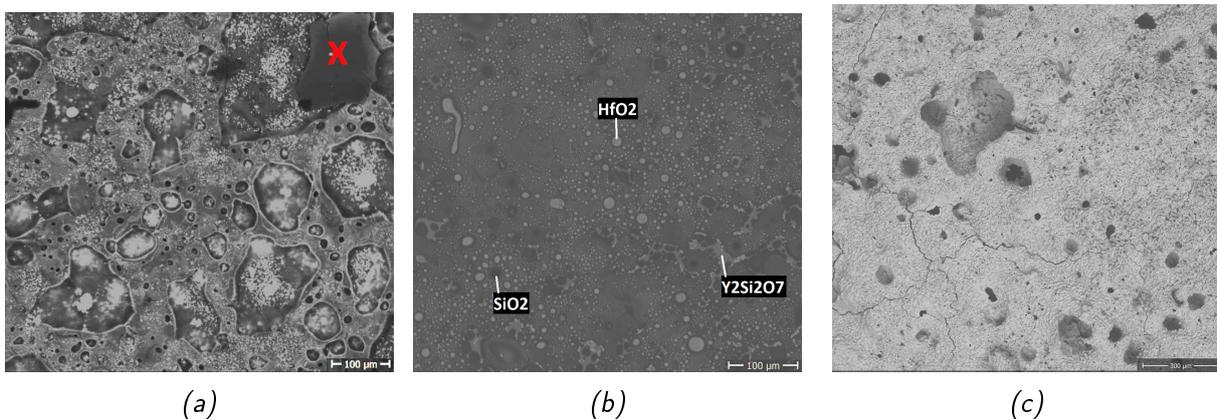


FIGURE 4.1.9 – Micrographies ME de la surface d'échantillons HSY oxydés pendant 20 s à (a) 1000°, (b) 2000° et (c) 2300°.

L'évolution de la phase vitreuse en fonction de la température est visible en Figure 4.1.9. A 1800°C, la phase vitreuse est constellée de cristaux HfO_2 . Pour pouvoir s'en rendre compte, il suffit de comparer la couleur blanchâtre du fond vitreux, à la couleur beaucoup plus sombre de la silice en haut à droite de la Figure 4.1.9a. On observe également des amas (blanc brillant) d' HfO_2 au sein

de bulles vitreuses. On est donc en présence d'une phase vitreuse assez stable pour être présente après oxydation, mais dont la surpression interne due aux produits gazeux d'oxydation engendre la formation de bulles. C'est, entre autres, un facteur explicatif de l'accroissement de la taille des couches d'oxydes à 1800°C. Si l'on fait des pointés EDS sur ces cristallites au sein de la phase vitreuse, on observe toujours la présence, en plus des éléments Hf et O, d'yttrium. Or les analyses DRX révèlent la présence d'HfO₂ fluorite (cubique) en surface. Ces cristallites sont donc très probablement de l'hafnie stabilisée par l'yttrine, dont la phase fluorite est stabilisée même à température ambiante. En effet, on sait que la phase vitreuse est capable de solubiliser HfO₂ et Y₂O₃. Par convection, ces éléments sont ainsi amenés vers la surface de l'échantillon. Cette convection de la phase vitreuse, ainsi que la capacité à solubiliser la phase oxydée, expliquent la formation d'une microstructure colonnaire (cf. Figure 3.4.3a), comme dans le cas de ZS. Ainsi, on se retrouve en surface avec un liquide borosilicate contenant HfO₂ et Y₂O₃. Du fait de la température, B₂O₃ s'évapore, provoquant la saturation des éléments dissous. Ceux-ci vont coprécipiter, formant de l'hafnie enrichie en Y₂O₃, ceci étant prouvé par les pointés EDS et par l'analyse DRX.

A 2000°C, les bulles ont disparu. On observe une phase vitreuse plus homogène, quoique toujours constellée de cristaux HfO₂. On a également l'apparition d'une nouvelle phase, de couleur grise, dans laquelle Si, Y et O sont détectés. Il s'agit probablement d'Y₂Si₂O₇. Cette assertion est corroborée par le fait que cette phase est toujours mitoyenne de SiO₂ vitreux. A cette température, Y₂O₃ est tellement solubilisée qu'il ne fait pas que coprécipiter avec HfO₂, il précipite également sous la forme Y₂Si₂O₇. Cette phase est d'ailleurs détectée par l'analyse DRX de surface.

Enfin, à 2300°C, on n'observe plus de phase vitreuse en surface. L'analyse DRX révèle d'ailleurs qu'en surface, on ne trouve que HfO₂ (majoritairement sous forme fluorite). A cette température très élevée, la phase vitreuse s'évapore plus vite qu'elle n'est reconstituée, l'oxydation active est fortement favorisée, on n'observe en conséquence pas de phase vitreuse. Si l'on regarde la surface de l'échantillon HSY-2300-20 en Figure 4.1.10, on s'aperçoit premièrement qu'émergent en son sein des structures poreuses et deuxièmement que la couche HfO₂ présente une texture qui semble indiquer un fluage. Les aspérités observées (dont beaucoup ont un pore central) seraient alors dues à l'évacuation des gaz. Cette texture peut avoir pour origine soit le fait qu'à cette température, la viscosité de l'hafnie diminue, et l'on observe alors une couche plus fluide, soit que cette texture est due à la phase vitreuse qui s'est ensuite évaporée, laissant derrière elle cette microstructure. Ceci expliquerait en plus pourquoi on trouve autant de HfO₂ sous forme fluorite : cette hafnie cubique serait issue de la précipitation au sein de la phase vitreuse, puis déposée en surface lors de l'évaporation de celle-ci. Ceci correspondrait alors à un mécanisme de dissolution/précipitation, déjà observé dans le cas de ZS. Il est probable que les deux mécanismes soient à l'oeuvre. En tout état de cause, cette couche surfacique, bien que l'on observe un frittage partiel de celle-ci, n'a qu'un caractère protecteur très amoindri du fait de la présence en surface de multiples pores émergents ainsi que de nombreuses fissurations.

Microstructure de la couche oxydée en fonction de la température La microstructure de la couche d'HfO₂ varie en fonction de la température.

A 1200 et 1550°C, aucune microstructure particulière n'est observée. A 1800°C, on observe une tendance à la verticalité. A 1900 et 2000°C, la structure est colonnaire. Au-delà de 2200°C, la structure colonnaire a disparu, laissant place à une structure plus homogène, mais parsemée de porosités.

La formation d'une structure colonnaire a la même origine que celle observée pour les échantillons ZS. Celle-ci est due à la convection du liquide borosilicate vers la surface, celui-ci ayant la capacité de dissoudre HfO₂ (et Y₂O₃ ici). Le mouvement de la phase liquide, orienté verticalement, va imposer cette microstructure au milieu qu'il traverse, *i.e.* la couche HfO₂. L'avantage d'une telle microstructure est que cela assure une stabilisation d'un point de vue mécanique. En revanche, cela amoindrit un peu la protection vis-à-vis de l'oxydation, puisque les pores, même emplis de phase

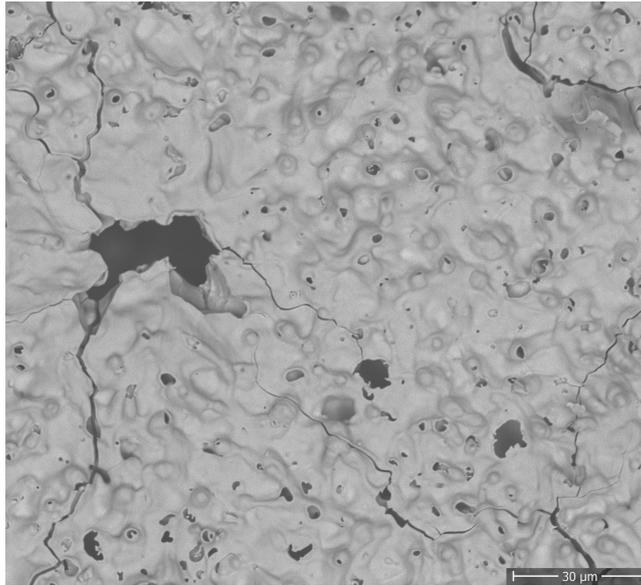


FIGURE 4.1.10 – Micrographie ME de la surface d'HSY-2300-20

vitreuse, sont des voies privilégiées par les molécules oxydantes pour atteindre la profondeur du matériau, puisque le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau est beaucoup plus élevée dans la phase vitreuse borosilicatée que dans l'hafnie. Cette microstructure reste néanmoins une barrière vis-à-vis de l'oxydation, comme en atteste l'augmentation importante de la taille de la couche HfB_2 appauvrie en SiC à partir de 1900°C . En effet, on sait que pour qu'une telle couche se forme (par oxydation active du SiC), il faut que la pression partielle en molécules oxydantes soit suffisamment basse pour n'oxyder que le SiC, et suffisamment haute pour pouvoir oxyder le SiC. Ainsi, la présence d'une couche HfB_2 appauvrie en SiC démontre la capacité de la couche située au-dessus à diminuer fortement la pression partielle des molécules oxydantes, c'est-à-dire à agir comme une barrière de diffusion. Enfin, au-delà de 2200°C , la structure colonnaire de la couche HfO_2 a disparu. On a vu que cette structure avait pour origine la convection de la phase vitreuse, or celle-ci est totalement évaporée à 2200°C . La microstructure est donc imposée par l'évacuation continue des gaz, et le fait qu'à cette température, la diffusion solide au sein de l'hafnie est favorisée. On observe donc des couches avec une porosité beaucoup moins orientée.

Formation d'une couche oxydée originale à 2200°C , et son impact sur les performances mécaniques du matériau

En analysant la microstructure de l'échantillon HSY-2200-20, on constate la présence d'une couche située entre la couche HfO_2 et la couche HfB_2 appauvrie en SiC : une couche HfB_2 emplie de phase $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Nous pensons que cette couche est responsable du non-décollement de la couche HfO_2 . En effet, une des raisons expliquant le décollement de cette couche est la différence entre les coefficients d'expansion thermique entre HfO_2 et HfB_2 , qui est à l'origine de contraintes mécaniques lors des variations de température, ce qui peut entraîner le décollement de la couche lors du test ou lors du refroidissement.

Ainsi, le CET d' HfB_2 est de $6,3 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, tandis que celui d' HfO_2 monoclinique est de $7,46 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (cf. Tableau 1.2.1). Le CET d' HfO_2 cubique est de $10,5 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [69]. On sait également que le CET d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ orthorhombique (forme détectée par EDS) est de $8,1 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ [70]. Si l'on fait une loi des mélanges, et que l'on suppose qu' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ occupe 20 vol% de la couche, on obtient un CET moyen de $6,7 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Le CTE de cette couche est donc intermédiaire entre celui de la couche au-dessus (HfO_2) et celui de la couche sous-jacente (HfB_2). Cette couche constitue donc une interface à CET intermédiaire, permettant d'atténuer les contraintes thermomécaniques, et participant de ce fait à la résistance mécanique du matériau. Ce mécanisme a été observé par Carney *et al.* [12] lors de l'étude de l'oxydation d' HfB_2 -SiC et d' HfB_2 - MoSi_2 à 1950°C . Le premier présentait un décollement

4.1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'OXYDATION DES MATÉRIAUX

important de la couche d'oxyde, alors que celle du second était restée adhérente au matériau. Pour ce second matériau, une phase Mo-B était observée à l'interface, et cette phase a permis d'atténuer la différence de CET entre le matériau sain et la couche oxydée, diminuant ainsi les contraintes thermomécaniques au sein du matériau oxydé.

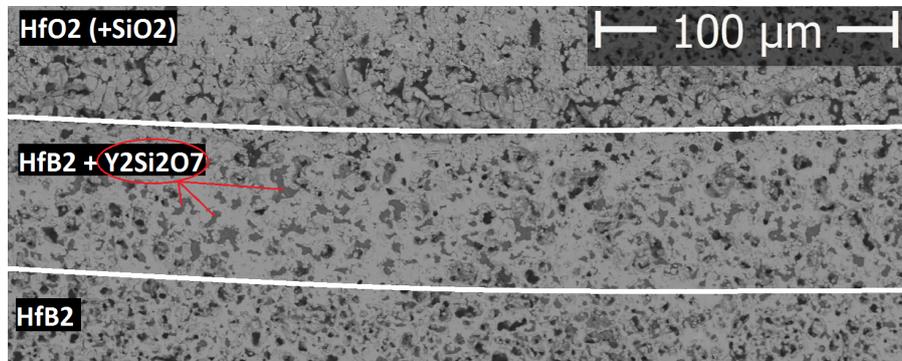


FIGURE 4.1.11 – Micrographie ME en coupe transversale de l'échantillon HSY-2200-20. On aperçoit la couche intermédiaire Hf_2 infiltrée d' $Y_2Si_2O_7$.

4.2 Résumé schématique des microstructures observées

Nous avons ainsi vu qu'à 1200°C, peu de traces d'oxydation sont observées. Le SiC n'est pas oxydé à cette température.

A 1550°C, la surface du matériau est oxydée, mais on n'observe pas de microstructure particulière. Il y a rétention de la microstructure initiale.

A 1800°C (cf. Figure 4.2.1), on observe une microstructure colonnaire de la couche oxydée pour ZS et HSY. Pour la premier, cette microstructure est due à la richesse en B_2O_3 de la phase vitreuse, ce qui en diminue la viscosité et augmente la solubilité de ZrO_2 en son sein. Pour le second, cette microstructure est due à la solubilisation d' Y_2O_3 dans la phase vitreuse, ce qui en diminue la viscosité. Pour HS, on observe une couche d'oxydation de type couches empilées, ce qui est imputable à la résilience d' HfO_2 et à la richesse en SiO_2 de la phase vitreuse. A 1800°C, la phase vitreuse nappe les matériaux oxydés de façon homogène.

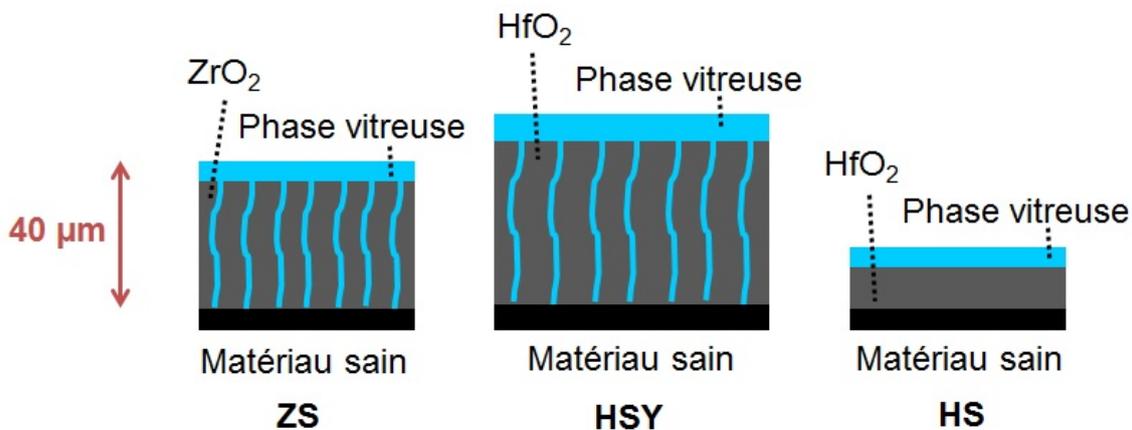


FIGURE 4.2.1 – Représentation schématique de la microstructure observée après oxydation à 1800°C pendant 20 s

A 2000°C (cf. Figure 4.2.2), le comportement des matériaux diffère. Pour ZS, du fait de la richesse en B_2O_3 de la phase vitreuse, celle-ci est instable dès 2000°C en surface. La couche de zircon n'est plus colonnaire, mais exhibe une microstructure granulaire par frittage en phase liquide. Pour HSY, il y a rétention de la microstructure colonnaire, ce qui s'explique par l'influence d' Y_2O_3 . En effet, l'yttrine est solubilisée dans la phase vitreuse en profondeur, ce qui en diminue la viscosité et permet la formation de la structure colonnaire; en revanche, en surface, l'yttrine précipite avec HfO_2 et SiO_2 pour former de l'hafnie cubique ou $Y_2Si_2O_7$, ce qui augmente la viscosité et la stabilité de la phase vitreuse en surface. Pour HS, quelques décollements sont observés. La couche d'hafnie est très peu épaisse comparée à la couche HfB_2 appauvrie en SiC, ce qui provoque la formation d'une phase vitreuse enrichie en silice, donc plus visqueuse et plus stable.

A 2200°C (cf. Figure 4.2.3), ZS forme une couche oxydée quasi-exclusivement constituée de ZrO_2 , avec la coexistence d'une structure granulaire et lamellaire. Pour HSY et HS, leurs microstructures sont plus semblables qu'aux températures inférieures : une couche HfO_2 avec une porosité importante au-dessus d'une couche principalement constituée d' HfB_2 . Néanmoins, HSY ne montre pas de décollements entre HfO_2 et HfB_2 du fait de la formation d'une couche $HfB_2 + Y_2Si_2O_7$ qui atténue les contraintes thermomécaniques.

Aux très hautes températures, HSY s'effondre mécaniquement contrairement à HS.

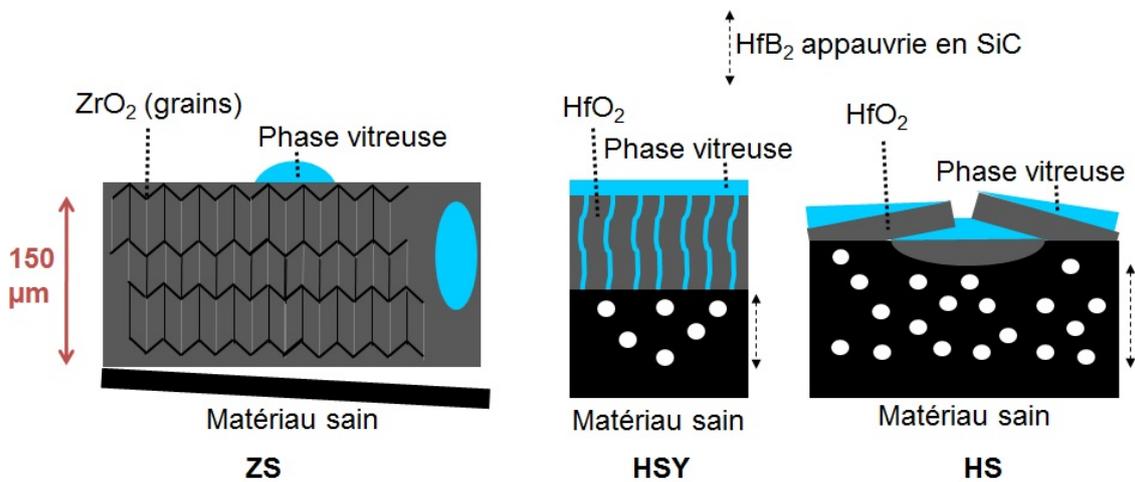


FIGURE 4.2.2 – Représentation schématique de la microstructure observée après oxydation à 2000° pendant 20 s

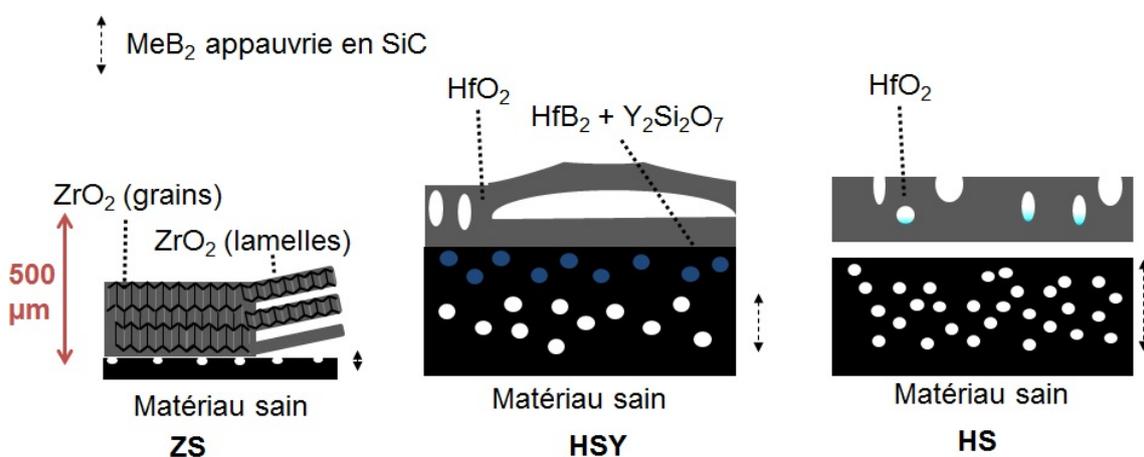


FIGURE 4.2.3 – Représentation schématique de la microstructure observée après oxydation à 2200° pendant 20 s

4.3 Influence de la durée d'oxydation

Dans la partie précédente, nous avons essayé d'isoler l'influence de la température, et de voir son effet sur la microstructure formée lors de l'oxydation, la stabilité de la phase vitreuse ainsi que le comportement de la couche MeO_2 . Dans cette partie, nous allons essayer de déterminer et d'étudier les cinétiques d'oxydation. Le critère principal que nous retenons pour évaluer la cinétique est la variation de l'épaisseur de la couche MeO_2 . En effet, pour que cette couche se forme, il faut que l'intégralité du matériau soit oxydé. En comparaison, pour former une couche appauvrie en SiC, il suffit d'oxyder 20 vol% du matériau, c'est-à-dire ici environ 27 mol%. Néanmoins, les cinétiques de ces deux couches seront analysées, mais en tant qu'entités séparées.

Deux types de cinétiques nous intéresseront principalement : les cinétiques linéaire et parabolique. Le paramètre dont nous évaluerons la variation au cours du temps sera l'épaisseur de la couche MeO_2 et MeB_2 appauvrie en SiC. Si x est l'épaisseur en μm , t le temps en s, x_0 l'épaisseur de la couche lorsque la température d'oxydation est atteinte en μm et K_p la constante parabolique en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, l'équation de la cinétique parabolique s'écrit :

$$x^2 = x_0^2 + K_p t \quad (4.9)$$

L'équation de la cinétique linéaire s'écrit :

$$x = x_0 + K_l t \quad (4.10)$$

avec K_l la constante linéaire en $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces deux cinétiques décrivent deux comportements différents : une cinétique linéaire signifie que la couche oxydée formée n'est pas protectrice, et le flux de molécules oxydantes est donc constant au fil du temps. Au contraire, une cinétique parabolique signifie que la couche oxydée formée constitue une barrière de diffusion, ralentissant l'oxydation au fil du temps.

Une autre cinétique, que l'on pourrait qualifier d'intermédiaire, est la cinétique paralinéaire, dont Opila [57] a montré qu'elle pouvait s'appliquer lors de l'oxydation sous vapeur d'eau du SiC. Cette cinétique peut être mise en équation à l'aide d'une constante linéaire et d'une constante parabolique. La première décrit la perte de matière par volatilisation de la couche oxydée (ce qui s'applique particulièrement lorsqu'une phase vitreuse est formée), la seconde décrit la croissance de la couche constituant une barrière à la diffusion. Son équation est alors :

$$x = K_l t + (K_l^2 t^2 + 2K_p t)^{1/2} \quad (4.11)$$

Il conviendra de faire attention aux échelles lors de l'observation des graphes traitant de la cinétique. Lorsque l'on voudra démontrer une cinétique parabolique, nous mettrons en ordonnée l'épaisseur au carré de la couche d'oxyde. Si au contraire on souhaite démontrer qu'une cinétique est linéaire, nous mettrons simplement l'épaisseur en ordonnée.

4.3.1 Évolution de la microstructure des matériaux ZS en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures

1800°C

La figure 4.3.1 montre la variation de l'épaisseur des différentes sous-couches d'oxydes en fonction de la durée du palier à 1800°C. L'épaisseur de la phase vitreuse varie peu, de même que la couche ZrO_2 dont l'épaisseur n'augmente que d'une dizaine de microns en 600 s. Pour ces couches, on a donc *a priori* une cinétique de type parabolique, où l'essentiel de l'oxydation se forme en début d'oxydation, puis du fait de la formation d'une barrière protectrice, l'oxydation est ensuite ralentie car la diffusion des molécules oxydantes est ralentie. Ceci est spéculatif car nous n'avons que deux

4.3. INFLUENCE DE LA DURÉE D'OXYDATION

durées différentes pour cet échantillon. On a vu que la microstructure de ces échantillons étaient la même : une couche ZrO_2 colonnaire emplie de phase vitreuse, et recouverte d'une phase vitreuse homogène. On sait que cette structure offre à la fois une protection vis-à-vis de l'oxydation, mais permet également de conserver l'intégrité mécanique de la structure. En effet, Li *et al.* ont montré ([31]) que lorsqu'une structure colonnaire ZrO_2 était infiltrée par un verre borosilicate, sa résistance mécanique s'en trouvait améliorée du fait de la possibilité d'atténuer l'accumulation de pression en régulant la dynamique des bulles de gaz lors de leur remontée vers la surface. Cette phase vitreuse qui est stable à $1800^\circ C$ permet, par la formation d'une nappe en surface et par son emplissage des porosités verticales, de constituer une barrière effective de diffusion. L'efficacité de cette barrière est corroborée par la formation aux temps longs d'une couche ZrB_2 appauvrie en SiC : cela signifie que la couche d'oxyde surfacique est suffisamment protectrice pour abaisser la pression partielle en molécules oxydantes, de façon à ce que seule l'oxydation active du SiC soit favorisée. Ensuite, les produits d'oxydation du SiC se mêlent à la phase vitreuse surfacique, permettant son réapprovisionnement. Au niveau des gains de masse, on observe qu'ils sont positifs et augmentent avec la durée d'oxydation.

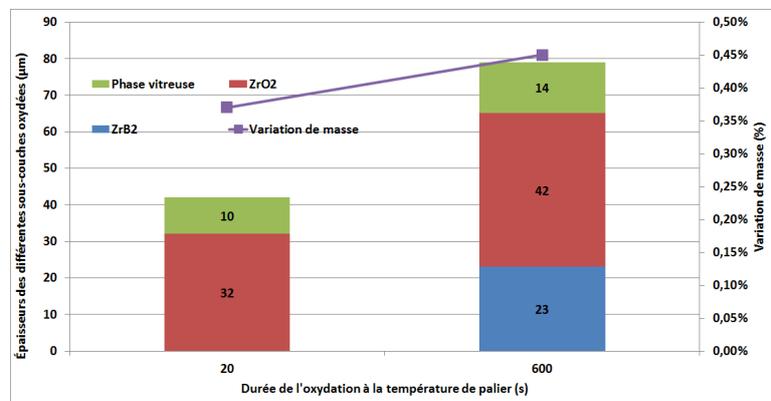


FIGURE 4.3.1 – Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons ZS oxydés à $1000^\circ C$ pendant 20 et 600 s.

1900°C

Pour étudier la cinétique des échantillons ZS-1900 (Figure 4.3.2a), on rappellera que la microstructure observée pour ZS-1900-20 est différente de celles observées pour ZS-1900-300 et 600. ZS-1900-20 présente une couche ZrO_2 colonnaire nappée de phase vitreuse, comme les échantillons ZS-1800. Les échantillons ZS-1900-300 et 600 ont une couche ZrO_2 décollée de la couche sous-jacente, et ont une porosité importante quasi-entièrement emplie de phase vitreuse. Les grains de zircon dans la couche ZrO_2 de ces deux derniers indiquent également la présence de diffusion en phase liquide, responsable de l'augmentation de la taille des grains.

Le premier élément important est donc la transition entre ZS-1900-20 et ZS-1900-300. On constate en effet que l'échantillon n'est pas capable de maintenir en surface une structure ZrO_2 colonnaire permettant de réguler la pression des gaz. En effet, le décollement observé pour ZS-1900-300 indique que la couche ZrO_2 n'a pas tenu mécaniquement, et ceci peut s'expliquer par le changement de microstructure de la couche de zircon. En effet, bien qu'hétéroclite, la couche supérieure de zircon est complètement infiltrée de phase vitreuse, et elle constitue en ceci une barrière vis-à-vis de l'environnement extérieur. Ceci est corroboré par la présence d'une zone ZrB_2 appauvrie en SiC. Mais on observe également des macro-grains de zircon, signe que la diffusion en phase liquide s'opère, et peut donc combler, au moins partiellement, les porosités verticales, que l'on n'observe plus. A la place, Des porosités de tailles variables sont visiblement creusées par la phase vitreuse. A $1900^\circ C$

l'existence de phénomènes de dissolution/précipitation de la zirconne font que si la durée d'oxydation est assez élevée, on observe une microstructure hétérogène où se côtoieront des zones denses de zircons et des zones très poreuses emplies de phase vitreuse. Cette tendance est confirmée lorsque la durée d'oxydation passe à 600 s. La couche décollée pendant le test (ce qui est confirmé par les observations en direct via la caméra) offre une barrière à la fois chimique et thermique, et la couche de zirconne ne croît plus. Au contraire, seule la couche ZrB_2 appauvrie en SiC croît, en parallèle avec la phase vitreuse, signe que dans nos conditions de tests (vitesse des gaz faibles), la couche formée est protectrice.

Si l'on s'intéresse à la cinétique de croissance des couches formées (Figure 4.3.2b), on constate que la couche ZrB_2 appauvrie en SiC a une cinétique de croissance parabolique ($K_p \approx 8 \mu m^2.s^{-1}$). En revanche, la croissance de la couche ZrO_2 n'est ni linéaire, ni parabolique. Techniquement, on s'approche plus d'une cinétique logarithmique. Cette cinétique est rarement observée, mais peut exister si jamais la microstructure de la couche oxydée est modifiée (dans un sens "positif", i.e. une modification qui accentue le caractère protecteur de la couche) au cours du temps [71]. Or c'est précisément ce qui est constaté. Outre le décollement observé, qui peut agir comme une isolation thermique relative, on a noté que de la diffusion solide ou en phase liquide joignait entre eux différents grains de zirconne. Cette densification de la microstructure, et la disparition de certaines porosités, expliqueraient donc cette cinétique particulière. Comprenant ceci, la cinétique parabolique observée pour la couche ZrB_2 appauvrie devient une conséquence : si en effet la couche ZrO_2 devient une barrière protectrice de plus en plus efficace, alors le passage des molécules oxydantes est de plus en plus défavorisé, et l'on observe donc une cinétique qui rend compte de cet apport décroissant de molécules oxydantes.

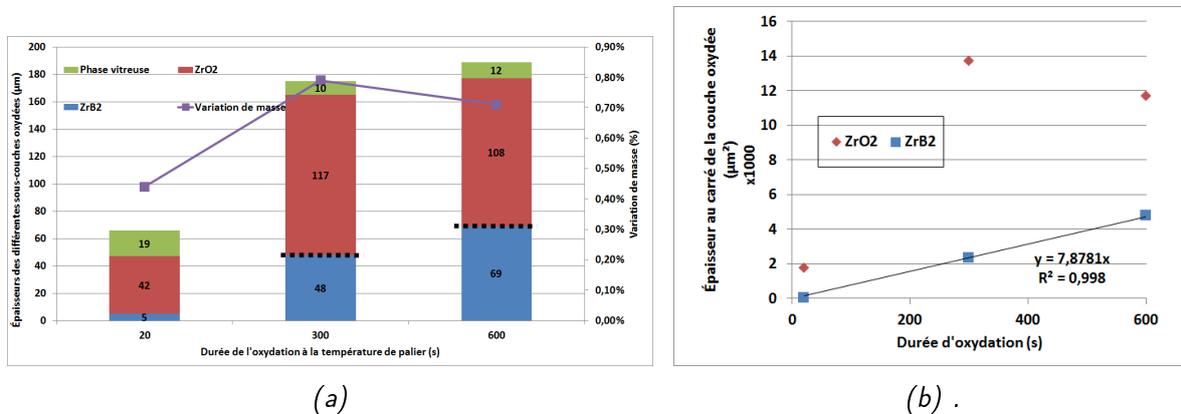


FIGURE 4.3.2 – (a) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons ZS oxydés à 1900° pendant 20, 300 et 600 s. (b) Épaisseurs au carré des couches d'oxydes en fonction de la durée d'oxydation.

2000°C

Les échantillons ZS-2000 présentent des couches de zirconne aux microstructures très similaires à celles observées pour ZS-1900-300 et 600. La cinétique de croissance de celle-ci serait donc plus parabolique que linéaire : malgré son hétérogénéité d'aspect, elle conserve donc un caractère protecteur, confirmé une fois de plus par l'apparition d'une couche ZrB_2 appauvrie en SiC à 600 s. A cette température, la phase vitreuse est encore stable, elle emplit la couche de zirconne, mais forme une couche très hétérogène en surface. Des décollements sont encore une fois observés. Lors des longues durées d'oxydation (600 s), certaines lamelles en formation sont détectées, et la Figure 4.3.3b met en évidence cette porosité intergranulaire horizontale. Ainsi, à 2000°C, la coexistence en une couche de la zirconne et de la phase vitreuse peut mener à ce type de microstructure.

4.3. INFLUENCE DE LA DURÉE D'OXYDATION

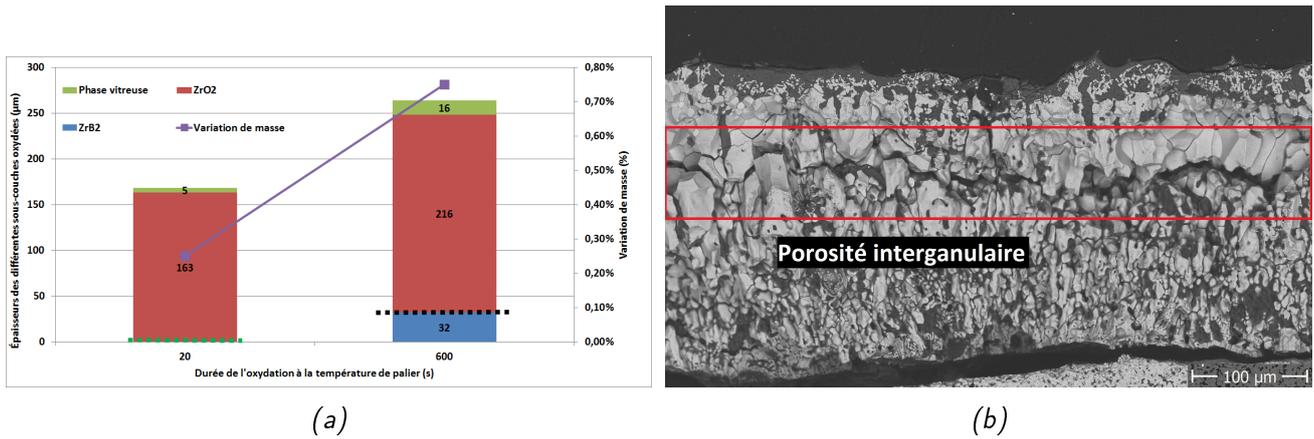


FIGURE 4.3.3 – (a) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons ZS oxydés à 2000° pendant 20 et 600 s. (b) Micrographie ME de la couche oxydée de ZS-2000-600. On y aperçoit la porosité intergranulaire au sein de la couche de zircone/phase vitreuse.

2200°C

A ces températures, on n'observe plus de phase vitreuse en surface, du fait de son évaporation. La microstructure de ZS-2200-20 montre que la diffusion solide (et la diffusion en phase liquide avant que la phase vitreuse ne s'évapore) au sein de la zircone l'emporte sur la convection de la phase vitreuse du point de vue microstructural, puisque l'on observe de larges grains de zircone et aucune porosité verticale. D'un point de vue mécanique, cet échantillon forme des lamelles et présente des décollements, signe de son incapacité à résister à ces températures sans "ablation". L'échantillon ZS-2200-300 a une microstructure complètement différente : pas de décollements, et une porosité à dominante verticale, sans doute initiée par la convection de la phase vitreuse puis alimentée par l'évacuation des gaz. Mais contrairement à la microstructure colonnaire observée pour ZS-1800-20 et 600, les pores sont ici beaucoup plus larges, et l'échafaudage de zircone est composé de grains ZrO_2 consolidés par diffusion solide ou en phase liquide. Néanmoins, cela doit faire réfléchir sur la conséquence des hétérogénéités de microstructure sur l'oxydation à long terme du matériau. En effet, lors de l'oxydation de ZS-2200-20, une partie de la couche ZrO_2 formée en surface s'est décollée (décollement brutal observé par caméra), formant une barrière thermique et expliquant en partie les lamelles que l'on retrouve au final durant l'oxydation. Ainsi, une suppression des gaz ponctuelle a imposé une microstructure particulière. En revanche, cela n'a pas été le cas pour ZS-2200-300. Celui-ci a conservé sa microstructure orientée verticalement, ce qui facilite grandement l'évacuation des gaz et en conséquence aucun décollement n'est observé.

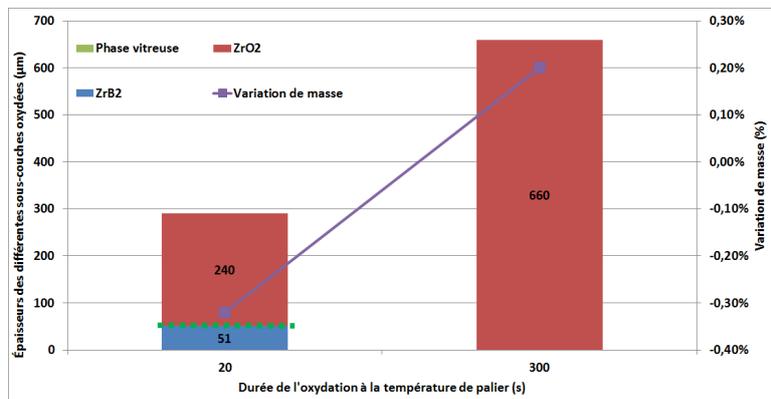


FIGURE 4.3.4 – Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons ZS oxydés à 2200° pendant 20 et 300 s.

4.3.2 Évolution de la microstructure des matériaux HS en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures

1800°C

La Figure 4.3.5a permet d'observer, pour les échantillons HS-1800, que les deux couches les plus proches de la surface (phase vitreuse et HfO_2) ont une épaisseur peu variable avec la durée d'oxydation. On constate une légère et progressive augmentation de l'épaisseur de la phase vitreuse, mais ce qui est le plus remarquable est l'augmentation importante et linéaire de la couche HfB_2 appauvrie en SiC. Ceci renseigne sur le fait qu'à cette température, la couche formée est protectrice vis-à-vis des molécules oxydantes. En effet, une fois formée, et ce dès 20 s, la couche HfO_2 a une épaisseur quasi-constante. La phase vitreuse voit son épaisseur augmenter, et ceci est à corrélérer avec l'augmentation de l'épaisseur de la phase HfB_2 appauvrie en SiC, qui permet le réapprovisionnement de la phase vitreuse. Le comportement de cette couche montre que le réapprovisionnement est possible, et son existence montre que la pression partielle en molécules oxydantes est suffisamment basse pour permettre sa formation, et donc que la phase vitreuse ainsi que la couche HfO_2 forment une barrière de diffusion efficace. A cette température, l'évaporation de la phase vitreuse est moins importante que son réapprovisionnement. En revanche, bien que l'on forme une barrière de diffusion en surface, la consommation progressive du SiC en profondeur peut s'avérer délétère sur la résistance à long terme du matériau.

Entre 20 et 300 s, on observe une diminution importante de la masse, ce qui est dû à la perte nette de SiC par oxydation active. Même si une partie de l'oxydation du SiC se retrouve dans la phase vitreuse (participant alors au gain de masse), la phase vitreuse, par son évaporation, contribue de façon plus importante à la perte de masse. Entre 300 et 600 s, la perte de masse est moins importante, ce qui s'explique par la présence d'une phase vitreuse et d'une couche HfO_2 plus épaisses, compensant ainsi la présence d'une couche HfB_2 appauvrie en SiC bien plus épaisse, signe que l'on continue à oxyder SiC.

Les cinétiques observées (Figure 4.3.5b) sont de type linéaire. Néanmoins, les constantes sont très différentes. Pour la couche HfB_2 appauvrie en SiC, on a $K_l = 0,2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ avec un très bon coefficient de détermination. Pour la couche HfO_2 , la constante linéaire est très faible $K_l = 0,01 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et le coefficient de détermination est plutôt mauvais : $R^2 = 0,7483$. Ce qui importe est donc que l'épaisseur de cette couche varie très peu, signe de sa stabilité. En revanche, il est bien établi que la couche HfB_2 est soumise à un régime cinétique linéaire, et ceci s'explique par le fait qu'une fois que la barrière de diffusion est formée, son caractère protecteur reste quasi-constant. La couche HfB_2 appauvrie en SiC reçoit donc, *a priori*, un flux constant de molécules oxydantes, et la cinétique qui s'ensuit est donc linéaire.

1900°C

Pour l'analyse de la Figure 4.3.6a, on rappelle que les histogrammes ne rendent pas bien compte de l'hétérogénéité observée lors de l'analyse des microstructures, notamment au niveau de la répartition en surface de la phase vitreuse. On observe néanmoins, comme à 1800°C, la stabilité au niveau de l'épaisseur de la couche HfO_2 . Malgré l'hétérogénéité de la phase vitreuse, la couche HfO_2 semble protégée vis-à-vis de l'oxydation. En revanche, comme observée à 1800°C, la croissance de la couche HfB_2 appauvrie en SiC semble suivre une croissance linéaire ou paralinéaire, signe que la barrière formée est protectrice, mais pas suffisamment pour empêcher la formation de cette couche. Si la phase vitreuse joue sans nul doute un rôle dans cette protection, il est également probable que la couche HfO_2 elle-même puisse être considérée comme une barrière à l'oxydation une fois formée. En effet, on n'observe pas de structure colonnaire, mais bien une couche homogène, plutôt dense avec

4.3. INFLUENCE DE LA DURÉE D'OXYDATION

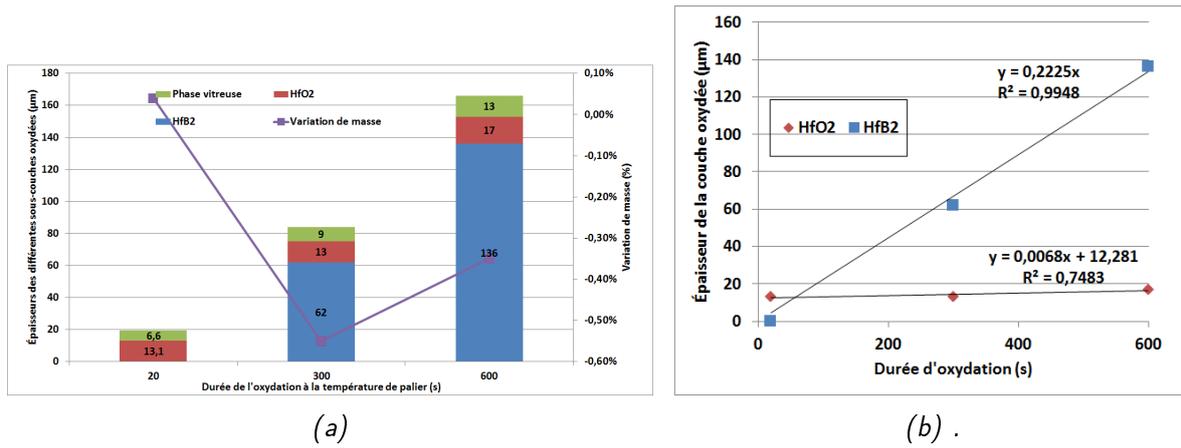


FIGURE 4.3.5 – (a)(b) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons HS oxydés à 1 00° pendant 20, 300 et 600 s.

quelques porosités résiduelles qui ne sont pas forcément traversantes.

Les cinétiques observées en Figure 4.3.6b sont linéaires pour les deux couches oxydées étudiées. La constante cinétique linéaire pour la couche HfB₂ appauvrie en SiC est $K_l = 0,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, avec un bon coefficient de détermination. Concernant HfO₂, la constante est négative, sans signification physique *a priori*, mais qui traduit la diminution de taille de la couche HfO₂. Néanmoins, les écarts sont très faibles et on considèrera plutôt que la taille de cette couche est constante. On observe un comportement conjoint des couches oxydées similaire à celui observé pour HS oxydé à 1800°C. La couche HfO₂ forme une barrière de diffusion à efficacité constante, et la cinétique de la couche HfB₂ appauvrie en SiC a en conséquence un régime linéaire, de coefficient supérieur à celui observé précédemment.

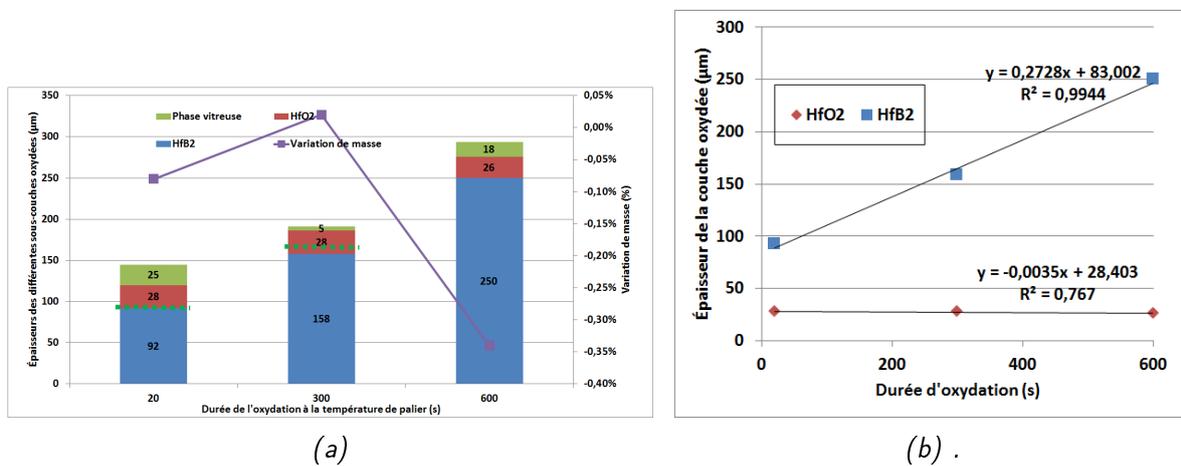


FIGURE 4.3.6 – (a)(b) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons HS oxydés à 1900° pendant 20, 300 et 600 s.

2000°C

Du point de vue de la microstructure, les échantillons HS-1900 ressemblent beaucoup aux échantillons HS-2000, si ce ne sont les épaisseurs plus importantes dans le deuxième cas (sauf pour la phase vitreuse). La couche HfO₂ suit une cinétique *a priori* de type parabolique (Figure 4.3.7a), mais cette fois-ci continue à croître avec la durée d'oxydation. Les épaisseurs des phases vitreuses (hétérogènes), sont globalement plus faibles que celles observées à 1900°C. Du fait de l'augmentation de la température, le caractère protecteur de cette phase vitreuse diminue pour plusieurs

raisons : la diminution de sa viscosité du fait de l'augmentation de la température, favorisant ainsi la diffusion des molécules oxydantes et la diminution de son épaisseur, que l'on attribue à une plus grande évaporation thermo-activée. Ainsi, du point de vue de la couche HfO_2 , la cinétique parabolique observée montre le caractère protecteur vis-à-vis de la diffusion de la couche d'oxydes formée, mais cette protection est détériorée par l'augmentation de température. Enfin, à 2000°C , la couche HfB_2 appauvrie en SiC suit une cinétique qui serait plutôt logarithmique, comme en atteste sa quasi-constance entre 300 et 600 s. Ceci est sans doute dû au chemin de diffusion qui devient très grand (plus de $500 \mu\text{m}$), ralentissant effectivement l'oxydation en profondeur du matériau.

L'analyse des cinétiques (Figure 4.3.7b) montre que la couche HfO_2 suit une cinétique parabolique, avec pour coefficient $K_p = 6,5 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. La cinétique parabolique est donc établie, et on a bien un régime où la croissance de la couche HfO_2 augmente le chemin de diffusion pour les molécules oxydantes (avec l'aide de la phase vitreuse surfacique). La couche HfB_2 appauvrie n'observe pas de cinétiques classiques, notamment du fait de la quasi-constance de son épaisseur entre 300 et 600 s. On peut attribuer ce comportement au fait qu' HfO_2 forme une barrière de plus en plus protectrice avec le temps.

Le gain de masse diminue de façon importante entre 20 et 300 s, puis de façon moins importante entre 300 et 600 s, et ceci est encore une fois corrélé avec l'évolution de la couche HfB_2 appauvrie en SiC.

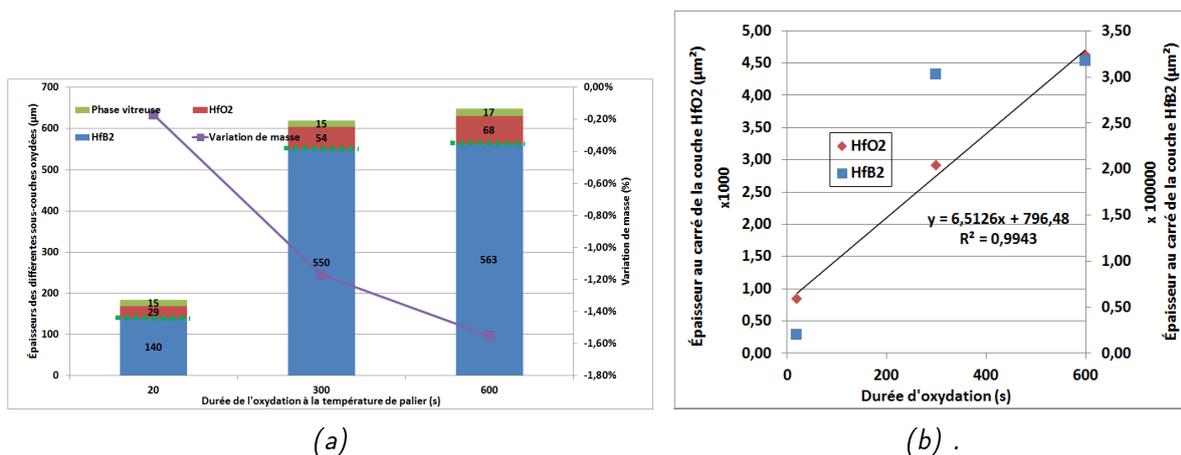


FIGURE 4.3. – (a) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons HS oxydés à 2000°C pendant 20, 300 et 600 s. (b) Épaisseur au carré de la couche d'oxyde HfO_2 en fonction de la durée d'oxydation.

2200°C

A 2200°C , l'analyse MEB des microstructures a montré que la phase vitreuse était absente en surface. Cela s'en ressent sur les cinétiques observées en Figure 4.3.8a. En premier lieu, la taille moyenne de la couche HfO_2 est entre 6 et 9 fois plus grande que ce que l'on a observé à 2000°C . Cela signifie que la pression partielle en molécules oxydantes est suffisante pour oxyder HfB_2 même en profondeur dans le matériau. Cela est évidemment à mettre en relation avec les microstructures observées, qui à ce niveau là également divergeaient fortement par rapport aux températures inférieures. En effet, les couches HfO_2 des échantillons HS-2200 présentent des porosités de tailles très importantes. En outre, l'évaporation de la phase vitreuse étant favorisée, ces pores sont vides (sauf ici et là en profondeur), et ne constituent pas une barrière de diffusion. On a vu qu'à cette température, la dissolution d' HfO_2 au sein de la phase vitreuse était favorisée (cf. Figure 4.3.9b) : ces macropores sont donc une conséquence du mouvement convectif de la phase vitreuse (d'où leur orientation plutôt verticale), qui charrie une partie de la couche HfO_2 à son passage. Ceci est

4.3. INFLUENCE DE LA DURÉE D'OXYDATION

confirmé par certaines structures, qui sont caractéristiques de la recristallisation d' HfO_2 à partir d'un mouvement effusif de phase vitreuse (cf. Figure 4.3.9a)

La cinétique de croissance (Figure 4.3.8b) de la couche HfO_2 est de type parabolique, avec un coefficient $K_p = 224 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ceci est le signe que, bien que beaucoup moins efficace (le coefficient K_p étant bien supérieur à celui mesuré à 2000°C), elle constitue en elle-même une barrière à l'oxydation. Bien que suivant une cinétique parabolique, la diffusion des molécules oxydantes à travers cette couche est suffisamment élevée pour favoriser la croissance de la couche HfO_2 au détriment de la couche HfB_2 appauvrie en SiC. Or, la présence de cette couche indique que la pression partielle en molécules oxydantes est suffisamment basse, et donc que la couche située au-dessus constitue une barrière. On voit ainsi qu'entre 20 et 300 s, c'est la couche HfO_2 qui double de taille tandis que la couche HfB_2 appauvrie en SiC a une épaisseur qui diminue, signe que la pression partielle est suffisamment élevée pour oxyder HfB_2 . En revanche, entre 300 et 600 s, la couche HfO_2 voit son épaisseur beaucoup moins augmenter que celle d' HfB_2 appauvrie en SiC, signe qu'une fois assez épaisse, la couche HfO_2 commence à acquérir un caractère suffisamment protecteur pour que ce soit la croissance de la couche HfB_2 appauvrie en SiC qui soit privilégiée. Sa capacité à agir comme une barrière semble amoindrie par la présence de nombreuses porosités en surface.

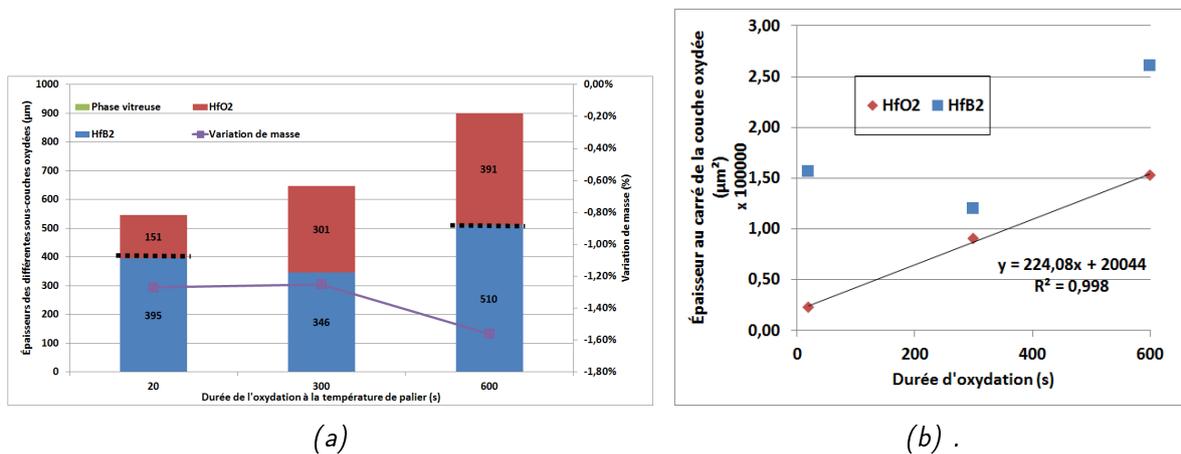


FIGURE 4.3. – (a) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons HS oxydés à 2200° pendant 20, 300 et 600 s. (b) Épaisseur au carré des couches oxydées en fonction de la durée d'oxydation.

4.3.3 Évolution de la microstructure des matériaux HSY en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures

1800°C

Les microstructures des échantillons HSY sont globalement similaires : une phase vitreuse surplombant une couche HfO_2 infiltrée de phase vitreuse, le tout sur une couche HfB_2 appauvrie en SiC. A 20 et 300 s, la microstructure de la couche HfO_2 est colonnaire et emplie de phase vitreuse. A cette température, la phase vitreuse est stable. On observe en conséquence un ralentissement de la croissance de la couche HfO_2 (Figure 4.3.10a), du fait de la formation d'une barrière de diffusion efficace. L'apparition d'une épaisse couche HfB_2 appauvrie en SiC montre également que la pression partielle en molécules oxydantes a fortement diminué au passage de cette barrière. Mais entre 300 et 600 s, la croissance de la couche HfO_2 est aussi importante qu'entre 20 et 300 s, et la couche HfB_2 appauvrie en SiC est moins épaisse qu'à 300 s, signe que le caractère protecteur de cette couche s'est détérioré. Ceci s'explique par l'analyse de la microstructure des échantillons HSY-1800-300 et 600.

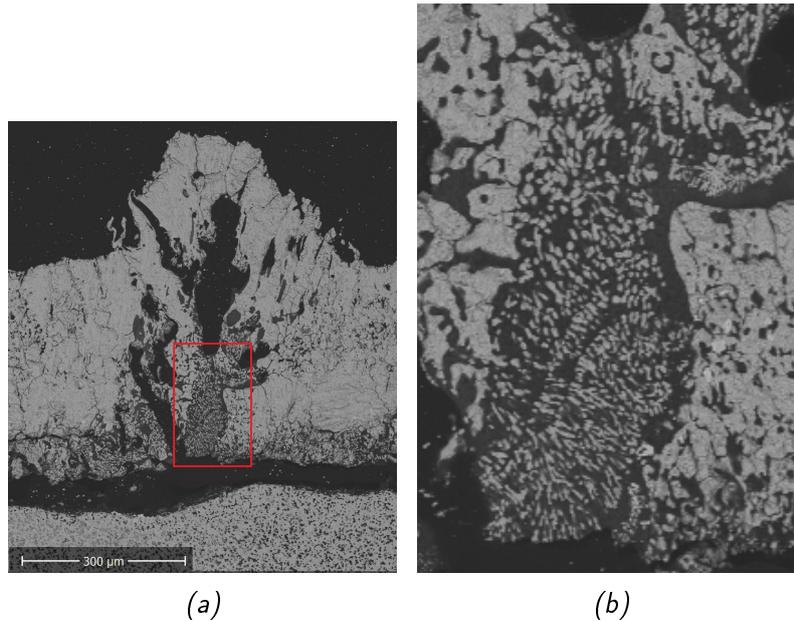


FIGURE 4.3.9 – (a) Micrographie ME d'HS-2200-600 montrant en surface une microstructure HfO_2 résultant d'un mouvement effusif de phase vitreuse. L'encart rouge correspond à (b). On remarque la densité de cristaux HfO_2 ayant cristallisés lors de l'évaporation de la phase vitreuse et/ou lors du refroidissement.

Du fait de la convection de la phase vitreuse, celle-ci va orienter verticalement la microstructure et ramener vers la surface HfO_2 et Y_2O_3 . Or l'analyse de la surface des échantillons montre la présence d'une quantité d' HfO_2 ayant recristallisé du fait de l'évaporation progressive de la phase vitreuse ou lors du refroidissement bien plus importante que pour HS. Cette information confirme la capacité importante qu'a la phase vitreuse en mouvement à solubiliser l'hafnie et l'yttrine. Or, si l'on compare les couches HfO_2 des échantillons HSY-1800-300 et 600, on constate que la porosité (emplies de phase vitreuse) est plus importante, et les pores en moyenne plus gros, au sein de la couche développée par HSY-1800-600. On mesure ainsi pour cet échantillon une porosité 25%, contre 18% pour l'autre. Ceci signifie qu'aux temps longs d'oxydation, la phase borosilicate peut solubiliser d'avantage de matière, et donc influencer sur la microstructure. On sait également que les pores, notamment ceux qui sont traversants, sont des voies d'accès privilégiées empruntées par les molécules oxydantes pour atteindre la profondeur du matériau. Ainsi, au fur et à mesure que la couche d'hafnie est "travaillée" par la phase vitreuse en convection, les pores s'élargissent et la protection vis-à-vis de l'oxydation s'amenuise. La pression partielle en molécules oxydantes en-deçà de la couche HfO_2 est donc plus élevée, et l'oxydation d' HfB_2 est alors permise, au détriment de l'oxydation active du SiC en profondeur.

L'analyse des cinétiques d'oxydations (Figure 4.3.10b) montre que la couche HfO_2 suit une croissance linéaire, avec un coefficient $K_t = 0,1 \mu m.s^{-1}$. Ainsi, la croissance est faible mais non négligeable. Une explication possible à ce comportement linéaire serait la présence de bulles en surface lors de l'oxydation. Ces bulles sont parfaitement observables au MEB. Or, vu que l'on a une structure HfO_2 colonnaire, la résistance à l'oxydation repose majoritairement sur la capacité de la phase vitreuse à ralentir la diffusion des molécules oxydantes. Si cette phase vitreuse surfacique est perturbée par des bulles, qui se forment et éclatent à la surface, alors celle-ci ne remplit plus son rôle, ou que trop partiellement.

1900°C

A 1900°C, les microstructures oxydées sont similaires à celles observées à 1800°C. Comme on le voit en Figure 4.3.11a, la taille de la couche HfO_2 est quasi-constante quelle que soit la durée

4.3. INFLUENCE DE LA DURÉE D'OXYDATION

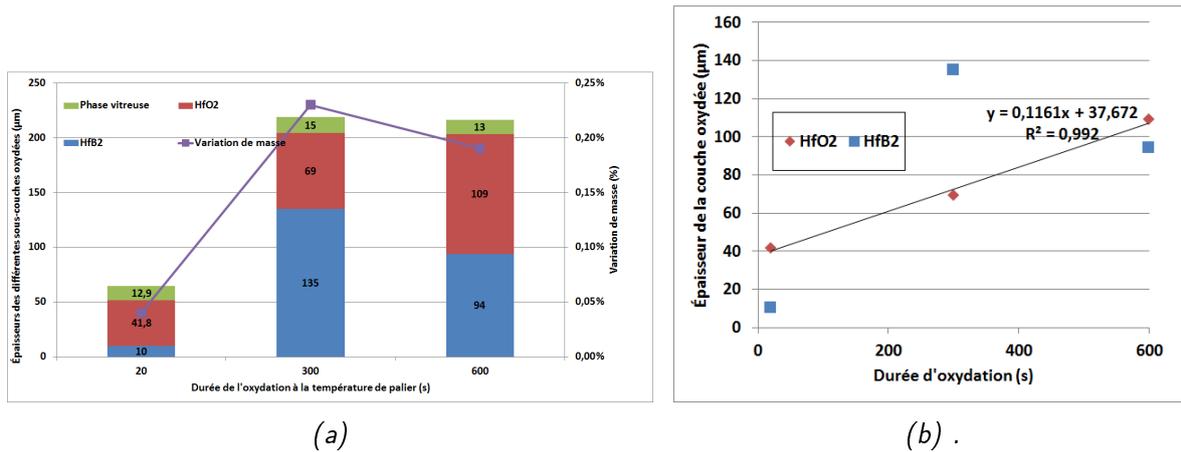


FIGURE 4.3.10 – (a)(b) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons HSY oxydés à 1 00° pendant 20, 300 et 600 s.

d'oxydation, de même que la taille de la phase vitreuse. Seule la couche HfB_2 appauvrie en SiC voit son épaisseur augmenter entre 300 et 600 s. Il y a donc formation d'une couche protectrice vis-à-vis de la diffusion des molécules oxydantes. La structure colonnaire infiltrée de phase vitreuse d' HfO_2 apporte également une résistance mécanique, et l'on n'observe dès lors aucun décollement, même partiel. L'évolution de la perte de masse est encore une fois corrélée à l'évolution de la couche HfB_2 appauvrie en SiC.

L'analyse des cinétiques d'oxydation (Figure 4.3.11b) montre que la couche HfO_2 a un coefficient linéaire négatif. Néanmoins, on considère que son épaisseur est constante au cours du temps. La différence de comportement avec ce que l'on a observé à 1800°C est saisissante. Ici, la couche HfO_2 semble plus stable qu'à 1800°C, et l'on constate même que l'épaisseur de la couche HfO_2 est plus grande pour HSY-1800-600 que pour HSY-1900-600. Les analyses MEB surfaciques ont montré l'absence de bulles en surface pour les échantillons HSY-1900. Ceci laisse à penser que la phase vitreuse est plus stable à 1900°C qu'elle ne l'est à 1800°C.

Pour qu'une bulle se forme, il faut que suffisamment de gaz puisse s'accumuler afin de contrer la pression ambiante, qui se situe à 1 atm ici. Ces gaz sont issus de l'oxydation d' HfB_2 et de SiC, et peuvent donc être $\text{CO}(\text{g})$, $\text{SiO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{HBO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ etc... Mais les gaz ainsi formés peuvent ensuite participer à différents phénomènes : ils peuvent soit s'accumuler sous la phase vitreuse, soit être dissous en son sein, et diffuser jusqu'à la surface. L'intensité relative de ces deux phénomènes est donc différente à 1800 et 1900°C. A 1800°C, c'est l'accumulation de pression qui domine. Ceci peut avoir pour origine la viscosité moindre de la phase vitreuse, et donc sa plus faible capacité à dissoudre les gaz. En effet, la relation établie par Eyring [72], basée sur l'équation de Stokes-Einstein, met en relation le coefficient de diffusion de la molécule D avec la viscosité η de la phase silicatée fondue :

$$D = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \quad (4.12)$$

avec k_B la constante de Boltzmann et λ la distance moyenne de saut de la particule diffusante. Cette équation met en évidence que le coefficient de diffusion de la molécule est inversement proportionnelle à la viscosité. Or, d'après les données compilées par Doremus [73], qui a fait une critique des précédents travaux sur la viscosité de la silice, on peut calculer que la viscosité de la silice pure passe, entre 1800 et 1900°C, de 5,3 à 1,3 Mpoise, soit une division par 4, alors que la température n'augmente que de 5%. En plus, la porosité (emplie de phase vitreuse) au sein de l'échantillon HSY-1900-600 est d'environ 30%, soit 5% de plus que pour HSY-1800-600 : cela signifie que les voies d'accès pour les gaz sont plus importantes. En augmentant la température, on diminue donc la viscosité de la phase vitreuse : celle-ci peut ainsi atténuer les éventuelles surpressions internes, et

jouer correctement son rôle de barrière de diffusion.

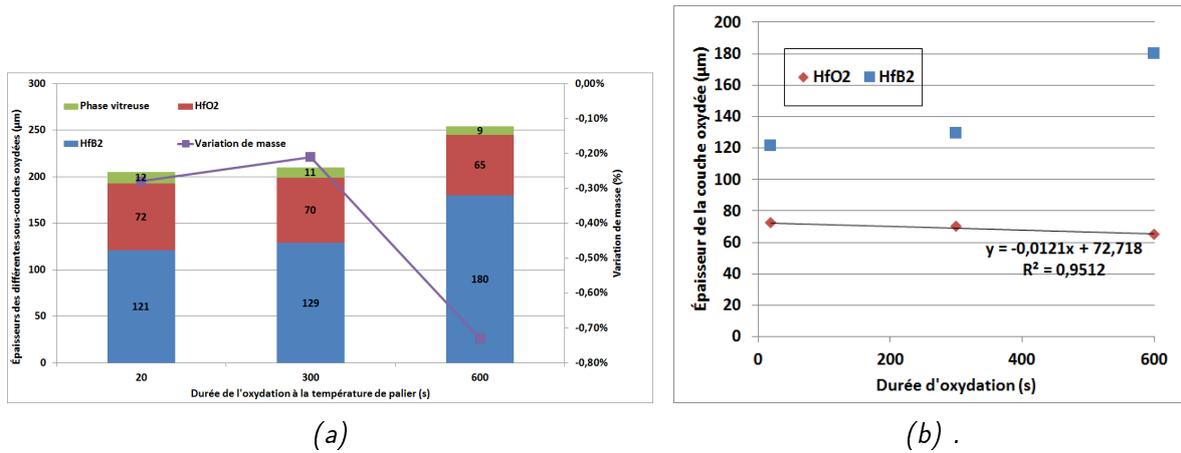


FIGURE 4.3.11 – (a)(b) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons HSY oxydés à 1900° pendant 20, 300 et 600 s.

2000°C

A 2000°C, la microstructure développée par HSY oxydé à 20 et 300 s est similaire : une couche HfO₂ colonnaire, infiltrée de phase vitreuse surplombant une couche HfB₂ appauvrie en SiC. Comme on le voit en Figure 4.3.12a, l'épaisseur de la couche HfO₂ et de la phase vitreuse augmentent un peu entre 20 et 300 s, signe d'une cinétique contrôlée par la diffusion, diffusion ralentie par la formation d'une barrière protectrice, à la fois chimiquement et mécaniquement. Encore une fois, cette protection est corroborée par l'augmentation beaucoup plus importante de la couche HfB₂ appauvrie en SiC, à mettre en parallèle avec la perte de masse importante. La stabilité de la phase vitreuse à cette température est imputable à la forte concentration de cristallites en son sein : on observe en effet, pour les échantillons HSY-2000-20 et 300 une phase vitreuse nappant de façon homogène la surface. L'oxydation active du SiC en profondeur permet une fois encore son réapprovisionnement en cours d'oxydation.

La transition entre 300 et 600 s est beaucoup plus brutale qu'entre 20 et 300 s, que ce soient en termes de cinétiques ou de microstructure. La microstructure d'HSY-2000-600 montre en effet une couche HfO₂ décollée, non colonnaire et au sein de laquelle la phase vitreuse est absente. Pour expliquer cette différence impressionnante de microstructure, il faut analyser comment se sont déroulés les essais BLOX. Si l'on regarde les températures de surface des différents échantillons, on constate que la régulation de température s'est bien déroulée pour HSY-2000-20 et 300. En revanche, pour HSY-2000-600, on observe un léger pic de température au moment où il atteint la température palier. Pendant une vingtaine de secondes, la température de surface est supérieure à 2000°C, avec une température maximale de 2070°C. Or, c'est précisément dans cet intervalle de temps que l'on observe, avec la caméra visant l'échantillon, la formation d'une zone chaude en surface, caractéristique d'un décollement de la couche (Figure 4.3.14a). Cette observation est confirmée avec l'analyse vidéo de l'échantillon HSY-2200-20, où ce décollement de couche est observé à 2080°C. Cela signifie que c'est à cette température que la phase vitreuse n'est plus stable, et celle-ci n'assure plus son rôle de stabilisateur mécanique. Une fois que la couche est décollée, on forme une couche isolante thermiquement, mais dont la porosité n'est plus emplie par de la phase vitreuse, diminuant de fait la protection vis-à-vis de l'oxydation. L'oxydation d'HfB₂ est alors favorisée, expliquant la croissance importante de cette couche. En outre, la croissance de cette couche se fait au détriment de la couche HfB₂ appauvrie en SiC, dont l'oxydation active ne permet plus d'assurer le réapprovisionnement de la phase vitreuse, et l'on n'observe en conséquence pas de phase vitreuse pour l'échantillon HSY-

4.3. INFLUENCE DE LA DURÉE D'OXYDATION

2000-600. Dans son essence et ses conséquences, cette transition brutale n'est pas sans rappeler la transition entre ZS-1900-20 et ZS-2000-20.

L'analyse des cinétiques d'oxydation (Figure 4.3.12b) corrobore ce que nous venons de décrire. Le régime auquel est soumis la couche HfO_2 serait plutôt de type exponentiel, ce qui correspond en général à une oxydation catastrophique. La "catastrophe" étant généralement une fissure, un décollement, un délaminage. Ici, la catastrophe en question serait la disparition de la phase vitreuse, entraînant via un cercle vicieux la formation d'une couche moins protectrice, privilégiant ainsi l'oxydation d' HfB_2 au détriment du SiC , empêchant la formation d'une phase vitreuse stable et ainsi de suite.

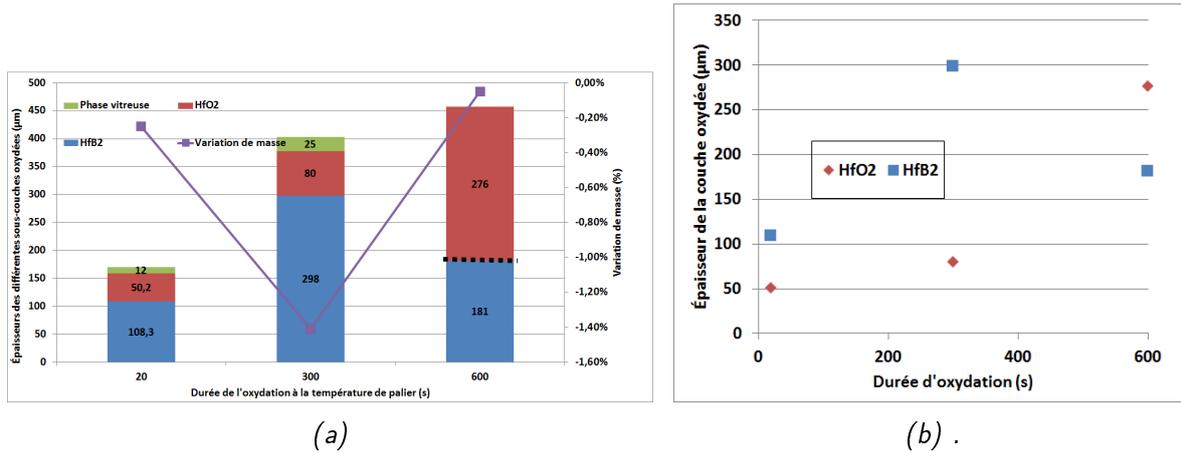


FIGURE 4.3.12 – (a)(b) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons HSY oxydés à 2000° pendant 20, 300 et 600 s.

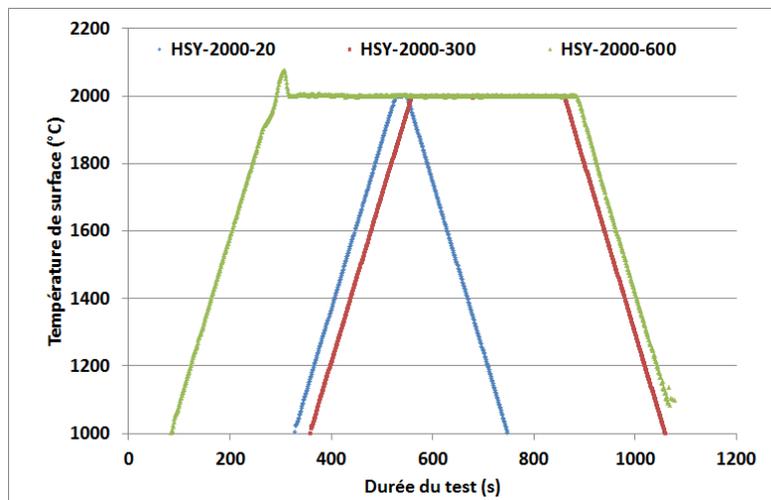


FIGURE 4.3.13 – Températures de surface en fonction du temps lors des tests LOX des échantillons HSY-2000-20 (bleu), 300 (rouge) et 600 (vert).

2200°C

A cette température, la phase vitreuse n'est plus stable en surface. En conséquence, on observe à 2200°C des microstructures différentes. Les échantillons HSY-2200-20 et 300 présentent tous les deux une couche HfO_2 très poreuse que l'on peut subdiviser en deux zones : une zone où la couche HfO_2 est scindée en deux, et une zone où la couche est intègre, mais parsemée de pores, dont certains sont très grands (de l'ordre de la centaine de microns). Cette couche constitue néanmoins

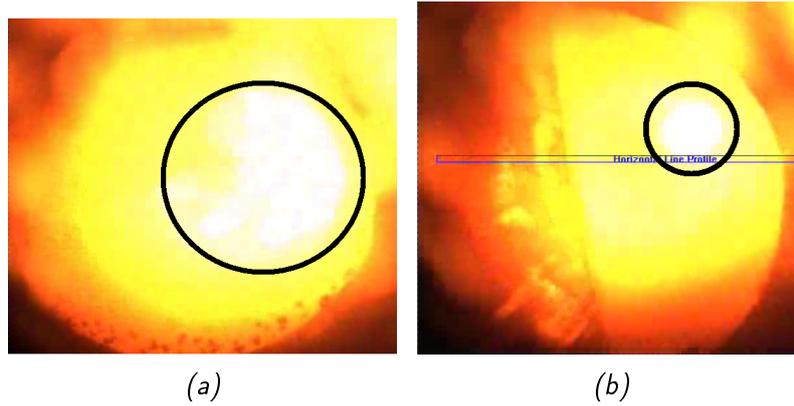


FIGURE 4.3.14 – (a) Image prise par la caméra lors du test LOX de l'échantillon HS-2000-600. La température surfacique est de $20\ 0^{\circ}$, et correspond à la température d'apparition de cette zone chaude (en blanc), caractéristique du décollement de la couche. (b) Image prise par la caméra lors du test LOX de l'échantillon HS-2200-20. La température surfacique est de $20\ 0^{\circ}$, et correspond à la température d'apparition de cette zone chaude (en blanc), caractéristique du décollement de la couche.

une barrière de diffusion, comme l'atteste la croissance modérée de la couche HfO_2 entre 20 et 300 s, et la croissance plus importante de la couche HfB_2 appauvrie en SiC. A cette température, on constate qu'à 20 et 300 s, il n'y a pas de décollement entre la couche HfO_2 et la couche sous-jacente. Ceci est dû à plusieurs facteurs. Comme on l'a vu précédemment, la couche HfB_2 appauvrie en SiC est infiltrée d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Elle forme une couche entière dans le cas d'HSY-2200-20, et elle parsème régulièrement la couche HfB_2 appauvrie en SiC dans le cas d'HSY-2200-300. La présence de cette phase permet d'atténuer les différences de CET entre la couche HfO_2 et HfB_2 , et donc d'atténuer les contraintes thermomécaniques responsables du décollement. Cette protection se dégrade avec le temps, et n'est plus observé pour HSY-2200-600, échantillon pour lequel on observe un décollement. En outre, la présence d'une phase qui remplit les pores sinon laissés vacants permet de contribuer à former une barrière de diffusion vis-à-vis des molécules oxydantes.

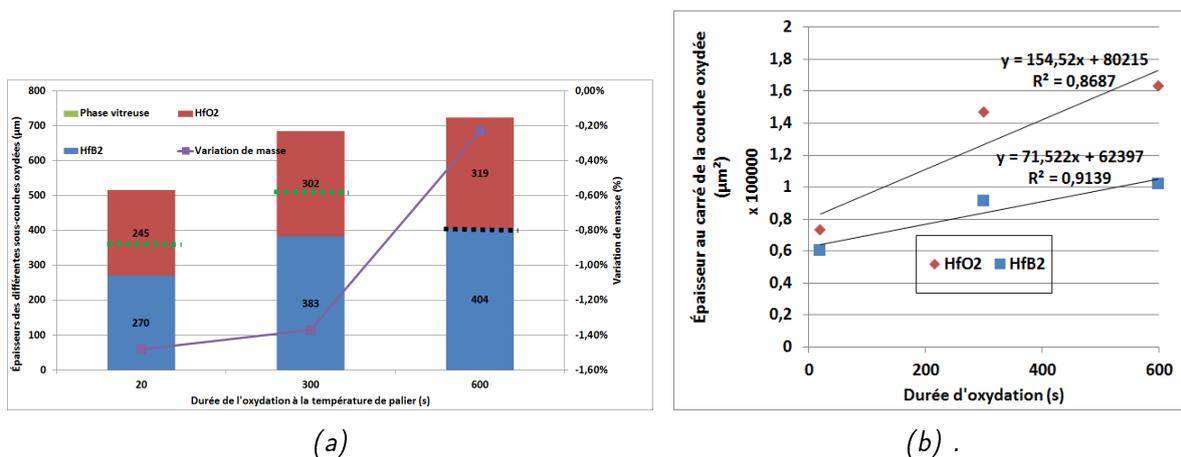


FIGURE 4.3.15 – (a) Épaisseurs des différentes sous-couches d'oxydes et la variation de masse des échantillons HSY oxydés à 2200° pendant 20, 300 et 600 s. (b) Épaisseurs au carré des couches oxydées en fonction de la durée d'oxydation.

Le décollement observé pour HSY-2200-600 peut avoir plusieurs origines : la différence de CET entre la couche HfO_2 et HfB_2 ou la forte pression des gaz. Une autre raison chimique peut également en être à l'origine. En Figure 4.3.16a, qui représente une micrographie MEB d'HSY-2200-300, on remarque qu'entre la couche HfO_2 et HfB_2 , il existe à certains endroits une interface constituée de phase vitreuse. Comme la phase vitreuse est instable à 2200°C , il est logique de la retrouver seulement

4.3. INFLUENCE DE LA DURÉE D'OXYDATION

en profondeur dans l'échantillon. Or on sait que cette phase vitreuse peut solubiliser HfO_2 . Au fur et à mesure de l'oxydation, cette phase vitreuse va former une interface de plus en plus étendue, jusqu'à provoquer le décollement de la couche HfO_2 , comme observé en Figure 4.3.16b, dans le cas d'HSY-2200-600. En effet, on observe de part et d'autres de la zone de décollement la présence de phase vitreuse, ainsi que de nombreuses structures liées à la recristallisation comme des dendrites. Ceci prouve donc que la phase vitreuse peut être responsable du décollement. Ainsi, comme la phase vitreuse n'est pas stable en surface, on la retrouve surtout en profondeur de la couche HfO_2 . C'est donc à cet endroit que la phase vitreuse va "consommer" le matériau, engendrant *in fine* le décollement de la couche. Ce mécanisme n'est pas sans rappeler celui de la formation des lamelles de zirconie à 2200°C.

L'analyse des caractéristiques des couches oxydées (Figure 4.3.15a) montre que l'épaisseur de la couche HfO_2 suit sans doute une cinétique parabolique : sa taille croît peu entre 20 et 300 s, et très peu entre 300 et 600 s. D'un point de vue mécanique en revanche, l'échantillon HSY-2200-600 présente des décollements à la fois entre HfO_2 et HfB_2 , mais également au sein de la couche HfO_2 . Ces échantillons présentent une porosité qui démontre la capacité importante de la phase vitreuse à solubiliser la matière environnante.

L'analyse des cinétiques (Figure 4.3.15b) montre que les deux couches suivent en effet une cinétique parabolique. Pour HfO_2 , son coefficient est $K_p = 154,5 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, avec $R^2 = 0,8687$. Pour HfB_2 appauvrie en SiC, son coefficient est $K_p = 71,5 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, avec $R^2 = 0,9139$. Les coefficients de détermination sont bas, mais restent bien supérieurs par rapport à une hypothèse de cinétique linéaire. Le fait qu' HfO_2 suive une cinétique parabolique est intéressant car, comme on l'a vu, la phase vitreuse a disparu de la surface. C'est donc bien la couche HfO_2 qui constitue une barrière de diffusion, dont l'efficacité est proportionnée à son épaisseur, et ce malgré la porosité dont il est rempli. Cela signifie que les pores ne sont pas *a priori* traversants, et qu'il y a certainement de la diffusion solide entre les grains d'hafnie qui comblent en partie la porosité.

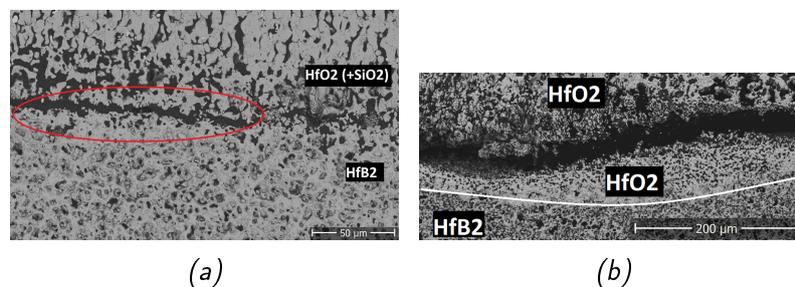


FIGURE 4.3.16 – (a) Micrographie ME de l'échantillon HSY-2200-300. On constate l'intercalation de la phase vitreuse entre la couche HfO_2 et HfB_2 . (b) Micrographie ME de l'échantillon HSY-2200-600.

4.3.4 Conclusion partielle

L'analyse des cinétiques pour chaque échantillon permet de se rendre compte des capacités du matériau à tenir sur la durée. Concernant les échantillons HS, des cinétiques linéaires pour les couches HfO_2 ont été observées à 1800°C, mais les coefficients sont très faibles et montrent surtout la constance de l'épaisseur de la couche. Aux températures supérieures, la cinétique est clairement parabolique, ce qui signifie que c'est l'épaisseur de la couche HfO_2 , plus que celle de la phase vitreuse, qui est responsable de la protection oxydante. Pour les échantillons HSY, un comportement particulier est observé : la cinétique de croissance de la couche HfO_2 est d'un coefficient beaucoup plus grand à 1800°C qu'à 1900°C. Nous avons interprété ceci comme une conséquence de la formation de bulles en surface d'HSY à 1800°C, ces bulles étant absentes ou moins présentes à 1900°C du fait de sa plus grande capacité à réguler la pression des gaz. A 2000°C, la cinétique est compliquée à établir car un évènement catastrophique survenu sur HSY-1900-600 (disparition soudaine de la

phase vitreuse) empêche son analyse. Cependant, on peut penser que, comme pour HS, la cinétique s'orienterait plutôt vers une tendance parabolique. Enfin, à 2200°C, comme pour HS, la cinétique semble parabolique, et la microstructure de la couche HfO_2 présente beaucoup moins de différences entre HS et HSY. Concernant les échantillons ZS, il nous manque certaines données pour mesurer correctement les cinétiques.

4.4 Influence de la nature du matériau

Dans les sections précédentes, nous avons analysé l'influence de la température et de la durée d'oxydation pour chaque matériau. Dans cette section, nous allons essayer de regrouper les différents résultats afin d'extraire l'influence spécifique de chaque matériau sur le comportement à l'oxydation.

4.4.1 Influence de la nature du matériau sur la phase vitreuse et son comportement

Le matériau peut influencer de diverses façons sur le comportement et la nature de la phase vitreuse. Celle-ci étant un verre borosilicate, elle est donc composée de $B_2O_3(l)$, qui provient de l'oxydation du diborure ZrB_2 ou HfB_2 , ainsi que de $SiO_2(l)$, qui provient de l'oxydation du SiC. Ainsi, selon que le diborure est oxydé de façon privilégiée ou non par rapport à l'oxydation du SiC, la composition de la phase vitreuse est plus ou moins riche en silice, et donc sa stabilité sera plus ou moins grande. On sait également que la phase vitreuse est capable de plus ou moins solubiliser la matière environnante (HfO_2 ou ZrO_2 notamment). La capacité de cette phase vitreuse à plus ou moins solubiliser aura donc une influence sur la microstructure de la couche oxydée, mais également sur sa stabilité, puisque l'on sait que la présence d'une phase solide, qu'elle soit introduite ou issue de recristallisation, au sein d'une phase vitreuse peut améliorer ses performances.

A partir de $1550^\circ C$, tous les matériaux oxydés pendant 20 s présentent des phases vitreuses surfaciques, ce qui coïncide avec l'oxydation du SiC. L'observation MEB de ces différentes phases vitreuses, présentée en Figure 4.4.1, permet déjà d'observer des différences. HS présente la couche vitreuse la plus fine, et présentant peu voire pas de cristallites en son sein. ZS présente la couche vitreuse la plus épaisse, et l'on observe des cristallites de ZrO_2 en son sein, ainsi que de la zircone secondaire au sommet de la couche ZrO_2 . Ces observations montrent que dès $1550^\circ C$, la phase vitreuse est capable de solubiliser ZrO_2 , celui-ci recristallisant ensuite par évaporation progressive de la phase vitreuse ou lors du refroidissement. La microstructure de la couche ZrO_2 semble impactée, puisqu'elle présente un aspect granuleux voire particulaire. HSY présente également de nombreux cristallites dans sa phase vitreuse. Pour une meilleure visibilité, la micrographie MEB en Figure 4.4.1b est centrée sur une protubérance vitreuse, dans laquelle les cristallites sont particulièrement observables. Les observations DRX ont montré que dès $1550^\circ C$, les échantillons HSY oxydés présentaient en surface de l'hafnie sous forme fluorite. Lorsque l'hafnie est pure, cette phase se forme à très haute température (vers $2500^\circ C$). Comme nous sommes en-deçà de cette température, l'explication la plus probable est que les cristallites sont de l'hafnie stabilisée par de l'yttrine. Les pointés EDS sur les cristallites indiquent systématiquement la présence d'yttrine. On sait également que lorsque l'on observe la microstructure des échantillons HSY après frittage, on observe au niveau des particules de SiC la formation d'une phase $Y_2Si_2O_7$. Cette phase est *a priori* soluble dans la phase vitreuse borosilicate. L'yttrine est ainsi transportée vers la surface où, au contact d' HfO_2 , la recristallisation se fera sous la forme d'hafnie de type fluorite. La présence d'yttrine au sein du matériau initial permet donc d'influer directement sur la composition finale de la phase vitreuse.

Lorsque la température d'oxydation augmente jusqu'à $1800^\circ C$, les tendances observées précédemment sont conservées. La phase vitreuse développée par HSY est constellée de cristallites (Figure 4.4.2b), contrairement à celle développée par HS (Figure 4.4.2a). La phase vitreuse développée par ZS présente également des cristallites, dont on voit sur la Figure 4.4.2c qu'ils arborent des motifs caractéristiques d'une phase vitreuse mouvante en surface. Les îlots d'hafnie que l'on observe à la surface d'HS ne correspondent pas à des cristallites, mais à des parties émergentes de la couche HfO_2 .

Lorsque l'on a une phase vitreuse stable, animée de mouvements de convection vers la surface et capable de solubiliser partiellement la matière environnante, on observe des microstructures colonnaires pour la couche ZrO_2 ou HfO_2 , ce que l'on observe pour les échantillons ZS et HSY. Si

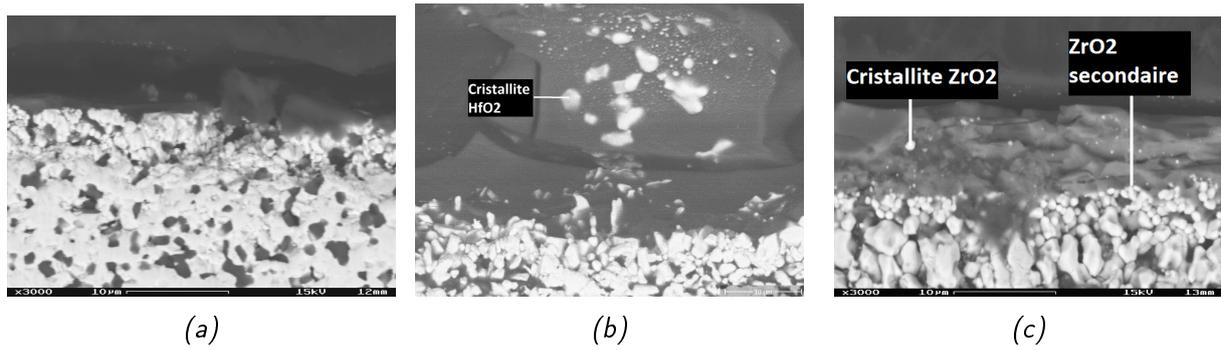


FIGURE 4.4.1 – Micrographies ME d'une coupe transversale d'un échantillon (a) HS-1550-20, (b) HSY-1550-20 et (c) ZS-1550-20

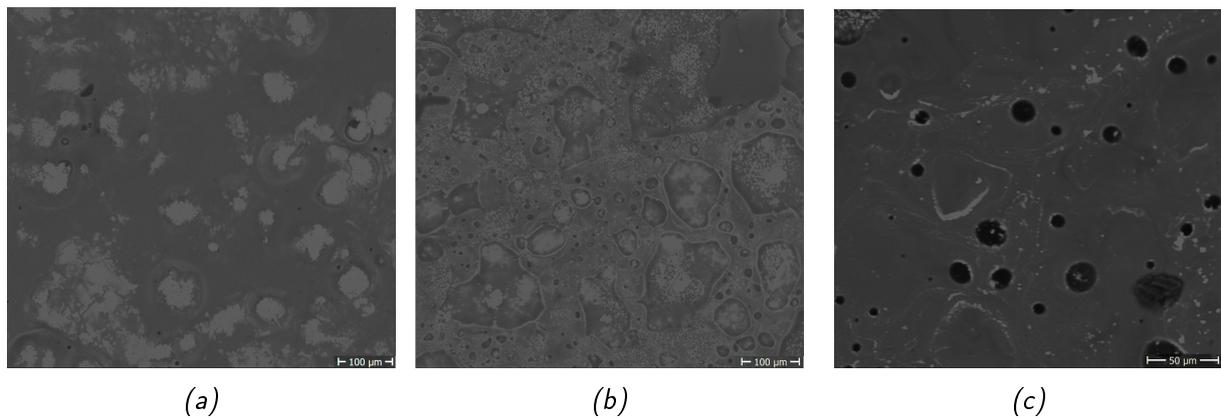


FIGURE 4.4.2 – Micrographies ME de la surface d'un échantillon (a) HS-1 00-20, (b) HSY-1 00-20 et (c) ZS-1 00-20

au contraire la phase vitreuse ne solubilise que trop peu la couche environnante, alors la couche HfO_2 est plus dense et homogène, ce que l'on observe pour HS. Afin d'expliquer la différence de comportement, il faut s'appesantir sur le rôle que peut jouer Y_2O_3 lors de l'oxydation et lors du frittage. Il a été montré ([74]) que lorsque Y_2O_3 était ajouté en tant qu'additif de frittage de matériaux Si_3N_4 , il se formait $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ de façon intergranulaire. Ce composé a été observé au sein d'échantillons HSY après frittage, et a une température de fusion de 1775°C , tandis que celle de SiO_2 est de 1710°C . Au cours de l'oxydation, la formation de SiO_2 par réaction avec le SiC permet d'atteindre une composition eutectique, dont le point de fusion est à 1645°C (Figure 4.4.3). L'abaissement ainsi provoqué du point de fusion de la phase vitreuse permet de former une phase vitreuse plus fluide, et plus à même de subir la convection verticale, expliquant ainsi les microstructures colonnaires observées dès 1800°C , celles-ci étant absentes des échantillons HS oxydés. Aux plus hautes températures, Tian *et al.* [75] ont montré que des petites additions d' Y_2O_3 dans un verre borosilicaté diminuaient sa viscosité. De même, Shimizu *et al.* [76] ont mis en évidence que l'addition d' Y_2O_3 au sein de verres MgO-SiO₂ diminuaient la viscosité, suggérant que l'oxyde de terre rare agirait comme un modificateur de réseau. L'influence de la concentration en Y_2O_3 sur la viscosité du verre à 1600°C est illustré en Figure 4.4.4. Ceci explique donc entre autres la rémanence de cette structure colonnaire aux hautes températures, ceci étant interprété comme un effet de la baisse de viscosité de la phase vitreuse.

La microstructure colonnaire de la couche ZrO_2 observée pour les échantillons oxydés ZS s'explique également par une viscosité moindre de la phase vitreuse, mais qui est cette fois due à l'enrichissement relatif en B_2O_3 de la phase vitreuse. On a vu en effet que les échantillons ZS avaient tendance à présenter des fronts d'oxydation, où ZrB_2 et SiC sont oxydés en même temps, contrairement à HSY et HS qui présentent des couches HfB_2 appauvries en SiC très épaisses. Les

4.4. INFLUENCE DE LA NATURE DU MATÉRIAU

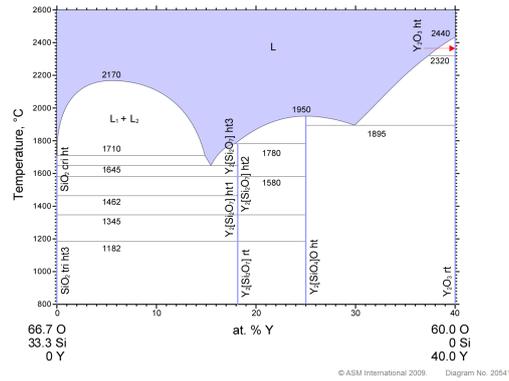


FIGURE 4.4.3 – Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. [7]

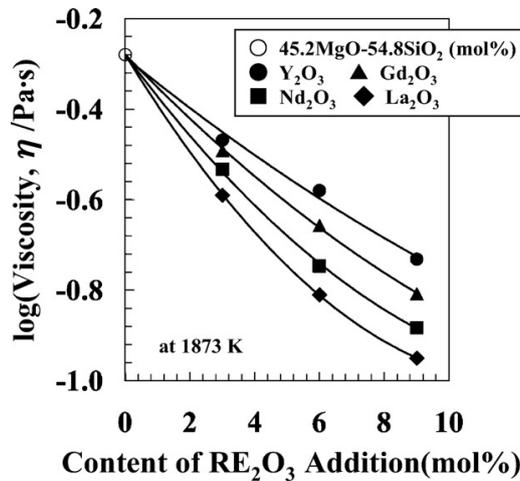


FIGURE 4.4.4 – Viscosité (en log) du verre en fonctions de la concentration de plusieurs oxydes de terres rares. [6]

phases vitreuses formées par ZS sont donc en comparaison moins riches en SiO_2 , donc plus riches en B_2O_3 , et par conséquent moins visqueuses et plus sujettes à convection.

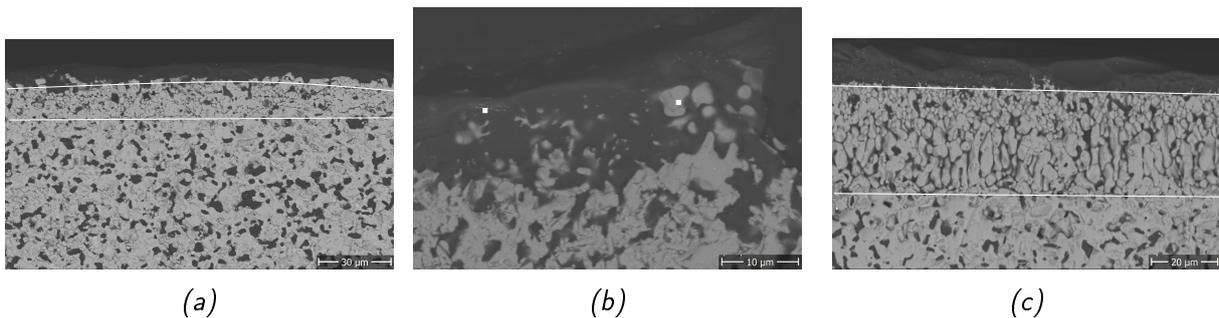


FIGURE 4.4.5 – Micrographies ME en coupe transversale de la couche la plus externe d'un échantillon (a) HS-1 00-20, (b) HSY-1 00-20 et (c) ZS-1 00-20

A 1900°C , HS présente des décollements partiels de la couche externe HfO_2 quelque soit la durée d'oxydation, tandis qu'HSY ne présente aucun défaut mécanique de cette nature. Les analyses MEB surfaciques montrent qu'HS présente de nombreux îlots où HfO_2 est à nu, tandis qu'HSY montre une nappe homogène, toujours constellée de cristallites. Ces décollements partiels que l'on observe pour HS sont inhérents à sa microstructure, et donc aux propriétés de la phase vitreuse formée. Ayant tendance à former des couches HfO_2 denses et homogènes, celles-ci sont peu capables d'atténuer les éventuelles surpressions dues à l'arrivée de produits volatils d'oxydation. Cette contrainte est

donc probablement à l'origine des décollements partiels. Une fois ces décollements produits, on observe la formation de structures convectives, au sein desquelles la phase vitreuse peut aller vers la surface, et où les molécules oxydantes peuvent accéder au matériau. Ceci est prouvé par le fait qu'immédiatement en-dessous de ces structures convectives, on observe une couche HfO_2 plus épaisse par rapport aux zones plates, où la couche HfO_2 est restée adhérente, ce qui signifie bien que l'on a un accès privilégié des molécules oxydantes pour accéder au matériau. Ces structures convectives sont ponctuelles, et la libération de la phase vitreuse vers la surface se fait donc de façon hétérogène. Or celle-ci se comporte comme un fluide visqueux, et le nappage de la couche n'a donc pas forcément le temps de se faire. Ceci est corroboré par le fait qu'au-dessus des structures convectives, la phase vitreuse est plus épaisse. En outre, il est important de considérer la capacité de mouillage de la phase vitreuse comme fonction de la viscosité, et donc de la composition de la phase vitreuse. En effet, à 1800 et 1900°C, les matériaux HS oxydés présentent une couche HfB_2 appauvrie en SiC très importante, et la taille de la couche HfO_2 ne varie quasiment pas au cours du temps. Cela indique donc que la phase vitreuse est très fortement enrichie en silice, au détriment de B_2O_3 qui lui ne peut provenir que de l'oxydation d' HfB_2 . Or, la concentration relative en B_2O_3 a une influence importante sur la viscosité de la phase vitreuse. Afin d'estimer des ordres de grandeur, nous pouvons comparer les viscosités, calculées par Karlsdottir *et al.* [44], des phases borosilicatées ayant solubilisées ZrO_2 à 1550°C avec la viscosité de la silice à cette même température, calculées à partir des données compilées par Doremus [73]. La présence de ZrO_2 dans l'estimation de la viscosité est dommageable, mais permet tout de même de comparer les ordres de grandeur. Le Tableau 4.4.1 permet d'apprécier le rôle de la proportion $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sur la viscosité de la phase vitreuse. Bien qu'il soit difficile d'être péremptoire sur les conclusions du fait de la présence parasite de ZrO_2 , cela permet de démontrer que la viscosité augmente au fur et à mesure que le ratio $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ diminue.

Composition du borosilicate : ZrO_2 , SiO_2 , B_2O_3 (mol%)	Viscosité estimée (Poise)
11, 18, 71	$6,3 \times 10^3$ [44]
8, 25, 67	$5,0 \times 10^4$ [44]
6, 37, 57	$3,9 \times 10^5$ [44]
0, 100, 0	$1,82 \times 10^8$ (à partir de [73])

Tableau 4.4.1 – Viscosité des phases borosilicatées à 1550° en fonction la concentration en B_2O_3 , SiO_2 , et ZrO_2 . La dernière ligne présente la viscosité de la silice pure amorphe.

Ainsi, la viscosité élevée de la phase vitreuse formée lors de l'oxydation d'HS, du fait de son enrichissement en SiO_2 , permet d'expliquer la microstructure de surface. En effet, une viscosité élevée s'accompagne d'une capacité plus faible de mouillage. La présence de larges plaques d'hafnie observées en surface des échantillons HS-1900-300 et 600 (Figure 4.4.6a), ainsi qu'en surface des échantillons HS-2000 (par exemple Figure 3.3.5), s'explique donc par la formation d'une phase vitreuse riche en silice dont la capacité de mouillage est insuffisante pour pouvoir napper l'échantillon et former une couche homogène en surface. Cette faible capacité de mouillage est illustrée sur la coupe transversale de l'échantillon HS-2000-300 (Figure 4.4.6b), sur laquelle la phase vitreuse s'arrête de façon nette à l'endroit où la couche HfO_2 devient absente.

Or, pour les échantillons HSY, la présence d'une structure HfO_2 colonnaire facilite grandement la convection verticale de la phase vitreuse, et la répartition à la surface est de fait de manière beaucoup plus homogène. En outre, on a vu que la structure colonnaire permettait une plus grande stabilité mécanique du fait de l'atténuation des surpressions, et la microstructure développée par HSY reste colonnaire et recouverte d'une phase vitreuse de 20 à 600 s d'oxydation.

A 2000°C, de nouvelles différences apparaissent, notamment concernant ZS. Comme on le voit en Figure 4.4.7, la surface des matériaux HS et HSY oxydés sont similaires à ce que l'on a observé

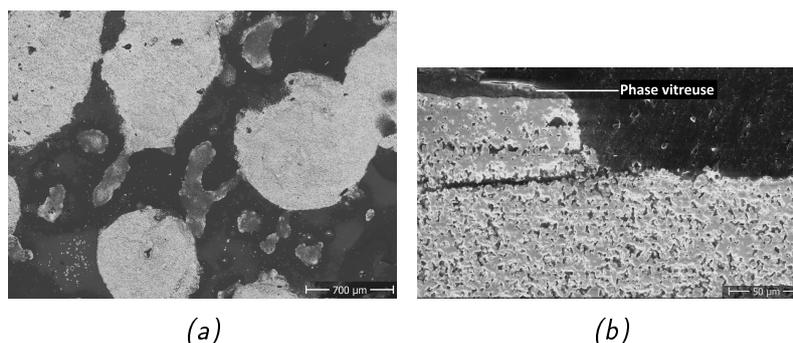


FIGURE 4.4.6 – (a) Micrographie ME de la surface d'HS-1900-300. On distingue les grandes plaques blanches d'hafnie. (b) Micrographie ME de la coupe transversale d'HS-2000-300, sur laquelle on voit la frontière nette où s'arrête la phase vitreuse

précédemment : quelques îlots d'hafnie dans une nappe de phase vitreuse pour le premier, et une couche recouvrante mais constellée de cristallites pour le second. Si l'on regarde la surface de ZS après oxydation à 2000°C pendant 20 s, on constate que la phase vitreuse a quasiment disparu. Ne subsistent ici et là que quelques îlots de phase vitreuse, surplombant une couche très majoritairement constituée de ZrO_2 .

Ainsi, pour les matériaux à base d' HfB_2 , il semble que la phase vitreuse soit plus stable que pour les matériaux à base de ZrB_2 à cette température. Le facteur que nous privilégions pour expliquer ceci est la différence de composition des phases vitreuses générées par ces matériaux sous oxydation. On a vu qu'à cette température, le matériau ZS formait une couche ZrO_2 très grande (163 μm alors que les couches HfO_2 formées par HS et HSY sont de 29 et 72 μm respectivement) et ne formait pas de couche ZrB_2 appauvrie en SiC (alors qu'HS et HSY en forme chacun une, de 140 et 108 μm respectivement). ZS forme donc une phase vitreuse qui est plus riche en B_2O_3 qu'HS et HSY. Or on sait qu'un verre borosilicate est d'autant moins stable qu'il est riche en B_2O_3 , ce composé étant fortement volatil, surtout à très haute température. La phase vitreuse générée par ZS est donc moins stable à 2000°C, s'évapore plus vite qu'elle n'est renouvelée, et cela explique que la surface de ce matériau oxydé soit quasiment dépourvue de phase vitreuse, tandis qu'elle est bien présente dans les matériaux HS et HSY oxydés.

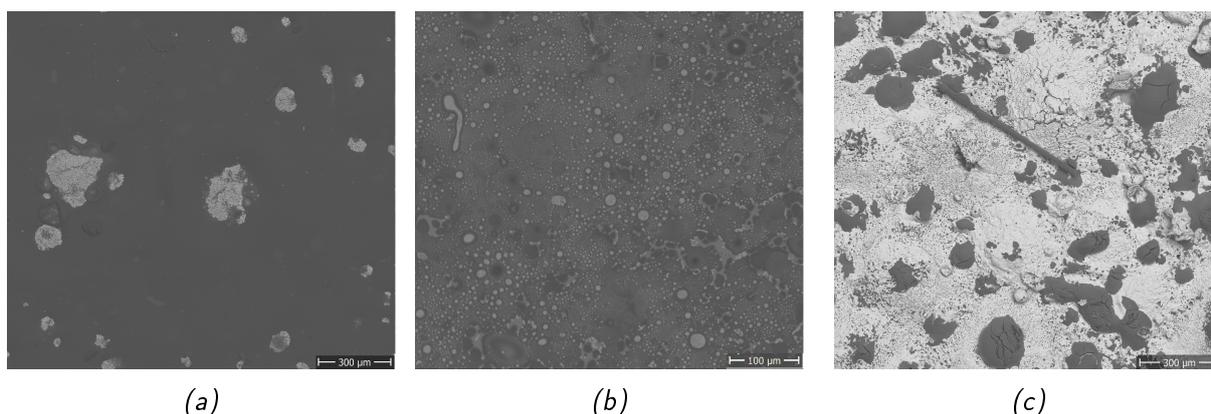


FIGURE 4.4. – Micrographies ME de la surface d'un échantillon (a) HS-2000-20, (b) HSY-2000-20 et (c) ZS-2000-20

Des différences subsistent également entre les stabilités des phases vitreuses générées par HS et HSY. La surface d'un échantillon HS oxydé à 2000°C pendant 300 s (Figure 4.4.8a et 4.4.8b) montre que celui-ci n'est pas entièrement recouvert de phase vitreuse, contrairement à l'échantillon HSY-2000-300. Au contraire, de larges îles d'hafnie, et parfois même d' HfB_2 , sont présentes en surface. Si l'on compare la densité de cristallites au sein de la phase vitreuse des échantillons HS-2000-300 et

HSY-2000-300 (Figure 4.4.8b et 4.4.8c), on constate que l'échantillon HSY présente une quantité très importante de particules au sein de sa phase vitreuse, ainsi que des phases $Y_2Si_2O_7$ non miscibles avec la phase borosilicate. Or la présence d'une phase tierce au sein d'un corps vitreux permet d'en augmenter la stabilité à haute température [78]. Il faut ainsi bien distinguer qu' Y_2O_3 agit de deux manières différentes sur la phase vitreuse. Lors de sa remontée vers la surface, celui-ci est solubilisé au sein de la phase vitreuse, notamment à cause de la présence de B_2O_3 , et contribue à en diminuer la viscosité. Une fois en surface, la volatilisation préférentielle de B_2O_3 , puis de SiO_2 , va faire atteindre à Y_2O_3 son degré de saturation. Il va ainsi cristalliser, sous forme d' $Y_2Si_2O_7$ ou bien coprécipiter avec HfO_2 pour former de l'hafnie fluorite. A ce moment là, il contribue à augmenter la viscosité de la phase vitreuse en formant des phases tierces non miscibles. Si l'on couple cette observation avec le fait qu'HSY-2000-300 présente une couche HfO_2 colonnaire non décollée, permettant de distribuer de façon homogène la phase vitreuse en surface, on explique alors pourquoi HSY présente une couche plus stable et plus homogène en surface. Au contraire, HS présente des décollements, voire parfois des arrachages de la couche HfO_2 , ce qui est sans doute imputable à la microstructure plus dense et homogène de sa couche HfO_2 , régulant beaucoup moins bien les surpressions.

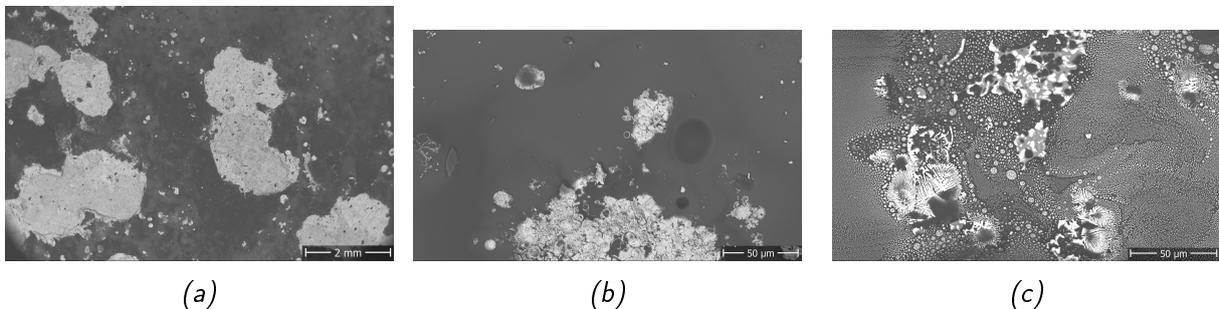


FIGURE 4.4. – Micrographies ME de la surface d'un échantillon (a) et (b) HS-2000-300 ainsi que (c) HSY-2000-300

A $2200^{\circ}C$ et plus, on n'observe plus de phase vitreuse en surface, quel que soit le type d'échantillon. En revanche, la phase vitreuse est toujours présente dans la profondeur de la couche HfO_2 ou ZrO_2 . Systématiquement, ces phases vitreuses résiduelles contiennent des cristallites, signe qu'à cette température, elle solubilise une partie du matériau environnant. Ceci est d'autant plus corroboré par la microstructure de ces couches, qui présentent des porosités attestant clairement du passage d'un liquide en son sein (Sauf pour HS-2400-20). A ces très hautes températures, il y a clairement compétition entre d'une part la diffusion solide au sein des grains de MeO_2 , et d'autre part la dissolution du matériau oxydé par le passage de la phase vitreuse. C'est pour cela que l'on observe des couches MeO_2 très poreuses, mais présentant également des zones constituées de macro-grains.

4.4.2 Résistance du matériau à l'oxydation en fonction de sa nature

On a donc vu que selon les températures, les matériaux exhibaient des phases vitreuses et des microstructures différentes. Nous allons tenter maintenant d'évaluer la résistance à l'oxydation selon le matériau utilisé, et les divers critères permettant de la mesurer.

Jusqu'à $1900^{\circ}C$, tous les matériaux sont globalement résistants à l'oxydation. Les épaisseurs des couches MeO_2 formées sont globalement paraboliques, signe qu'une barrière de diffusion se forme au fil du temps. Bien qu'existantes pour chaque échantillon, ces barrières de diffusion prennent de multiples formes : on a vu qu'HSY développait des couches HfO_2 colonnaires emplies de phase vitreuse : cette structure apporte certes des bénéfices mécaniques, mais le passage des molécules par la phase vitreuse (plutôt que par diffusion au sein de l'hafnie) étant largement favorisé, les couches HfO_2 développées par HSY sont largement plus épaisses que celles développées par HS. En effet, les échantillons HS forment des couches HfO_2 certes plus fines, mais beaucoup plus denses

et n'étant pas traversées par des pores, et constituent donc une barrière d'oxydation plus efficace. Les matériaux HSY et HS présentent également des différences avec les matériaux ZS du point de vue de l'importance relative des différentes sous-couches d'oxyde : alors que les premiers ont des couches HfB₂ appauvries en SiC constituant quasiment tout le temps (sauf à 1800°C, 20 s d'oxydation) plus de la moitié de la couche d'oxyde (entre 70 et 80% pour HS, et 60 et 70% pour HSY), cette proportion est beaucoup plus faible pour ZS (entre 10 et 35%). Cette observation s'étend également aux plus hautes températures. Cette différence peut venir de deux facteurs : soit ZS, sous oxydation, forme une couche moins protectrice, et la pression partielle en molécules oxydantes est alors suffisamment élevée sous la couche ZrO₂ pour oxyder ZrB₂ et le SiC. Soit, et c'est l'hypothèse que nous privilégions, ZrB₂ s'oxyde plus facilement qu'HfB₂ aux faibles pressions partielles en molécules oxydantes. Seong *et al.* [47] ont ainsi montré que même lorsque la pression partielle en oxygène était de 10⁻⁸ Pa, des échantillons ZrB₂-SiC oxydés à 1500°C jusqu'à 10 h ne formaient pas de couches ZrB₂ appauvrie en SiC. C'est ce qui expliquerait qu'aux faibles durées d'oxydation, les échantillons ZS développent systématiquement (s'ils en développent) des couches ZrB₂ appauvries en SiC beaucoup plus fines que celles développées pas les échantillons HS-HSY, et qu'elles ne se développent qu'aux grandes durées d'oxydation, *i.e.* une fois que la couche est suffisamment protectrice.

Le matériau présentant la meilleure résistance mécanique jusqu'à 1900°C est HSY. Quelle que soit la durée d'oxydation, aucun décollement total ou partiel n'est observé. HS présente des décollements partiels à 1900°C, mais présente des couches HfO₂ très fines, signe de sa résistance à l'oxydation. ZS présente des décollements importants à 1900°C à partir de 300 s d'oxydation. Une explication quand au décollement prématuré et total de la couche d'oxyde réside dans les propriétés thermomécaniques des diborures et de leur oxyde. Le coefficient d'expansion thermique de ZrB₂ est de 5,9.10⁻⁶ K⁻¹, et celui de ZrO₂(monoclinique) est de 8,8.10⁻⁶ K⁻¹, ce qui fait une différence de 2,9.10⁻⁶ K⁻¹. La différence de CET entre HfB₂ et HfO₂ est de 1,2.10⁻⁶ K⁻¹. Or les contraintes thermiques entre deux couches ainsi empilées sont directement proportionnelles à la différence de CET entre les deux constituants. Elles sont également proportionnelles au module d'Young de la couche fine supérieure, ainsi qu'à l'écart de température entre les deux couches. Or le module d'Young de ZrO₂ est supérieur à celui d'HfO₂(Tableau 1.2.1). L'équation décrivant la contrainte thermique d'une couche fine sur un substrat, dans le cas hypothétique d'un substrat infiniment long, peut s'écrire :

$$\sigma_T = \frac{E}{1 - \nu} \Delta\alpha \Delta T \quad (4.13)$$

avec E le module d'Young de la couche supérieure, ν son coefficient de Poisson, $\Delta\alpha$ la différence de CET entre la couche supérieure et le substrat, et ΔT la différence de température. En faisant le calcul, et en considérant que ZrO₂ et HfO₂ ont un coefficient de Poisson de 0,3, on trouve ainsi que la contrainte thermique est dix fois plus importante dans le cas de ZrO₂ que pour HfO₂. En résumé, les conditions sont réunies pour que les contraintes thermiques éprouvées par la couche ZrO₂ soient supérieures à celles éprouvées par HfO₂. En conséquence, les décollements sont observés pour les échantillons ZS à plus basse température, dès 1900°C.

A 2000°C, HS et HSY ont un comportement globalement similaire à celui observé à 1900°C. Pour HS, on rappelle qu'à certains endroits, des morceaux de couche HfO₂ sont arrachés de l'échantillon, ce qui fait qu'on observe en surface des zones composées d'HfB₂, ce qui ne s'explique que par un décollement de la couche HfO₂. La couche HfO₂ a néanmoins une épaisseur beaucoup plus faible que celle, colonnaire, formée par HSY. Ceci illustre les avantages et inconvénients propres à chaque type de microstructure : pour HS, l'hafnie forme une couche dense et homogène, moins à même de permettre l'évacuation des produits volatils d'oxydation, et donc plus susceptible de se décoller sous l'effet de surpressions sous-jacentes, néanmoins cela constitue une barrière plus efficace vis-à-vis de la diffusion des molécules oxydantes. Au contraire, pour HSY, la microstructure est colonnaire et

emplies de phase vitreuse : cela permet de bien mieux réguler la circulation des gaz au sein de la porosité traversante et donc d'apporter une capacité d'encaissement des surpressions supérieure. Le "prix" à payer étant que cette microstructure est constituée de multiples points d'accès privilégiés (les pores remplis) qu'emprunteront les molécules oxydantes. On a vu précédemment que cette microstructure avait pour origine le fait que la phase vitreuse soit moins visqueuse, du fait de la présence d' Y_2O_3 dissout en son sein. Quant à ZS, on a vu précédemment que la phase vitreuse qu'il formait était beaucoup moins stable, du fait de sa pauvreté relative en silice, et l'aspect colonnaire de sa microstructure a disparu entre 1900 et 2000°C. Aux faibles durées d'oxydation, ZS présente une couche ZrO_2 beaucoup plus épaisse que celles d' HfO_2 développées par HS et HSY. Ceci s'explique par le fait que la phase vitreuse ne joue plus son rôle de barrière protectrice en bouchant les porosités, ou trop partiellement. Cela s'explique également par le fait qu'à ces températures, la diffusion des molécules oxydantes au sein de la zircone ne peut pas être négligée, et qu'elle est bien supérieure à la diffusion dans l'hafnie [79]. Smith *et al.* [80] ont ainsi calculé qu'entre 1100 et 2050°C, la diffusivité de l'oxygène à travers la zircone était de $185 \exp(-57600/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$, alors qu'à travers l'hafnie celle-ci est de $22 \exp(-57700/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$. Dans leur modélisation de l'oxydation sous air d'un matériau ZS, Parthasarathy *et al.* [79] ont ainsi estimé qu'à 2000°C, la diffusion de l'oxygène se faisait à 30% par diffusion via la zircone, tandis que dans le cas des matériaux HS, la diffusion via l'hafnie était négligeable. Ainsi, même si la croissance granulaire de la zircone permet de combler certaines porosités, la diffusion via la zircone est également à prendre en compte.

A 2200°C et au-delà, on a vu qu'un élément primordial à prendre en considération était que la phase vitreuse n'est plus stable. Les couches HfO_2 développées par HS et HSY ont de nombreux points communs : elles possèdent une porosité dont la taille des pores est très hétérogène et pouvant atteindre la centaine de microns de largeur, et les joints de grains sont quasi inexistantes. Les cinétiques observées sont paraboliques, ce qui signifie que la couche formée conserve un aspect protecteur : cela peut être dû à la phase vitreuse résiduelle en fond de couche HfO_2 qui bouche les pores, ainsi qu'au fait, comme on vient de le voir, que la diffusion des molécules oxydantes est suffisamment faible dans l'hafnie pour qu'une couche qui en est quasiment uniquement constituée soit une barrière à la diffusion. En revanche, si la taille de la couche ZrO_2 formée par ZS-2200-20 a une épaisseur comparable à la couche HfO_2 formée par HSY-2200-20, son épaisseur croît drastiquement lorsque la durée passe à 300 s. Or la microstructure de la couche ZrO_2 de ZS-2200-300 est très poreuse, avec une orientation globalement verticale, et il semble que les pores soient plus traversants. Cela ne constitue donc pas une barrière à la diffusion, surtout si l'on prend en compte le fait qu'en plus, la diffusion au sein de la zircone est favorisée par rapport à celle dans l'hafnie. D'un point de vue mécanique on observe des décollements de la totalité de la couche pour tous les échantillons oxydés à plus de 2200°C, sauf HS-2200-300 et ZS-2200-300. Pour HS-2200-300, on n'observe pas de décollement, mais on observe en revanche des fissures traversant la couche HfB_2 appauvrie en SiC : la relaxation des contraintes s'est faite différemment pour ce matériau. Pour ZS-2200-300, sa microstructure permettant l'évacuation des gaz, au prix d'une résistance quasiment nulle vis-à-vis de la diffusion des molécules oxydantes, explique cette surprenante stabilité mécanique. Concernant les autres échantillons qui présentent des décollements, plusieurs mécanismes peuvent être à l'oeuvre. Pour les échantillons HS, nous pensons qu'il s'agit d'une trop grande différence de CET entre la couche d'hafnie et la couche HfB_2 appauvrie en SiC. Cet effet est accru par les modifications cristallographiques en cours de test. En effet, l'hafnie présente une transition monoclinique \rightarrow tétragonale entre 1500 et 1600°C (lors de la montée en température, [81]). Cette transition s'accompagne d'une contraction volumique d'environ 3%. Une expansion volumique du même ordre de grandeur est observée lors du refroidissement, lors du passage tétragonale \rightarrow monoclinique. Ces variations sont la cause de contraintes au sein de l'échantillon, et peuvent amener aux décollements observés. Cette hypothèse est d'ailleurs corroborée par le fait que la frontière entre la couche HfO_2 et la couche HfB_2 appauvrie en SiC est très nette. Le décollement observé pour les matériaux ZS a sans doute

une cause similaire.

En revanche, il est possible que le décollement observé pour l'échantillon HSY-2200-600 ait une cause différente. L'analyse DRX de surface a en effet montré que la phase cubique de l'hafnie était stabilisée en surface, et donc l'effet de contraction/dilatation est moindre. L'aspect de la couche HfO_2 décollée est également différent, il est beaucoup plus sinueux. En outre, en-dessous de la couche HfO_2 décollée existe une fine couche d' HfO_2 , signe que le décollement a dû se faire durant l'oxydation. Lorsque l'on analyse la frontière entre la couche décollée et la couche sous-jacente, on observe la présence de phase vitreuse contenant de nombreux cristallites. L'hypothèse que nous formulons pour expliquer ce décollement serait donc que la phase vitreuse ait "consommé" horizontalement la couche, formant ensuite une couche décollée, de la même manière que les lamelles de zircon ou d'hafnie pouvaient se former.

4.5 Influence de la concentration initiale en yttrine sur le comportement à l'oxydation

Dans le cadre de cette thèse, certains matériaux plus exotiques ont été testés. En particulier, nous avons testé le matériau HSY20, qui contient 20 vol% d'yttrine et 60 vol% d'HfB₂. Ce matériau a été testé à plusieurs températures et durées d'oxydation.

Dans les conditions testées, le passage de 3 vol% d'Y₂O₃ à 20 vol% a une influence considérable sur la microstructure finale du matériau après oxydation.

Cette modification a également un impact sur la microstructure du matériau avant oxydation. Comme on le remarque en Figure 4.5.1, on observe la présence après frittage d'une phase Y₂Si₂O₇ due à la réaction entre Y₂O₃ et SiC. Klein *et al.* [82] avaient par exemple observé la formation d'une phase secondaire Y₂Hf₂O₇ après le frittage d'un matériau Si₃N₄-HfB₂. Ceci montre la réactivité d'Y₂O₃ lors du frittage, qui dans notre cas se fait préférentiellement avec le SiC

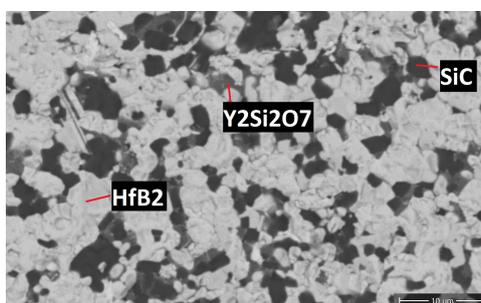


FIGURE 4.5.1 – Microstructure d'une zone non oxydée du matériau HSY20. On y aperçoit notamment la phase Y₂Si₂O₇ qui côtoie les particules de SiC.

Entre 1900 et 2200°C, qui constituent le domaine de température testé pour ce matériau, on a vu qu'il formait à chaque fois une unique couche oxydée, et que les gains de masse étaient positifs. D'une certaine façon, cela le rapproche du comportement de ZS (où l'on observait un front d'oxydation et souvent l'absence d'une couche ZrB₂ appauvrie en SiC) et l'éloigne du comportement de HSY. Cette couche oxydée peut être décrite de la même façon pour HSY20 oxydé à 1900 et 2000°C : cette couche est constituée de phase liquide resolidifiée Y₂Si₂O₇ et d'HfO₂. L'analyse DRX de surface montre l'absence de phase HfO₂ monoclinique, et corollairement la présence d'HfO₂ cubique. En outre, on a vu que la texture de surface suggérait celle d'un fluide. L'observation vidéo durant les tests confirme cela : on y voit en effet des mouvements de surface attestant de la présence d'un fluide en surface. Ces observations suggèrent que la formation de l'hafnie de surface est essentiellement due à la recristallisation au sein de la phase liquide.

On a en effet vu, via les micrographies MEB en coupe transversale, que lorsque la durée d'oxydation était de 20 s, on observait de nombreux grains d'hafnie au sein de la couche d'oxyde, ce qui suggérait une croissance à partir de germes au sein de la phase liquide resolidifiée (Figures 3.5.1b et 3.5.2b). Lorsque cette durée passe à 300 s, ces grains sont toujours présents, mais sont fortement densifiés, surtout à l'extrême surface de la couche (Figures 3.5.1d et 3.5.2d). Cela suggère qu'en augmentant la durée d'oxydation, la croissance cristalline a plus le temps de s'opérer, et l'on observe alors une couche plus densifiée.

Si l'on compare les épaisseurs des couches d'oxydes formées par HSY et HSY20, on constate que celles formées par ce dernier sont toujours largement plus épaisses que celles formées par le premier. La couche formée est très poreuse, répartie de façon très hétérogène sur le matériau, et ne semble pas constituer une barrière à l'oxydation efficace. En outre, il est probable qu'en conditions extrêmes, avec des vitesses de gaz élevées, une telle couche fluide soit soufflée rapidement.

A 2200°C, la phase Y₂Si₂O₇ a disparu de la surface du matériau. Néanmoins, la couche d'hafnie restante a clairement conservé l'aspect du fluide qui l'a composé (Figure 3.5.3a). Plus on s'approche

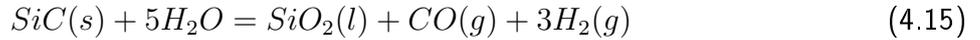
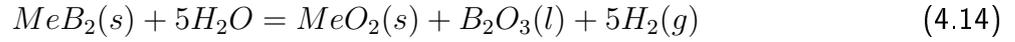
4.5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN YTTRINE

de la surface, et plus les grains d'hafnie sont densifiés.

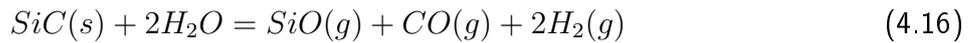
Ainsi, l'augmentation drastique de la concentration en yttrine s'est avérée délétère du point de vue de la vitesse à laquelle le matériau est consommé. Cela ouvre néanmoins des perspectives, puisque la concentration initiale en yttrine a une influence considérable sur le comportement à l'oxydation. Notamment, on n'observe pas sur les matériaux HSY20 de couches HfB_2 appauvries en SiC.

4.6 Analyse des gains de masse de chaque matériau

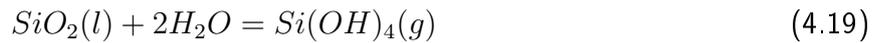
L'analyse des variations de masse pour ce type de tests est limitée pour la raison suivante : le matériau subit de multiples réactions, dont certaines participent au gain de masse, par exemple :



tandis que d'autres participent à la perte de masse :



Sans oublier les réactions spécifiques aux environnements sous vapeur d'eau qui, contrairement à l'oxygène, peut participer à consommer activement la phase vitreuse via les réactions :



Ainsi, la mesure des variations de masse avant et après test permet certes de dégager des tendances : on a par exemple vu que la formation d'une épaisse couche HfB_2 appauvrie en SiC était corrélée avec une perte nette de masse, mais ne permet pas de faire le distinguo entre les multiples sources de pertes et de gains de masse : évaporation préférentielle de B_2O_3 de la phase vitreuse, perte nette de matière (par déplacement au sein de bulles à la surface par exemple) etc...

Pour tenter de pallier ces inconvénients, nous allons présenter les variations de masse d'une façon un peu différente. En plus de la variation réelle mesurée, ces résultats vont être mis en parallèle avec des variations calculées selon deux manières, dont les hypothèses communes sont les suivantes : On suppose que B_2O_3 est directement évaporé. On suppose que la couche HfO_2 formée provient de l'oxydation d'une couche HfB_2 dont la taille originelle est calculée à partir des densités respectives des matériaux, en fonction de la taille de la couche HfO_2 formée après oxydation. La porosité n'est pas prise en compte. Les concentrations initiales sont celles du matériau : en vol%, cela nous donne HfB_2/SiC 80/20, $HfB_2/SiC/Y_2O_3$ 77/20/3, et ZrB_2/SiC 80/20. On part également du principe que la zone d'oxydation est circonscrite dans un cylindre du diamètre de la tâche laser, *i.e.* 14 mm.

Le premier calcul sera appelé hypothèse haute. Il consiste à supposer que SiO_2 ne s'évapore pas durant l'oxydation. Cette variation de masse "hypothèse haute" est donc censée représenter le gain maximal possible. En particulier, on considère que le SiC qui a disparu de la zone MeB_2 appauvrie en SiC s'est réoxydé en $SiO_2(l)$, et participe donc au gain de masse. Le second calcul sera appelé hypothèse basse. Il consiste à supposer que SiO_2 s'évapore directement. Cette variation de masse "hypothèse basse" est donc censée représenter le gain minimal, ou la perte maximale de masse lors de l'oxydation.

Ces calculs n'ont pas vocation à être d'une extrême précision. Leur intérêt réside dans la mise en perspective des données mesurées, dont l'analyse "brute" est parfois difficile, car il n'est pas facile *a priori* de savoir si telle ou telle variation de masse est importante ou non. De plus, on va voir qu'avec le même type de calcul, des tendances émergent pour chaque type d'échantillon.

Pour les matériaux de type HS (Figure 4.6.1), la tendance générale est très loin de l'hypothèse haute. Ceci est en accord avec les couches HfB_2 appauvries en SiC constamment observées, dont

4.6. ANALYSE DES GAINS DE MASSE DE CHAQUE MATÉRIAU

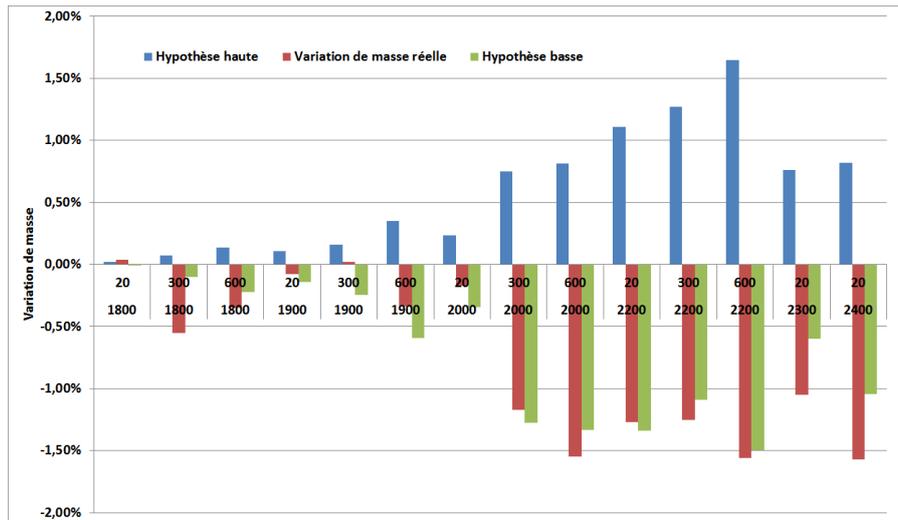


FIGURE 4.6.1 – Histogramme présentant la variation de masse réelle ainsi que les variations calculées hypothèse haute et hypothèse basse pour des échantillons HS. La durée de palier (en s) et la température d'oxydation (en °) sont indiquées en abscisse.

l'oxydation active participe à la perte de masse. On remarque également qu'au-delà de 2000°C, la perte de masse réelle est, en valeur absolue, proche ou supérieure à l'hypothèse basse. Ceci doit donc nous faire envisager d'autres mécanismes de pertes de masse. Or on a observé, notamment sur les échantillons HS-2000-300 et HS-2000-600, que certaines portions de couches HfO₂ étaient absentes de la surface de l'échantillon. Il est donc probable que ces portions, charriées par des bulles vitreuses surfaciques par exemple, participent activement à la perte de masse. Aux températures supérieures, on sait qu'HfO₂ est soluble dans la phase vitreuse, et que celle-ci est instable. De la matière peut donc être évacuée par la surface, comme en attestent les microstructures effusives observées à 2200°C.

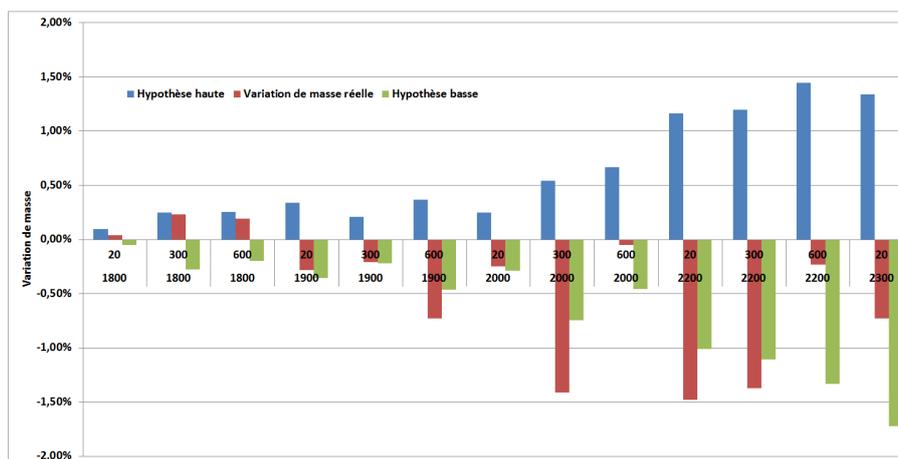


FIGURE 4.6.2 – Histogramme présentant la variation de masse réelle ainsi que les variations calculées hypothèse haute et hypothèse basse pour des échantillons HSY. La durée de palier (en s) et la température d'oxydation (en °) sont indiquées en abscisse.

Pour les matériaux de type HSY (Figure 4.6.2), on observe quelques différences. A 1800°C, le gain de masse s'approche de l'hypothèse haute. Une explication possible serait la stabilité de B₂O₃ au sein de la phase borosilicate, stabilité favorisée par la présence d'une phase solide au sein de la phase vitreuse. A 1900°C, la perte de masse dépasse l'hypothèse basse. On a alors une volatilisation importante de la phase vitreuse (nécessaire, comme on l'a vu, à ce que les éléments solubilisés puissent cristalliser). On peut également envisager une perte de matière, par le biais du mouvement

de la phase vitreuse en surface. Pour les températures supérieures, on est probablement dans un régime où la phase vitreuse s'évapore de façon intense. Des pertes brutes de matière sont également à envisager, via le même mécanisme que précédemment. A haute température, on remarque que les échantillons HSY-2000-600, HSY-2200-600 et HSY-2300-20 ont des pertes de masse plus faibles que l'hypothèse basse. Ceci peut s'expliquer par leurs microstructures. On a vu qu'ils formaient des couches HfO_2 plutôt denses et un peu décollées. Ceci permet une isolation thermique relative (ainsi qu'une protection vis-à-vis de la diffusion), atténuant les pertes de phase vitreuse. On remarque ainsi que sous ces couches HfO_2 , on trouve systématiquement de la phase vitreuse, qui a donc été protégée thermiquement.

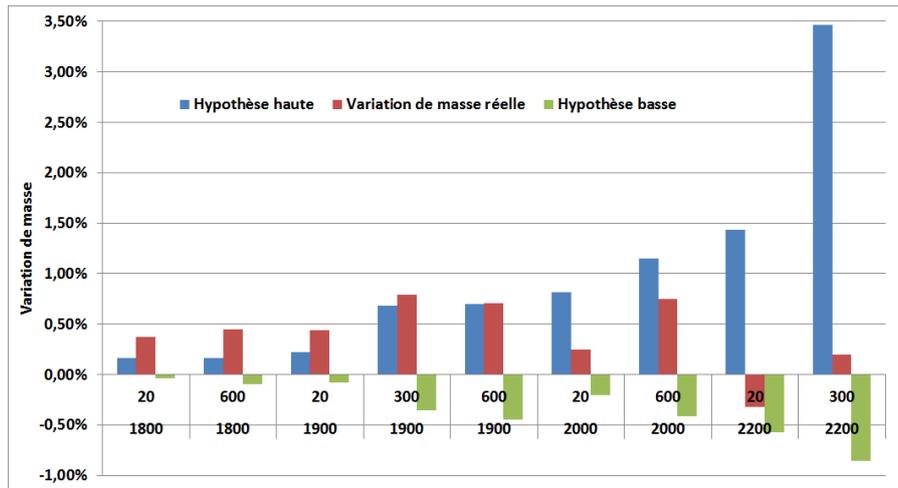


FIGURE 4.6.3 – Histogramme présentant la variation de masse réelle ainsi que les variations calculées hypothèse haute et hypothèse basse pour des échantillons ZS. La durée de palier (en s) et la température d'oxydation (en °) sont indiquées en abscisse.

Pour les matériaux de type ZS (Figure 4.6.3), on observe un comportement complètement différent. Jusqu'à 1900°C, le gain de masse est constamment supérieur à l'hypothèse haute. Or, comme on l'a vu précédemment, la phase vitreuse formée durant l'oxydation de ZS est *a priori* enrichie en B_2O_3 , non inclus dans le calcul de l'hypothèse haute. Cet enrichissement en B_2O_3 , et sa relative stabilité jusqu'à 1900°C, peuvent expliquer ces gains de masse. A 1900°C, on a un gain de masse très proche de l'hypothèse haute, ce qui est en accord avec l'analyse MEB qui a montré la stabilité de la phase vitreuse à la fois en surface et au sein de la couche ZrO_2 . Aux températures supérieures, le gain de masse est compris entre les deux valeurs calculées, ce qui suggère un régime intermédiaire. On remarque qu'à 2200°C, on s'éloigne largement de l'hypothèse haute, ce qui est en accord avec l'absence de phase vitreuse en surface observée.

Encore une fois, on rappelle que ces calculs n'ont pas vocation à être exacts. Beaucoup de simplifications ont été opérées. Mais ils permettent, en les appliquant systématiquement à chaque échantillon, d'avoir une idée globale des tendances observées. Surtout, ils permettent d'estimer si une variation de masse est importante ou non. En effet, le calcul de la variation de masse prend en compte l'épaisseur finale des couches formées. Les hypothèses haute et basse sont donc fonction de la microstructure de la matériau, et ce calcul constitue donc un artifice pour les comparer en même temps. Quand le gain de masse est largement supérieur à celui calculé par l'hypothèse haute, ce qui n'arrive que pour les échantillons ZS oxydés aux plus faibles températures, alors on peut suggérer que des phénomènes non inclus dans le calcul participent au gain de masse, par exemple la présence de B_2O_3 dans la phase vitreuse. Quand le gain de masse est largement supérieur, en valeur absolue, à l'hypothèse basse, il faut alors suggérer d'autres mécanismes de perte de masse. Par exemple, les pertes de masse observées pour HS-1800-300 et HS-1800-600 sont largement en-dessous de l'hypothèse basse. En observant les vidéos enregistrées lors des essais, on voit une activité intense

4.6. ANALYSE DES GAINS DE MASSE DE CHAQUE MATÉRIAU

au niveau de la surface, notamment des bords, qui correspond au mouvement de bulles en surface, et qui éclatent sur les côtés. Ceci peut être la cause de perte de matière, dont la cause pourrait de prime abord nous échapper. Le même phénomène peut expliquer le comportement observé pour HSY-2000-300, où l'on voit de nombreuses bulles éclatées en surface.

4.7 Analyse in-situ de la phase vitreuse en surface par mesures LIF de BO_2

Introduction

La campagne d'essais LIF a été motivée par le désir de comprendre plus en détails le comportement de la phase vitreuse qui se forme en surface lors d'un test d'oxydation. En effet, les analyses *ex situ* au MEB permettent de mesurer une épaisseur de phase vitreuse, mais n'indiquent rien sur son comportement dynamique. Or la méthode LIF non intrusive permet de suivre *in situ* en temps réel une espèce chimique choisie au préalable, et en plus dans une zone spatiale bien définie. Ainsi, en suivant la molécule BO_2 en phase gazeuse, qui est un produit de l'évaporation de la phase vitreuse borée ou borosilicatée, on est en mesure de tirer des conclusions sur le comportement plus ou moins protecteur de cette couche en fonction de la température de test.

4.7.1 Protocole expérimental

La description détaillée du moyen d'essai utilisé a été effectuée dans la section 2.2.5. L'échantillon cylindrique à tester est placé sur son support, lui-même sur la platine amovible. L'alignement du laser d'excitation est vérifié, afin de s'assurer qu'il vise au milieu et juste au-dessus de l'échantillon. L'enceinte est pompée jusqu'à un vide d'environ $5 \cdot 10^{-2}$ mbar afin de s'assurer que l'environnement initial est le plus propre possible. Le mélange de gaz argon et air sec ou simplement l'air sec est introduit dans l'enceinte selon les consignes imposées, et la pression est réglée à la consigne choisie. Une fois que la pression voulue est obtenue, le chauffage de l'échantillon par laser CO_2 peut commencer.

Les tests d'oxydation sont donc réalisés en flux de gaz dynamique et la pression totale est réglée à 1 bar dans les tests présentés dans cette section. La température de surface est indiquée à partir de 1000°C qui est la limite basse du pyromètre. Cependant, le signal LIF de BO_2 peut être détecté pour des températures plus basses qui seront alors extrapolées. L'alignement du laser CO_2 sur l'échantillon est vérifié à chaque changement d'échantillon en plaçant un papier thermique sur la surface et en faisant un impact laser à faible puissance. Sur l'impact laser, on observe un point chaud de 7 mm pour la lentille de focale 127 mm (Figure 2.2.5b). Cela résulte de la répartition spatiale inhomogène de l'énergie dans le faisceau. L'alignement du faisceau laser d'excitation et du système de collection de la fluorescence par rapport à la pastille est vérifié avant l'expérience. La hauteur de l'échantillon est éventuellement changée pour être au plus proche du faisceau laser tout en évitant de produire de la diffusion laser parasite.

Le réglage de la puissance du laser CO_2 se fait manuellement. Il convient de justifier pourquoi nous avons opté pour cette option, alors que pour les expériences BLOX, la puissance du laser était réglée via un logiciel afin d'avoir un profil de température préétabli. Les expériences BALI impliquent de nombreux réglages, dont certains ne peuvent se faire que pendant l'expérience. Par exemple, lorsque l'on commence à observer du signal de fluorescence, il faut vérifier la hauteur de l'échantillon, pour être sûr que l'intensité du signal est optimisée, et il faut également vérifier que le signal obtenu ne vient pas de la diffusion du laser. En pratique, cela consiste à stopper la montée de la puissance laser. Pendant ce palier de température, l'opérateur décale la longueur d'onde du spectromètre en dehors de la bande de fluorescence de BO_2 . Si l'on observe une baisse significative du signal, cela confirme que le signal détecté est bien la fluorescence de BO_2 . Ces vérifications peuvent également être effectuées à plus haute température, afin de faire la différence entre la part de signal due à la fluorescence de BO_2 , et celle due à des interférences optiques. De plus, nous voulions pouvoir garder le contrôle sur la vitesse de chauffe afin de détecter le plus finement possible les éventuelles températures d'intérêt. Pour ces raisons, nous avons préféré garder la main sur la puissance du laser CO_2 afin de gagner de la souplesse sur nos manipulations, bien qu'en contrepartie nous perdons en reproductibilité des rampes de puissance.

4.7.2 Différenciation entre signal LIF et signaux d'interférences

Quand on mesure l'intensité du signal sans enregistrer sa signature spectrale (sans enregistrement du spectre), il convient d'abord de vérifier si le signal détecté est bien du signal de fluorescence pur, ici, de BO₂. Les possibles signaux d'interférences au signal LIF de BO₂ à 580 nm après une excitation laser à 547 nm sont :

- le rayonnement de corps noir de la surface chauffée par laser CO₂ et des gaz chauds dans le panache d'évaporation qui produisent un continuum d'émission. Le signal détecté à 580 nm est nul quand on coupe le laser d'excitation. Nous ne sommes donc pas gênés par cette radiation de corps noir ;

- l'émission propre de BO₂ produit sous sa forme excitée thermiquement ou par réaction chimique (chimiluminescence) qui produit un spectre de bandes similaires au spectre de fluorescence de la Figure 2.2.3b mais beaucoup moins intense. En coupant le laser d'excitation, le signal est nul donc l'émission propre de BO₂ n'interfère pas le signal LIF dans nos conditions expérimentales ;

- la diffusion laser sur les fines particules d'oxyde de bore dont la densité volumique augmente avec la température de chauffage. Dans ce cas la diffusion de Mie ou de Rayleigh est très intense près de la longueur d'onde d'excitation laser mais est fortement réduite voire éliminée quand on s'éloigne de la longueur d'onde laser, ce qui est le cas dans ces mesures LIF avec une détection à 580 nm.

- Une autre interférence possible au signal LIF est le signal LII produit par l'incandescence des particules très fines (taille ≤ 100 nm) après absorption du laser à 547 nm. Ce signal produit un large spectre continu sans structure. Ce signal peut devenir fort et gêner la détection de BO₂ dès que la densité de poudres de B₂O₃ devient importante. Cela est détecté par la forte absorption du faisceau laser qui est mesurée en même temps que le signal LIF et par les fortes fluctuations du signal LIF qui devient alors très bruité. En conclusion, le signal LIF mesuré avec un bon rapport sur bruit détecté à 580 nm est caractéristique de la vapeur de BO₂, dès que l'absorption du faisceau augmente le signal de BO₂ est encore mesuré avec un bon rapport signal sur bruit mais très rapidement le signal diminue et devient bruité du fait de la forte atténuation de l'énergie laser par les poudres, ce qui empêche la mesure de BO₂ au-delà d'une température limite qui dépendra de la nature de l'échantillon.

4.7.3 Expériences LIF sur des échantillons ZrB₂

Les premiers tests LIF ont été réalisés avec des pastilles de ZrB₂. Ces échantillons sont réalisés à partir de poudre ZrB₂ avec une presse hydraulique manuelle, puis frittés sous atmosphère neutre (Argon). Du fait du mode de frittage, ces échantillons sont plutôt poreux (environ 30% de porosité). Néanmoins, ces tests constituent une base permettant d'évaluer le rôle du SiC.

La pression de travail est systématiquement de 1 bar. Trois atmosphères différentes sont étudiées selon le ratio Air sec / Argon (vol%) : 23/77 – 77/23 – 100/0 (que de l'air sec). Ces ratios sont régulés grâce aux débitmètres en aval des bouteilles de gaz. L'objectif étant de voir l'influence de la pression partielle en oxygène (20% de l'air sec) sur le comportement à l'oxydation. Pour chaque atmosphère, deux types de tests sont réalisés : un test où l'on mesure le signal LIF en fonction du temps, et un test où l'on mesure le signal attribué à du signal LII généré par les fines particules d'oxyde de bore en décalant la bande de détection en dehors de la bande de fluorescence de BO₂.

La Figure 4.7.1 est une courbe représentant l'évolution de certains paramètres expérimentaux lors d'un test d'oxydation. A $t = 0$, on commence à augmenter la puissance du laser CO₂. Néanmoins, comme le pyromètre utilisé ne détecte qu'à partir de 990°C, la courbe de température est donc décalée.

Trois températures d'intérêt peuvent être repérées : l'apparition du signal LIF se fait vers 1060°C. Il augmente ensuite progressivement puis vers 1250°C, le signal LIF augmente brusquement jusqu'à environ 1300°C. Ensuite, malgré la continuelle augmentation de température, l'intensité du signal

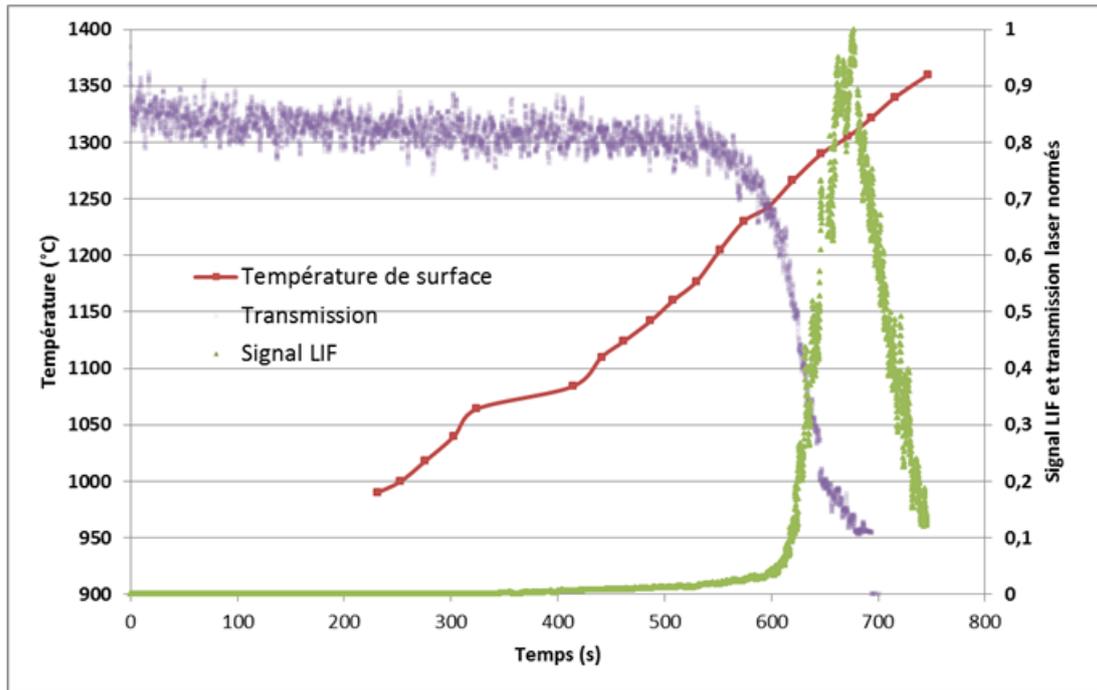


FIGURE 4. .1 – ourbes montrant l'évolution de la température de surface, de la transmission laser et du signal LIF en fonction du temps pour un échantillon Zr_2 sous une atmosphère d'1 bar d'air sec.

diminue fortement. La transmission du laser d'excitation commence à diminuer vers 1100°C, pour finalement atteindre un niveau de transmission très bas (0,1).

L'apparition du signal LIF confirme l'existence d'une couche vitreuse borée, à partir de laquelle BO_2 s'évapore. Il est également possible que BO_2 provienne de la décomposition de $B_2O_3(g)$, la provenance exacte étant difficile à déterminer. Mais à cette température, les échantillons ZrB_2 développent des couches vitreuses B_2O_3 assez stables. La baisse de transmission signifie que le milieu ambiant s'opacifie. La raison à ceci est l'évaporation de B_2O_3 qui se recondense en gouttelettes, empêchant le passage du laser. En outre, on a vu dans la partie 1.4 que le comportement à l'oxydation de ZrB_2 changeait entre 1100 et 1200°C, passant d'un régime parabolique à un régime linéaire. Ceci est en accord avec la baisse de transmission observée à 1190°C, qui est un signe indirect de l'évaporation massive de B_2O_3 . Du fait de la baisse de transmission importante, il est difficile de savoir si le pic de signal LIF observé à partir de 1250°C est dû à l'augmentation du signal de fluorescence de BO_2 ou de celui de LII, largement favorisée par la présence dans l'atmosphère de particules de B_2O_3 . Mais une fois que la transmission est trop basse, alors le signal observé diminue car le laser d'excitation a été trop absorbé par le milieu ambiant. Néanmoins, cela reste en accord avec le principe d'une évaporation catastrophique de B_2O_3 , menant à la disparition de la couche vitreuse surfacique, confirmée par les analyses MEB.

Pour tenter de différencier la part de signal provenant de la fluorescence de BO_2 et celle provenant de la LII, nous avons mené un autre test, avec un autre échantillon ZrB_2 dans les mêmes conditions, et mesuré simplement le signal de LII, en mesurant le signal à une longueur d'onde où BO_2 ne fluoresce pas.

La courbe montrant le signal LII en fonction du temps (Figure 4.7.2) présente plusieurs différences. On constate d'abord que le signal est beaucoup moins lisse que le signal LIF. Ceci est en corrélation avec l'aspect similaire de la courbe de transmission. Nous pensons que ces oscillations pourraient être dues au système de régulation de la pression via la vanne papillon, dont les à-coups seraient ensuite détectés par les mesures de transmission et de signal LII, mesures directement dé-

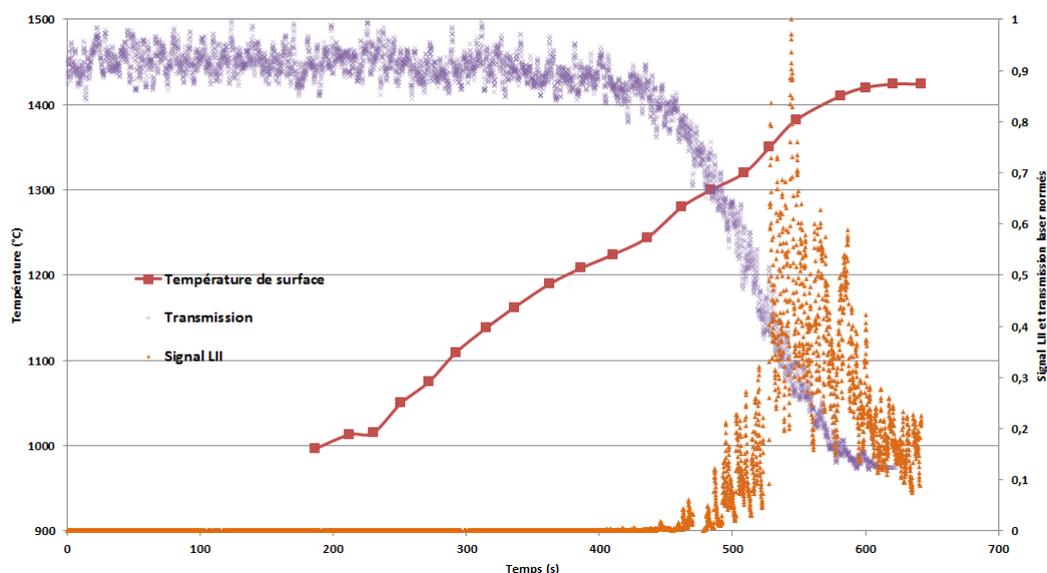


FIGURE 4. .2 – ourbes montrant l'évolution de la température de surface, de la transmission laser et du signal LII en fonction du temps pour un échantillon Zr_2O_3 sous une atmosphère d'1 bar d'air sec.

pendantes de la concentration en particules. La diminution de la transmission est observée à partir de 1200°C , soit à peu près à la même température que pour le test précédent. Ceci est cohérent car indépendant du type de signal spectral que l'on mesure. En revanche, le signal LII est détecté à partir de 1210°C environ. L'apparition du signal LII se fait donc à une température supérieure à celle du signal LIF (1060°C). Puisque la LII ne détecte *a priori* que les particules B_2O_3 condensées, il est cohérent que le signal ne soit détecté qu'une fois que l'évaporation de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ soit fortement activée. Rétrospectivement, cela confirme que le signal détecté à 1060°C , puis son augmentation progressive d'intensité, correspond bien à de la LIF, et donc à une thermo-activation de la formation de BO_2 gazeux à partir de la phase vitreuse en surface. De plus on remarque que le pic de signal LIF de forte intensité est beaucoup moins lisse que la première partie de courbe à plus basse température. Ceci illustre le passage d'un signal uniquement LIF, à un signal composé de LIF et de LII.

Ratio volumique Air /Argon	Température d'apparition du signal LIF	Température de début de pic de haute intensité
1,3/0	1060 C	1240 C
1/0,3	950 C*	1130 C
0,3/1	930 C	1020 C

Tableau 4. .1 – Températures d'intérêt concernant les signaux LIF d'échantillon Zr_2O_3 sous oxydation selon l'atmosphère de test. *température extrapolée

Le Tableau 4.7.1 permet de constater qu'en diminuant la pression partielle en air sec, et donc en oxygène, les températures d'apparition du signal LIF et de début de pic d'intensité diminuent également. Concernant la deuxième température d'intérêt, ceci peut s'expliquer par le fait qu'une plus faible pression partielle en oxygène implique une formation amoindrie de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$, et donc une couche vitreuse surfacique moins épaisse et moins stable. Le seuil d'évaporation catastrophique est donc diminué. Concernant la diminution de la température d'apparition, le problème est plus compliqué. Des calculs menés sur le logiciel HSC ont montré que si la quantité de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ disponible était plus faible, alors la quantité de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ formé était plus faible, mais en plus la température de décomposition de $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ en $\text{BO}_2(\text{g})$ et $\text{BO}(\text{g})$ était également diminuée. Ainsi, nous pensons que l'hypothèse la plus probable est que la diminution de la quantité disponible d'oxygène implique une

formation moins active de $B_2O_3(l)$, ce qui entraîne une diminution de la température de décomposition de $B_2O_3(g)$.

4.7.4 Étude *in situ* de l'oxydation de matériaux ZS par LIF

L'oxydation des matériaux ZS, HS et HSY a ensuite été étudiée via le suivi du signal LIF de BO_2 en surface. Pour tous ces échantillons, l'oxydation s'effectue sous 1 bar d'air sec, en dynamique, avec un réglage manuel de la puissance laser. En premier lieu, nous allons étudier les matériaux ZS, car cela va nous permettre de comparer ces résultats avec les précédents, où le SiC était absent.

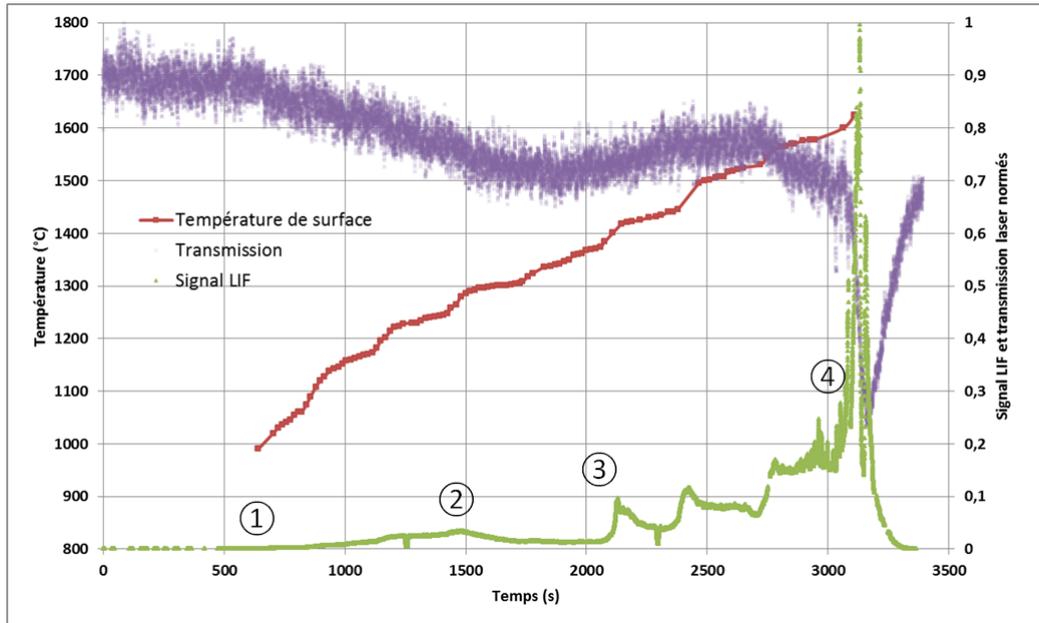


FIGURE 4. .3 – ourbes montrant l'évolution de la température de surface, de la transmission laser et du signal LIF en fonction du temps pour un échantillon ZS sous une atmosphère d'1 bar d'air. Les étapes clés (1,2,3,4) sont expliquées dans le corps du texte

Analysons le signal LIF en fonction du temps pour un échantillon ZS, *cf.* Figure 4.7.3. De manière générale les tests menés sur des échantillons contenant du SiC sont beaucoup plus longs, et la puissance laser nécessaire pour atteindre les hautes températures est beaucoup plus élevée (*cf.* Figure 4.7.1). A titre de comparaison, quand l'échantillon ZrB_2 atteint $1300^\circ C$, la puissance du laser CO_2 est de 180 W, tandis que la puissance requise lorsque ZS est à $1300^\circ C$ est de 550 W. Plusieurs facteurs expliquent cela : l'échantillon ZrB_2 -SiC est beaucoup plus dense, et la présence du SiC permet la formation en surface d'une phase vitreuse stable beaucoup moins isolante que la zircone sous-jacente.

Plusieurs étapes clés peuvent être repérées, et leur numérotation est précisée sur la Figure 4.7.3. Pour aider à visualiser ces étapes, un schéma explicatif est représenté en Figure 4.7.4, schéma qui représente l'évolution de la phase vitreuse selon l'évolution du signal LIF, étapes référencées de a) à g). L'apparition du signal LIF (étape 1, (a)) est observée à $990^\circ C$. Entre les points 1 et 2, le signal augmente progressivement. L'étape 2 (vers $1290^\circ C$, (b)) marque une inversion de tendance : le signal LIF se met à décroître, alors que la température continue d'augmenter. Cette tendance continue jusqu'à l'étape 3 ($1370^\circ C$, (c),(d),(e),(f)), où le signal entre de ce qu'on nomme arbitrairement la phase dynamique. Cette phase, qui dure jusqu'à l'étape 4, se caractérise par des petits pics de signal LIF, immédiatement suivis par des baisses du niveau de signal. Enfin, l'étape 4 ($1590^\circ C$, (g)) est caractérisée par un pic de signal concomitant avec une baisse importante de la transmission du laser d'excitation. Cette étape ressemble au pic de signal observé pour l'échantillon ZrB_2 , mais à plus

haute température. Le test est arrêté à ce moment, car du fait de l'absorption trop importante du laser d'excitation, on n'observe alors plus ou plus assez de signal LIF.

L'interprétation de l'évolution du signal LIF au cours du temps est la suivante. Lorsque le signal apparaît (étape 1, a)), on conclut comme précédemment que l'on a une couche borée en surface, et que la formation d'une quantité détectable de BO_2 est permise. A cette température, le SiC n'est pas encore oxydé. L'augmentation progressive de signal qui s'ensuit est la thermo-activation de la formation de BO_2 . L'étape 2 est très importante, et marque une première différence avec les tests réalisés avec ZrB_2 . Cette diminution du signal LIF intervient en effet à une température où le SiC commence à s'oxyder passivement. Ainsi, la formation de $SiO_2(l)$ va permettre d'alimenter la phase vitreuse, formant ainsi une couche borosilicatée, qui est plus visqueuse et plus stable qu'une couche simplement borée. En conséquence, puisque l'on forme une couche plus stable, on observe moins de signal dû à l'évaporation de constituants de cette couche, et ce malgré l'augmentation continue de la température de surface. En outre, on sait que lorsqu'une couche borosilicatée est soumise à haute température, on observe une évaporation préférentielle de B_2O_3 par rapport à SiO_2 [83][44][68]. Un gradient de concentration va donc se former (visible sur (b)), et la concentration de B_2O_3 sera en proportion plus faible près de la surface qu'en profondeur. En extrême surface, cette plus faible concentration de B_2O_3 permet également d'expliquer la baisse du signal LIF.

Pour expliquer l'apparition des étapes 3 et 4, il nous faut expliquer un biais technique dû au moyen expérimental. Lorsque l'on veut augmenter manuellement la puissance du laser CO_2 , on change sa valeur de consigne. Cette valeur de consigne est une tension en Volts, qui permet de modifier le courant alimentant le tube laser. Mais à certains moments, on observe des petits pics de puissance, supérieurs à la modification de puissance qui aurait dû être produite par la modification de la consigne. Ces pics de puissance se traduisent par des montées subites de température (à titre indicatif, on observe une augmentation de $40^\circ C$ en 20 secondes)

Ainsi, l'étape 3, caractérisée par une montée plutôt subite de signal, est initiée par un tel pic de puissance, de même que les pics de signal entre l'étape 3 et l'étape 4. L'entrée en étape 3 s'interprète comme suit : Avant le pic de puissance, la couche borosilicatée est *a priori* en équilibre entre l'évaporation et l'alimentation de ses constituants, puisque l'on observe généralement des cinétiques paraboliques à cette température. Le pic de puissance vient briser cet équilibre et entamer la couche vitreuse, mettant ainsi à nu la partie riche en B_2O_3 de cette couche (c). La couche est moins épaisse, moins stable, et offre moins de protection à l'oxydation du matériau sous-jacent : un pic de signal BO_2 est donc observé. Néanmoins, après un certain laps de temps, le matériau reforme une couche vitreuse stable (car du fait de la déstabilisation de la couche vitreuse surfacique, le matériau subit l'oxydation plus intensément, (d)) et le signal LIF cesse d'augmenter. Cependant, comme la température est de plus en plus élevée, le niveau moyen du signal LIF est plus important. Les augmentations brusques d'intensité du signal situées entre l'étape 3 et l'étape 4 ont la même origine : un brusque pic de puissance laser qui amène la même conséquence (e)(f). Mais à ces températures, le matériau est capable de régénérer une phase vitreuse stable. Le pic d'intensité du signal LIF qui caractérise l'étape 4 est également causée par un pic de puissance. Seulement, à cette température, la couche vitreuse est tellement diminuée et son évaporation tellement favorisée que le matériau ne peut plus compenser cette perte, et l'on observe alors une évaporation catastrophique de B_2O_3 , expliquant la baisse très importante de transmission (formation de particules) et l'augmentation du signal LIF (g).

Après le test, Des analyses MEB surfaciques et transversales de l'échantillon ont été réalisées afin de visualiser l'état de la phase vitreuse de surface. Des micrographies MEB sont visibles en Figure 4.7.5. L'analyse de la surface de l'échantillon ZS après oxydation (Figure 4.7.5a), montre la présence d'une phase vitreuse résiduelle, mais également la présence de nombreux artefacts recristallisés (particules, dendrites). Ceci est en accord avec l'interprétation des signaux LIF : la fin du test se caractérise par une évaporation catastrophique de la phase vitreuse. La zircone solubilisée dans la phase vitreuse sature, et recristallise donc. L'analyse transversale de l'échantillon ZS (Figure

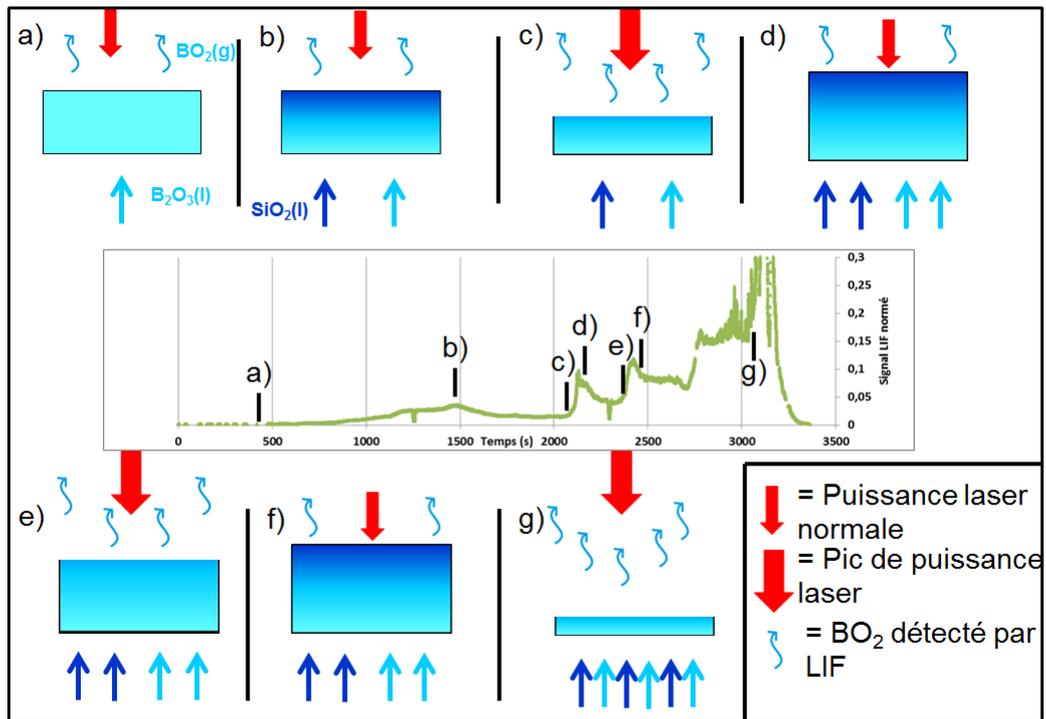


FIGURE 4. .4 – Schéma représentant l'évolution de la phase vitreuse à certains moments clés, visualisés sur la courbe signal LIF vs temps.

4.7.5b) confirme les observations de surface : on observe une couche de zircone en surface qui affleure à certains endroits, alors qu'en d'autres on observe une fine couche vitreuse. On a également une couche ZrB_2 appauvrie en SiC, signe que l'oxydation de cette couche a sans doute permis de réalimenter la phase vitreuse.

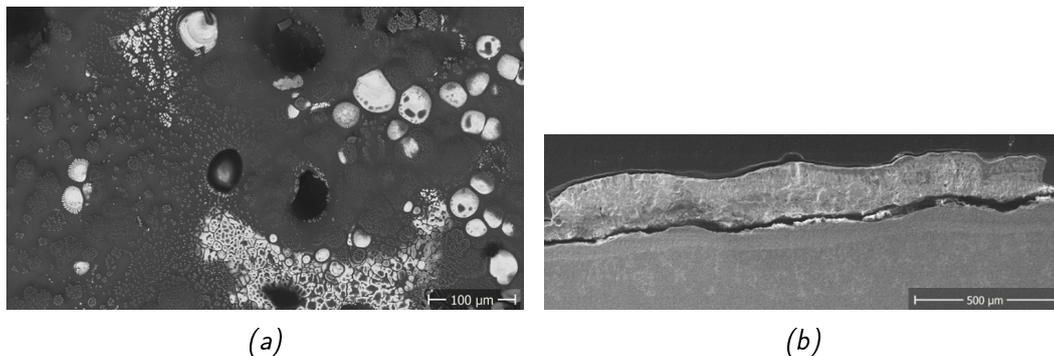


FIGURE 4. .5 – Micrographies ME du matériau ZS oxydé lors du test LIF en (a) surface et (b) coupe transversale

4.7.5 Matériaux ZS, HS et HSY : Comparaison

On a analysé en détail l'allure du signal LIF en fonction du temps et la température pour l'échantillon ZS. Ces mêmes courbes, pour les échantillons HSY et HS, sont présentées respectivement sur les Figures 4.7.6 et 4.7.7. Les étapes 1, 2 et 3 sont similaires à ce que l'on a observé pour ZS, et l'interprétation que l'on en fait est la même.

Si l'on se réfère au Tableau 4.7.2, on voit que la température d'apparition du signal LIF est assez peu dépendante du type d'échantillon. En revanche, la température du début de l'étape 2, *i.e.* la température où le signal LIF décroît du fait de l'oxydation du SiC, est dépendante de la nature

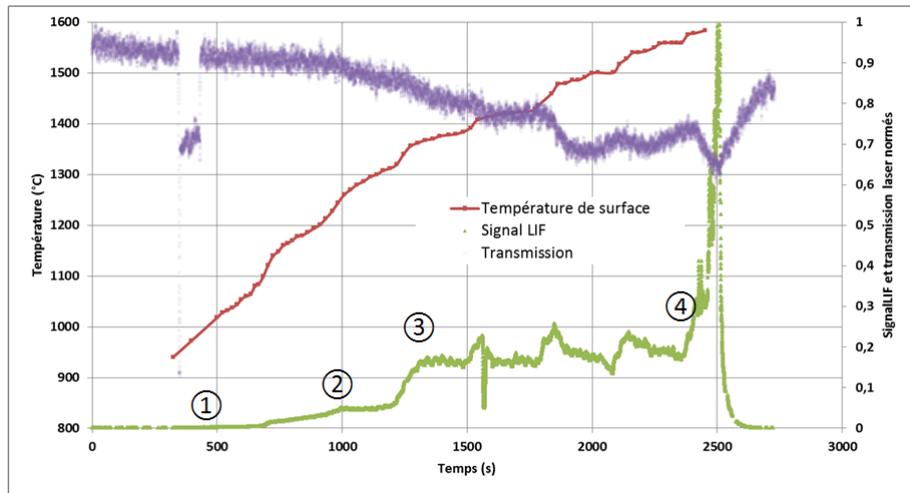


FIGURE 4. .6 – ourbes montrant l'évolution de la température de surface, de la transmission laser et du signal LIF en fonction du temps pour un échantillon HSY sous une atmosphère d'1 bar d'air sec.

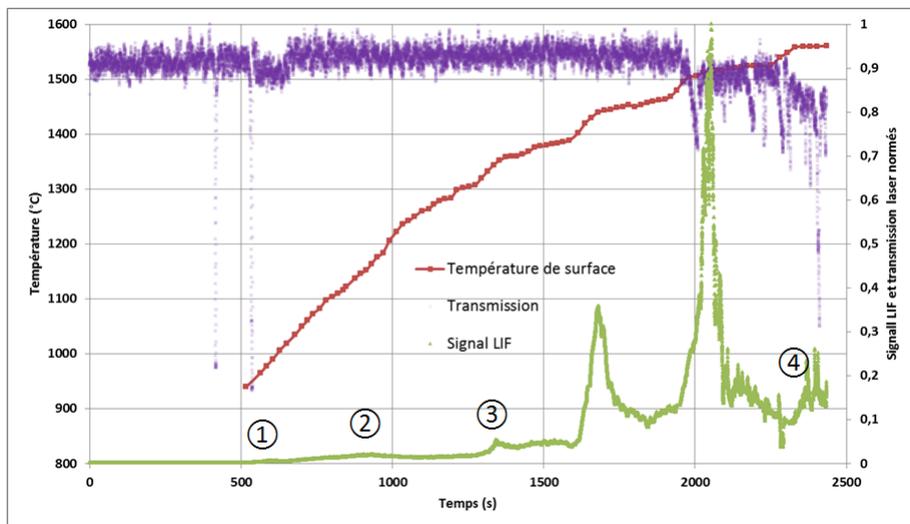


FIGURE 4. . – ourbes montrant l'évolution de la température de surface, de la transmission laser et du signal LIF en fonction du temps pour un échantillon HS sous une atmosphère d'1 bar d'air sec.

du matériau. On voit que pour HS, cette étape a lieu vers 1160°C , alors qu'elle a lieu vers 1250 et 1280°C pour HSY et ZS respectivement. L'entrée en étape 3 semble également indépendante du matériau. L'étape 4, pour les matériaux HS et HSY, est différente par rapport à ZS. En effet, pour ce dernier, l'étape 4 était caractérisée par une hausse du signal, mais également par une baisse drastique de la transmission laser. On n'observe cette baisse de transmission drastique ni pour HS, ni pour HSY. La question est donc de savoir si cette différence dans le comportement du signal LIF et de la transmission laser lors de l'étape 4 se retrouve dans l'analyse des micrographies MEB.

La phase vitreuse développée par HSY après le test d'oxydation est visible en Figure 4.7.8. On constate que le matériau a formé une phase vitreuse très importante, et que celle-ci est constellée de particules recristallisées d'hafnie, avec même des structures dendritiques parfaitement visibles. Ainsi, de la même façon que pour ZS, la constante évaporation de la phase vitreuse fait que HfO_2 qui est dissout dans la phase vitreuse borosilicatée atteint son niveau de saturation, et recristallise. La constante évaporation est étayée par la courbe de transmission laser, qui diminue de façon continue à haute température, signe que l'on forme de façon continue des gouttelettes de B_2O_3 . En revanche, contrairement à ZS, HSY développe une phase vitreuse imposante qui continue de protéger le matériau sous-jacent. Cette phase vitreuse est donc plus stable, et c'est sans doute ce qui explique que

Échantillon	Température d'apparition du signal LIF	Température de début d'étape 2	Température de début d'étape 3
ZS	990 C	1280 C	1305 C
HS	950 C*	1160 C	1300 C
HSY	950 C*	1250 C	1315 C

Tableau 4. .2 – Températures d'intérêt concernant les signaux LIF d'échantillons ZS, HS et HSY sous oxydation selon l'atmosphère de test. *température extrapolée

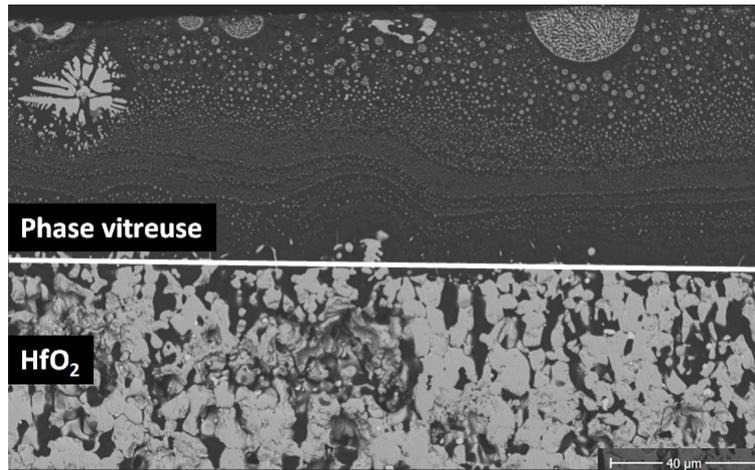


FIGURE 4. . – Micrographie ME en coupe transversale du matériau HSY oxydé lors du test LIF

l'on n'observe pas une baisse drastique de la transmission laser. En effet, une des raisons possibles de la stabilité de cette phase vitreuse est que, par rapport à celle développée par ZS, celle développée par HSY est *a priori* bien plus riche en silice. En effet, l'échantillon HSY présente une zone HfB₂ dépourvue de SiC épaisse (250 μm environ), et l'on sait que l'oxydation en profondeur du SiC permet d'alimenter continûment la phase vitreuse, permettant sa stabilité à haute température. Or, ZS a tendance à présenter un front d'oxydation, c'est-à-dire que ZrB₂ et SiC s'oxydent en même temps, formant alors une phase vitreuse plus riche en éléments borés, facteur d'instabilité à haute température.

La phase vitreuse développée par HS après le test d'oxydation (Figure 4.7.9) ressemble, en termes d'hétérogénéité et d'épaisseur, à celle observée pour ZS. L'analyse MEB de surface de l'échantillon HS montre de grands îlots HfO₂ dans la phase vitreuse. La courbe LIF montre que l'étape 4 n'est caractérisée ni par une baisse drastique de transmission, ni par un pic de signal LIF. Dans ce cas là, on peut simplement penser que l'absence de pic de signal est due à l'absence d'une phase vitreuse suffisante pour créer *in fine* assez de signal. Mais HS semble plus réfractaire que ZS à ces températures, donc même s'il développe une phase vitreuse peu stable, on ne forme qu'une petite couche HfO₂. En revanche, cet échantillon développe une couche HfB₂ appauvrie en SiC très épaisse : 480 μm environ.

Maintenant que l'on a analysé des micrographies MEB des trois différents échantillons, on peut rétrospectivement comprendre les températures de début d'étape 2 (*i.e.* oxydation significative du SiC qui impacte le signal LIF en le faisant décroître.). Cette température est plus faible pour HS car, sous une même atmosphère oxydante, l'oxydation active du SiC est favorisée dans les couches inférieures lorsqu'il côtoie HfB₂ que lorsqu'il côtoie ZrB₂ (ce qui explique que pour le premier, on observe des couches HfB₂ appauvries en SiC gigantesques, alors que l'on observe plutôt un front d'oxydation commun pour le second). Ainsi, la couche vitreuse s'enrichit en silice à plus basse température, et devient donc protectrice à ce moment. Concernant HSY, on observe également une

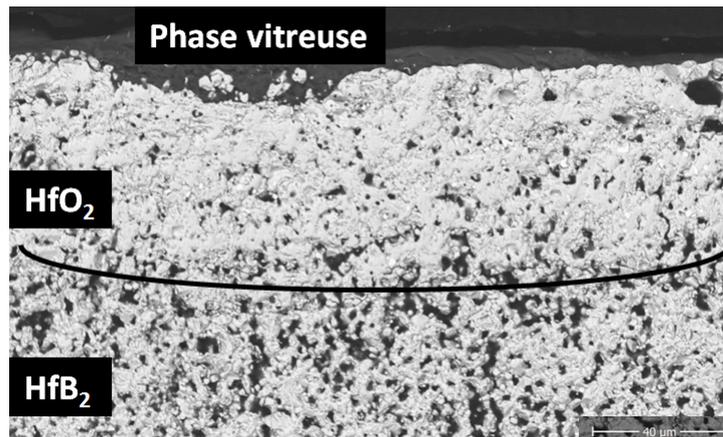


FIGURE 4. .9 – Micrographie ME en coupe transversale du matériau HS oxydé lors du test LIF

phase HfB_2 appauvrie en SiC, mais son épaisseur est beaucoup plus moins grande que pour HS, et la couche HfO_2 est plus épaisse et colonnaire. *A priori*, lorsque Y_2O_3 est présent, on forme une couche vitreuse un peu moins protectrice, et on observe en conséquence une apparition de l'effet de l'oxydation du SiC plus tardive. En revanche, du fait que la couche vitreuse de HSY est constellée de particules, cette phase vitreuse est stabilisée.

Afin d'étayer cette interprétation, on peut s'aider des analyses thermogravimétriques que nous avons réalisés sur chaque échantillon. Chaque expérience a été réalisée sur un petit pavé d'échantillon (typiquement $2 \times 2 \times 5$ mm), sous air, et la vitesse de chauffe est de $2^\circ C/min$.

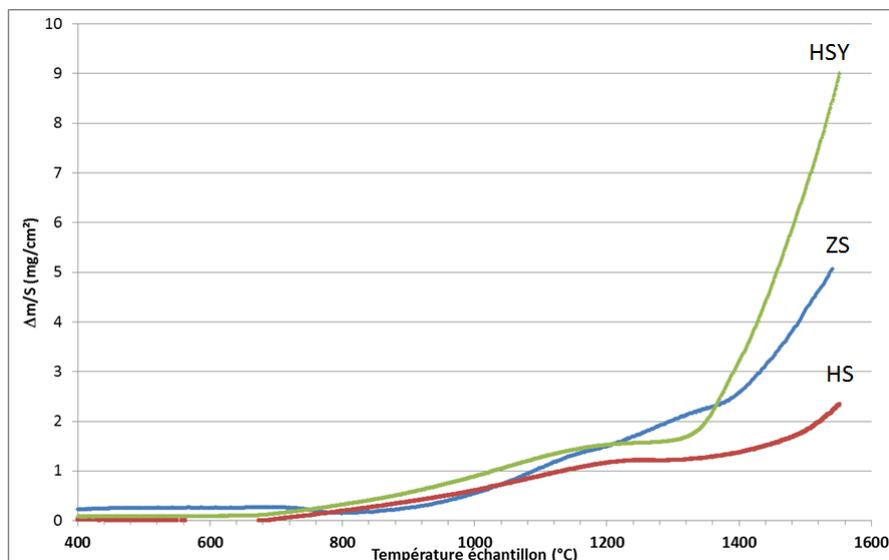


FIGURE 4. .10 – courbes gain de masse vs temps pour des échantillons ZS, HS et HSY. La vitesse de chauffe est $2^\circ /min$.

Pour les échantillons HS et HSY, le gain de masse commence vers $675^\circ C$. Il commence vers $840^\circ C$ pour ZS. Ce premier gain de masse correspond à l'oxydation du diborure, et donc à la formation d'une couche borée en surface. Il est logique que la température d'apparition du signal LIF soit postérieure à ces températures. Entre 1000 et $1200^\circ C$, on observe une diminution progressive de la pente du gain de masse : ceci se justifie par l'évaporation de plus en plus intense de B_2O_3 . Dans les courbes signal LIF vs temps, cela se traduit par une augmentation progressive du signal LIF. Enfin, entre 1300 et $1400^\circ C$, le gain de masse augmente plus rapidement : ceci est dû à l'oxydation du SiC, qui participe à l'augmentation de masse en formant du SiO_2 (l), mais également en stabilisant la phase vitreuse, qui diminue de fait son évaporation et donc limite la perte de masse due à cet effet.

Sur les courbes de signal LIF, cela se traduit au contraire par une baisse de signal LIF, du fait que la phase vitreuse est stabilisée par l'apport de silice. En revanche, la température à laquelle le signal LIF cesse d'augmenter du fait de l'oxydation du SiC est légèrement inférieure à la température à laquelle le gain de masse augmente subitement du fait de l'oxydation du SiC. Cela signifie *a priori* que l'effet de l'oxydation du SiC est détecté avec plus de sensibilité via la mesure du signal LIF que par celle du gain de masse. En revanche, si l'on observe les courbes ATG après 1300°C, on observe que le gain de masse de l'échantillon HSY est largement supérieur à celui d'HS. Ceci est parfaitement cohérent avec les micrographies MEB post-test, où HSY possède une phase vitreuse ainsi qu'une couche HfO₂ bien plus épaisses qu'HS.

4.7.6 Conclusion

Une conclusion importante que l'on peut retenir de cette étude LIF, c'est que la cinétique de chauffe est un paramètre capital dans la stabilité de la phase vitreuse. En effet, à haute température, les événements observés sur les signaux LIF sont dus à une légère surchauffe due au laser CO₂, et son impact est directement mesurable sur le signal LIF. Même si, évidemment, cette surchauffe due au laser CO₂ était non désirée, cela a tout de même permis d'observer la résilience de la phase vitreuse en fonction de la température. Et ces observations ne peuvent pas être réalisées lorsque l'on analyse simplement la taille des couches oxydées après un test d'oxydation.

4.7. ANALYSE IN-SITU DE LA PHASE VITREUSE EN SURFACE PAR MESURES LIF DE BO₂

Chapitre 5

Modélisation de la croissance des couches oxydées sur un matériau simple

Introduction

La partie modélisation fait partie intégrante du travail de thèse, et l'objectif initial était donc de simuler, via Comsol Multiphysics ®, l'oxydation des UHTC sous atmosphère oxydante. Cet objectif a été modifié afin d'être plus abordable. Il s'agit désormais de simuler la croissance des différentes couches oxydées d'un matériau simple (ZrB_2 ou HfB_2) sous air. L'intérêt d'un logiciel tel que Comsol est de pouvoir intégrer différents types de physiques au sein d'un même modèle. L'inconvénient, majeur pour nous, est qu'il a beaucoup de difficultés à gérer les modifications de géométrie, ou simplement de simuler directement des croissances de couche. Il a donc fallu trouver certaines astuces afin de contourner les différents obstacles. La première étape du travail a consisté à adapter un modèle préexistant, développé par Parthasarathy *et al.* [20], et le rendre compatible avec COMSOL. Ensuite, l'objectif a été de s'émanciper de ce modèle, afin de rendre compte plus physiquement de la croissance des couches.

5.1 Architecture du modèle

Avant de discuter du modèle en lui-même, nous allons évoquer les objectifs du modèle. Il s'agit de simuler le comportement à l'oxydation sous air d'un matériau ZrB_2 . Plusieurs hypothèses sont donc faites sur la nature de la microstructure d'un matériau ZrB_2 oxydé sous air. La première hypothèse forte est que la croissance se fait de manière colonnaire. Les microstructures postulées sont illustrées sur la Figure 5.1.1. Avant $1000^\circ C$, la couche B_2O_3 forme une nappe vitreuse au-dessus de la couche ZrO_2 . Entre 1000 et $1800^\circ C$, B_2O_3 emplit partiellement la porosité colonnaire au sein de la couche ZrO_2 . Après $1800^\circ C$, la phase B_2O_3 est complètement volatilisée.

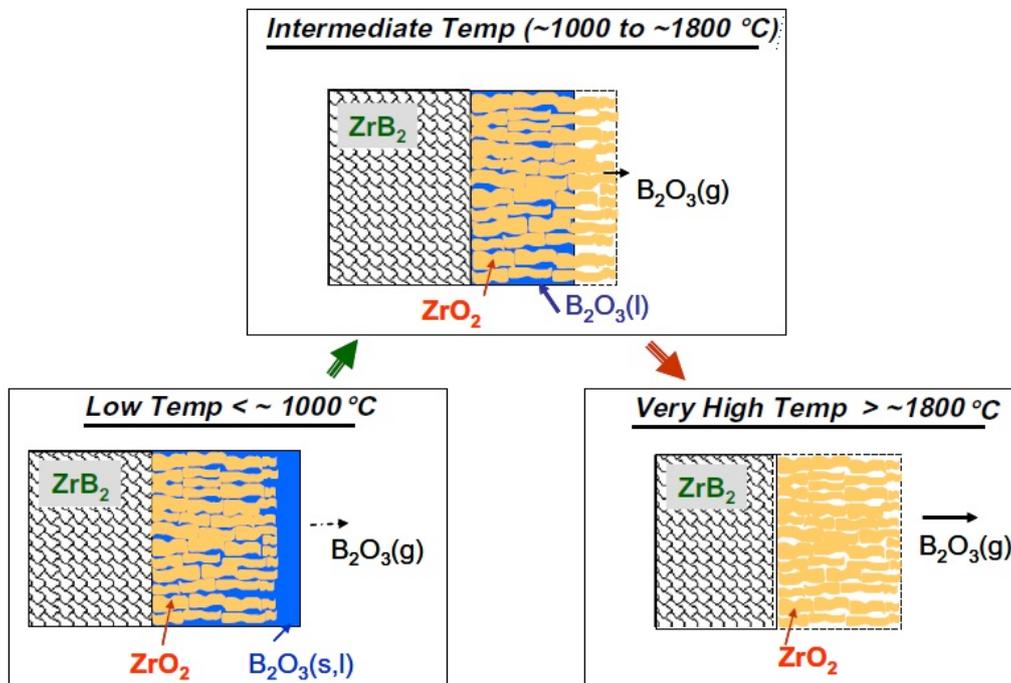


FIGURE 5.1.1 – Microstructures de l'échantillon Zr_2 oxydé sous air en fonction de la gamme de température. [20]

Compte tenu que la porosité est considérée comme homogène au sein de la couche ZrO_2 , le modèle va calculer la diffusion des molécules oxydantes (O_2) et B_2O_3 au sein d'un seul pore, puis extrapoler ensuite à tout le matériau de façon calculatoire. Ainsi, le principe du modèle développé par Parthasarathy peut être résumé ainsi (cf. Figure 5.1.2) :

-le pore est divisé en deux zones : la zone vide, constituée de $N_2(g)$, d' $O_2(g)$ et de $B_2O_3(g)$, et la zone pleine, constituée de $B_2O_3(l)$. Dans la suite de cette section, le pore vide désigne la partie du pore non remplie de phase vitreuse, même s'il n'est pas vide à proprement parler.

-Le pore est cylindrique, et la diffusion à travers ZrO_2 sera négligée pour le moment.

-Sachant que l'on peut calculer la pression partielle d'oxygène à l'interface ZrB_2 - $B_2O_3(l)$, ainsi que la pression partielle à l'interface $B_2O_3(l)$ -pore vide, et que l'on connaît la pression partielle en $O_2(g)$ de l'air, on peut, via des lois de Fick modifiées Knudsen, calculer le flux d'oxygène à travers ces zones. De manière similaire, on peut calculer le flux de $B_2O_3(g)$ s'échappant du pore.

-Connaissant le flux entrant d'oxygène, on peut, de manière thermodynamique, calculer le volume de $ZrO_2(s)$ et de $B_2O_3(l)$ formé au cours du temps.

-Connaissant le taux de formation de $B_2O_3(l)$ généré par réaction entre ZrB_2 et O_2 , et le taux d'évaporation de $B_2O_3(l)$, on peut calculer l'évolution de l'épaisseur de la phase vitreuse au sein du pore au cours du temps.

-En fixant un taux de porosité f constant (typiquement 5%), on peut remonter à tous les "livrables" du modèle : épaisseur de ZrO_2 , épaisseur de $B_2O_3(l)$, variation de masse, taux de récession, tout cela en fonction du temps d'oxydation.

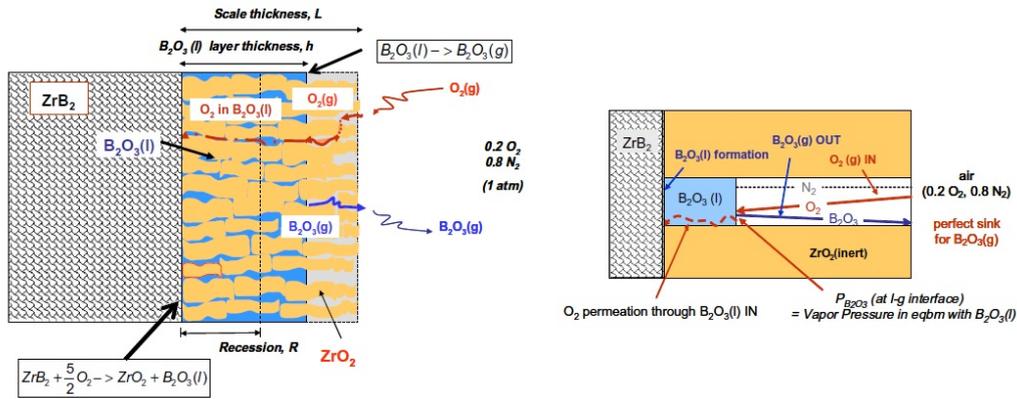


FIGURE 5.1.2 – Microstructures de l'échantillon ZrB_2 oxydé sous air en fonction de la gamme de température. [20]

Il convient de préciser que ce modèle est uniquement analytique. Il considère également un équilibre quasi-stationnaire.

Analysons à présent les différents paramètres du modèles : pour les différents calculs, nous utiliserons les exposants air, int, et mat pour désigner respectivement l'interface air-pore vide, pore vide-pore rempli de $B_2O_3(l)$, pore rempli de $B_2O_3(l)$ -matériau ZrB_2 .

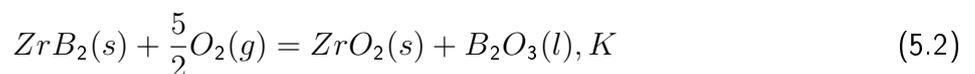
Les pressions partielles en O_2 et en B_2O_3 dans l'air ambiant sont :

$$P_{O_2}^{air} = 0,2 \text{ atm} \text{ et } P_{B_2O_3}^{air} = 0 \text{ atm}$$

La pression partielle de $B_2O_3(g)$ à l'interface $B_2O_3(l)$ -pore vide est déterminée par sa pression de vapeur saturante [84] (avec T la température en K) :

$$P_{B_2O_3}^{int}(atm) = 3 * 10^8 \exp\left(-\frac{45,686}{T}\right). \quad (5.1)$$

La pression partielle en $O_2(g)$ à l'interface ZrB_2 - $B_2O_3(l)$ se calcule à partir de l'activité de l'oxygène dans la constante K de la réaction :



$$K = \frac{a_{ZrB_2}(P_{O_2})^{5/2}}{a_{B_2O_3}a_{ZrO_2}} \quad (5.3)$$

En fixant les activités des composés non gazeux à 1, et en connaissant K [84], les auteurs parviennent à :

$$P_{O_2}^{mat}(atm) = 5 * 10^{10} \exp\left(-\frac{99,967}{T}\right) \quad (5.4)$$

Les coefficients de diffusion d'O₂(g) et de B₂O₃(g) sont obtenus à partir de formules permettant de calculer le coefficient de diffusion d'un élément gazeux dans un système multi-composants (ici N₂(g), O₂(g) et B₂O₃(g)). Si l'on nomme ces espèces de 1, 2 et 3, le coefficient de diffusion de 1 dans un mélange (1,2,3) s'écrit :

$$D_{1,(2,3)} = \frac{1}{\sum_{i=2}^3 (x_i/D_{1-i})}; \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_{j \neq 1} n_j}, \quad (5.5)$$

avec n la fraction molaire et D_{1-i} le coefficient de diffusion de 1 dans un mélange binaire de 1 et i . Les coefficients de diffusion binaires sont calculées à partir de la formule [85] :

$$D_{1-2} = \frac{0,0018583T^{3/2} \sqrt{(1/M_1 + 1/M_2)}}{r_{12}^2 \Omega_D P}, \quad (5.6)$$

où D_{1-2} est le coefficient de diffusion du gaz en $cm^2.s^{-1}$.

Les différents paramètres de cette équation étant : P la pression en atm ; M_i la masse molaire de i (g/mol). Les autres paramètres sont issus de la théorie cinétique des gaz. Ω_D représente l'intégrale de collision. $r_{12} = 0,5(r_1 + r_2)$ en Å. r est la notation utilisée par les auteurs, mais elle est plus usuellement notée σ et correspond au diamètre de collision à faible vitesse, propre à chaque molécule.

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,193000}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)}, \quad (5.7)$$

$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{12}}$ et correspond à la température réduite, $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$, ϵ étant l'énergie maximale d'attraction entre deux molécules en collision en ergs. Les valeurs $\frac{\epsilon}{k}$ pour chaque molécule sont tabulées. Ces différents paramètres sont disponibles grâce au travail de Svehla [86].

Enfin, si la taille du pore est faible, le chemin parcouru moyen est plus grand que la dimension caractéristique du système, et la diffusion des gaz est gouvernée par la diffusion de Knudsen D_K :

$$D_k = \frac{4}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{r}{2}, \quad (5.8)$$

où D_K est le coefficient de diffusion de Knudsen, M la masse molaire des espèces diffusantes et r le rayon du chemin poreux. Finalement, le coefficient de diffusion effectif :

$$D_{eff,1-2} = (D_k^{-1} + D_{1-2}^{-1})^{-1}. \quad (5.9)$$

En injectant $D_{eff,1-2}$ dans l'équation 5.6, on obtient donc les coefficients de diffusion d'O₂(g) et de B₂O₃(g) au sein du pore vide utilisés dans le modèle.

Concernant la perméabilité d'O₂ au sein de la phase vitreuse B₂O₃(l), les auteurs utilisent le coefficient de perméabilité à l'oxygène [87] :

$$\Pi_{O_2-B_2O_3} \text{ (mol/m s atm)} = 0,15 \exp\left(\frac{-16,000}{T}\right). \quad (5.10)$$

Le coefficient de perméabilité peut s'interpréter comme un coefficient de diffusion divisé par RT.

A ce stade, les coefficients de diffusion sont connus, ainsi que la plupart des pressions partielles nécessaires à la modélisation. En appliquant la loi de Fick à la diffusion des gaz au sein du pore, et

si l'on nomme L la taille de la couche de zircone, h l'épaisseur de la phase vitreuse et f la porosité, on obtient le flux entrant d'oxygène à travers le pore vide :

$$|J_{O_2}| = f D_{O_2} \frac{C_{O_2}^{air} - C_{O_2}^{int}}{L - h}, \quad (5.11)$$

ainsi que le flux sortant de $B_2O_3(g)$ à travers le pore vide :

$$J_{B_2O_3} = f D_{B_2O_3} \frac{C_{B_2O_3}^{int} - C_{B_2O_3}^{air}}{L - h} \quad (5.12)$$

Il faut maintenant définir la pression partielle en O_2 à l'interface $B_2O_3(l)$ -pore vide. Cela est fait à partir de l'hypothèse d'un équilibre quasi-stationnaire. Dans ce cas, la formation de $B_2O_3(l)$ (et, de fait, $ZrO_2(s)$) est simplement limitée par la diffusion de l'oxygène. On a donc $J_{O_2} = \frac{5}{2} \dot{n}_{B_2O_3}$. A partir de la même hypothèse, on considère que le flux de $B_2O_3(g)$ dans le pore vide est égal au taux de formation de $B_2O_3(l)$: $J_{B_2O_3} = \dot{n}_{B_2O_3}$.

Ce qui permet d'obtenir finalement :

$$C_{O_2}^{int} = C_{O_2}^{air} - \frac{5}{2} \frac{D_{B_2O_3}}{D_{O_2}} (C_{B_2O_3}^{int} - C_{B_2O_3}^{air}). \quad (5.13)$$

sachant que $C_{B_2O_3}^{air} = 0$.

Toutes les pressions partielles (ou concentrations) et les coefficients de diffusion sont connus. La dernière étape consiste à trouver une équation permettant de lier la taille du pore L avec l'épaisseur h de la phase $B_2O_3(l)$. Ceci est fait en considérant le flux d'oxygène à travers $B_2O_3(l)$:

$$|J_{O_2}(B_2O_3)| = \frac{\Pi_{O_2-B_2O_3}}{h} f [P_{O_2}^{int} - P_{O_2}^{mat}]. \quad (5.14)$$

Ce flux est égal à celui d' O_2 dans le pore vide. On obtient alors :

$$h = qL; \quad q = \frac{\Pi_{O_2-B_2O_3} (P_{O_2}^{int} - P_{O_2}^{mat})}{D_{O_2} (C_{O_2}^{air} - C_{O_2}^{int}) + \Pi_{O_2-B_2O_3} (P_{O_2}^{int} - P_{O_2}^{mat})} \quad (5.15)$$

On peut alors calculer la taille de la couche d'oxyde (L) via l'équation :

$$\frac{dL}{dt} = \left(\frac{1}{1-f} \right) \frac{2}{5} J_{O_2} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}}, \quad (5.16)$$

$$L^2 = 2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \right) \left(\frac{f}{1-f} \right) D_{O_2} \frac{C_{O_2}^a - C_{O_2}^i}{L(1-q)} \right] t. \quad (5.17)$$

La récession du substrat est donnée par :

$$R = L(1-f) \frac{M_{ZrB_2} / \rho_{ZrB_2}}{M_{ZrO_2} / \rho_{ZrO_2}}. \quad (5.18)$$

La variation de masse totale par unité de surface est donnée par :

$$\frac{\Delta W}{A} = L \rho_{ZrO_2} (1-f) + h f \rho_{B_2O_3} - R \rho_{ZrB_2}. \quad (5.19)$$

5.2 Description du modèle sous Comsol

En premier lieu, nous avons essayé d'adapter ce modèle à Comsol. Il nous a donc fallu définir quel type de modèle choisir : 3D, 2D, 1D etc... Nous avons choisi un modèle 1D. L'intérêt d'un modèle monodimensionnel est certes la réduction du temps de calcul, mais au vu des physiques que l'on va considérer (Diffusion par loi de Fick notamment), il est inutile de faire un modèle 2D voire 3D. Ici, nous voulons simplement simuler la croissance des couches oxydées en fonction du flux d'oxygène au sein du pore.

Un schéma du modèle, ainsi que son principe, est présenté en Figure 5.2.1. Le modèle Comsol est constitué de trois frontières, représentant les trois interfaces et numérotées de 1 à 3. Entre ces frontières, deux domaines, le premier représentant la couche $B_2O_3(l)$ et le second le pore vide.

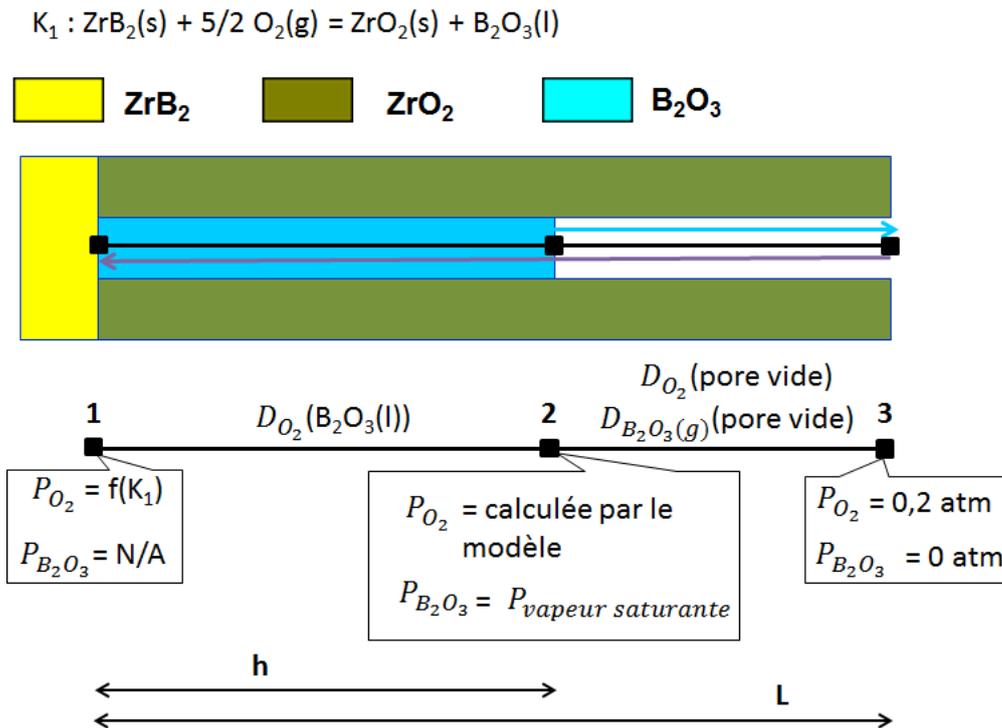


FIGURE 5.2.1 – Schéma de principe du modèle Comsol, et comparaison avec la microstructure du matériau. Le rayon du pore est fixé à $0,5 \mu m$ et la porosité à $0,05$.

La géométrie initiale est donc constituée de deux zones : le pore vide et le pore rempli. Pour des raisons de succès de calcul, nous sommes obligés de postuler l'existence d'une couche oxydée à $t = 0$. L'épaisseur de la couche totale est notée L , et l'épaisseur de la phase B_2O_3 est notée h , comme précédemment. L'objectif de notre modèle va être de modifier cette géométrie *au cours* du calcul. Trois modules ont été utilisés pour réaliser ce modèle, et nous allons les détailler séparément :

MODULE TRANSPORT D'ESPÈCES DILUÉES

Ce module va assurer le calcul des flux des espèces gazeuses sélectionnées. Dans notre cas, deux espèces sont sélectionnées : $O_2(g)$ et $B_2O_3(g)$. Pour que le modèle fonctionne, il faut injecter les conditions aux frontières : on définit ainsi les pressions partielles des gaz, ainsi que les conditions limites (*cf.* Figure 5.2.1).

L'autre étape consiste à injecter les coefficients de diffusion des différents domaines, pour chaque espèce gazeuse.

Une différence avec le modèle de Parthasarathy est que nous ne fixons pas la pression partielle en $O_2(g)$ à l'interface B_2O_3 ($P_{O_2}^2$). En effet, nous avons vu que pour calculer cette valeur, il était nécessaire de postuler un équilibre quasi-stationnaire. Or ceci nous handicape car nous voulons pouvoir introduire du transitoire. Pour contourner cette contrainte, une solution a été de faire

tourner, avant chaque calcul en temporel, une étape stationnaire ne concernant que le module transport d'espèces chimiques. Cela permet au modèle de calculer un gradient de concentration d'espèces en accord avec les coefficients de diffusion introduits. Cela sert également de valeur initiale avant de démarrer l'analyse temporelle.

Une fois que cela est fait, le modèle peut calculer la concentration des espèces gazeuses dans toute la géométrie.

MODULE ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES ORDINAIRES (EDO)

Ce module permet de résoudre des équations différentielles, tout en y injectant des données issues du calcul effectué par le précédent module. Ce module va nous permettre de calculer la variation au cours du temps de l'épaisseur de la couche d'oxyde L , et de la phase vitreuse h . L'avantage de Comsol est que nous allons pouvoir nous affranchir du paramètre q qui liait L et h . En effet, grâce au module Transport d'Espèces Diluées, les équations différentielles peuvent accéder au flux de diffusion des différentes espèces. Ainsi, on peut calculer L directement à partir de :

$$\frac{dL}{dt} = \left(\frac{1}{1-f} \right) \frac{2}{5} J_{O_2} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}}, \quad (5.20)$$

et h à partir du flux entrant d' $O_2(g)$ au niveau de la frontière 1 et du flux sortant de $B_2O_3(g)$ au niveau de la frontière 3 :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{M_{B_2O_3}}{\rho_{B_2O_3}} \left(\frac{1}{f} \right) \left(\frac{3}{5} J_{O_2}^1 - J_{B_2O_3}^3 \right), \quad (5.21)$$

Ces deux dernières équations sont importantes, car elles constituent une différence importante avec la version de Parthasarathy. Le fait de séparer dans le modèle L et h nous permettra ensuite d'effectuer des modifications rapides de température, ce que le paramètre q nous empêchait de faire car il était issu d'une hypothèse quasi-stationnaire. Le fait de ne faire dépendre L et h que des flux d' O_2 et de $B_2O_3(g)$ va permettre d'introduire du transitoire dans une analyse sinon uniquement stationnaire.

MODULE GÉOMETRIE DÉFORMÉE

Ce module va permettre de faire le lien entre les deux précédents. Le module de transport permet de calculer les différents flux d'espèces gazeuses à travers le pore. Le module EDO permet, à partir de ces flux, de calculer l'évolution des couches oxydées en fonction du temps. Le module Géométrie Déformée va, quant à lui, permettre de modifier effectivement la géométrie et le maillage du modèle, pour rendre compte de la croissance des couches.

Ainsi, la géométrie est déformable. La frontière 1 est le seul point fixe. Pour les deux autres frontières, une vitesse de déformation est imposée. Pour la frontière 2, la vitesse de déformation est $\frac{dh}{dt}$, et pour la frontière 3, la vitesse de déformation est $\frac{dL}{dt}$. Ceci est illustré en Figure 5.2.2.

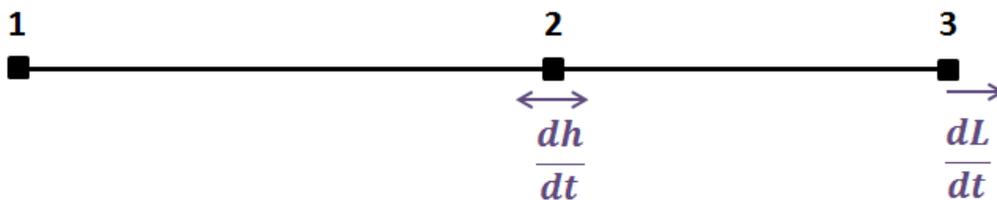


FIGURE 5.2.2 – Illustration des frontières mobiles sur la géométrie du modèle. Notons que la frontière 2 peut bouger dans les deux sens, tandis que la frontière 3 ne peut qu'aller vers la droite ici, dans le sens de la croissance de ZrO_2 .

Ainsi, en fonction de l'évolution de la taille des couches, la géométrie du modèle s'adapte en permanence et reflète la taille calculée des couches oxydées. Pour illustrer cela, la Figure 5.2.3 présente l'évolution de la taille de la géométrie du modèle durant une simulation (oxydation de ZrB_2 sous

air pendant 1 h). On remarque qu'à $t = 0$, la géométrie a une taille de $10 \mu m$: c'est la taille initiale (choisie arbitrairement) du pore sur lequel on va modéliser la croissance. C'est un paramètre qui a peu d'influence, sauf sur la stabilité du modèle en conditions initiales. Dans l'état actuel du modèle, les simulations sont lancées avec une taille initiale de pore de $0,1 \mu m$, ce qui est satisfaisant. L'objectif est en effet d'avoir une taille de pore initiale la plus faible possible, puisqu'au départ il n'est pas censé y avoir de couche oxydée en surface.

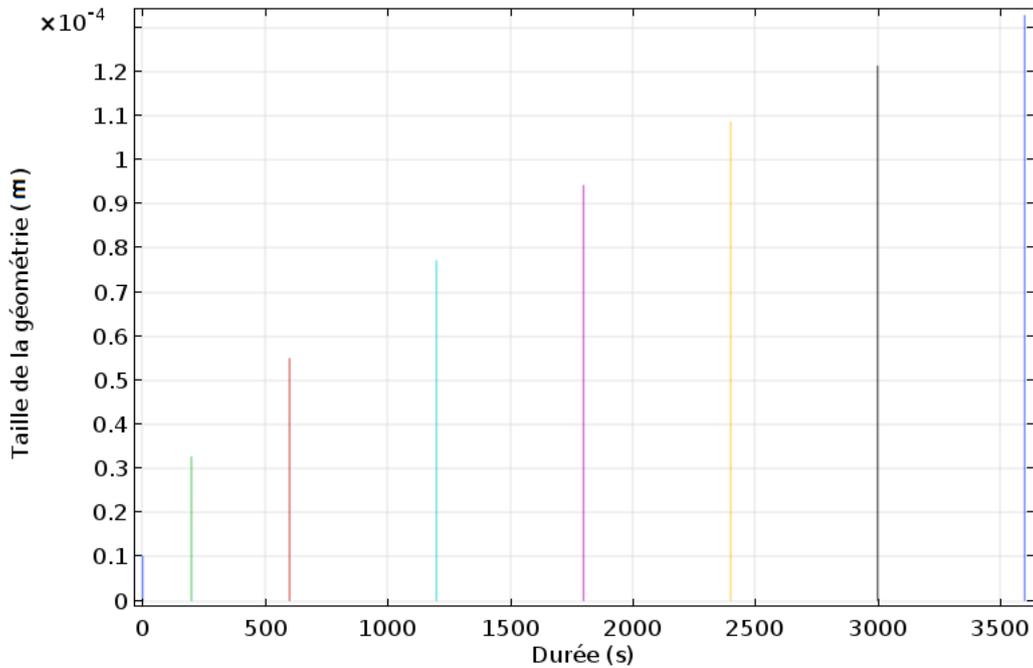


FIGURE 5.2.3 – Évolution de la taille de la géométrie du modèle en fonction de la durée pendant une simulation.

Ce qui est important est que c'est bien la géométrie du modèle qui évolue, ce qui signifie que le maillage constitutif évolue également. Entre autres, il est important que les frontières du modèle s'ajustent en permanence. Pour illustrer cela, les Figures 5.2.4a et 5.2.4b présentent la concentration en O_2 et en $B_2O_3(g)$ en fonction des coordonnées du matériau. Il s'agit de la même simulation, mais plusieurs durées différentes ont été sélectionnées. La concentration en O_2 est caractérisée par deux pentes différentes. La première part du point d'origine du matériau (interface $ZrB_2-B_2O_3(l)$). Elle représente la diffusion d' O_2 au sein de la phase $B_2O_3(l)$. La rupture de pente se produit à $x = h$, *i.e.* à l'interface $B_2O_3(l)$ -pore vide. Cette rupture de pente traduit le passage de l' O_2 d'un milieu où le coefficient de diffusion est moins élevée (dans $B_2O_3(l)$) à un milieu où il est plus élevé (le pore vide). On peut ainsi remarquer que l'endroit où cette rupture de pente s'effectue, et qui correspond du point de vue du modèle à la frontière 2, se déplace avec le temps : c'est le signe que la géométrie du modèle, ses domaines et ses frontières évoluent avec le temps. Parallèlement, la concentration en $B_2O_3(g)$ diminue progressivement au sein du pore vide jusqu'à atteindre 0. Cependant, on remarquera que la concentration en $B_2O_3(g)$ est constante et élevée avant la rupture de pente. Ceci est un artifice de calcul. Afin d'avoir un modèle fonctionnel et stable, il faut que l'espèce diffusante ait une concentration non nulle de part et d'autres de la frontière. La concentration en $B_2O_3(g)$ est donc fixée dans ce domaine à la valeur utilisée pour calculer la pression partielle en $B_2O_3(g)$ à la frontière 2. Ceci n'a pas d'incidence sur le modèle.

Il convient de préciser que ce module est difficile à manier avec Comsol, et peut être source de certaines erreurs : inversion de maille, croissance exponentielle qui influe sur la géométrie etc... Néanmoins, le fait de pouvoir gérer, de façon indépendante, la croissance des différentes couches, est une caractéristique importante du modèle, et reflète mieux la physique sous-jacente.

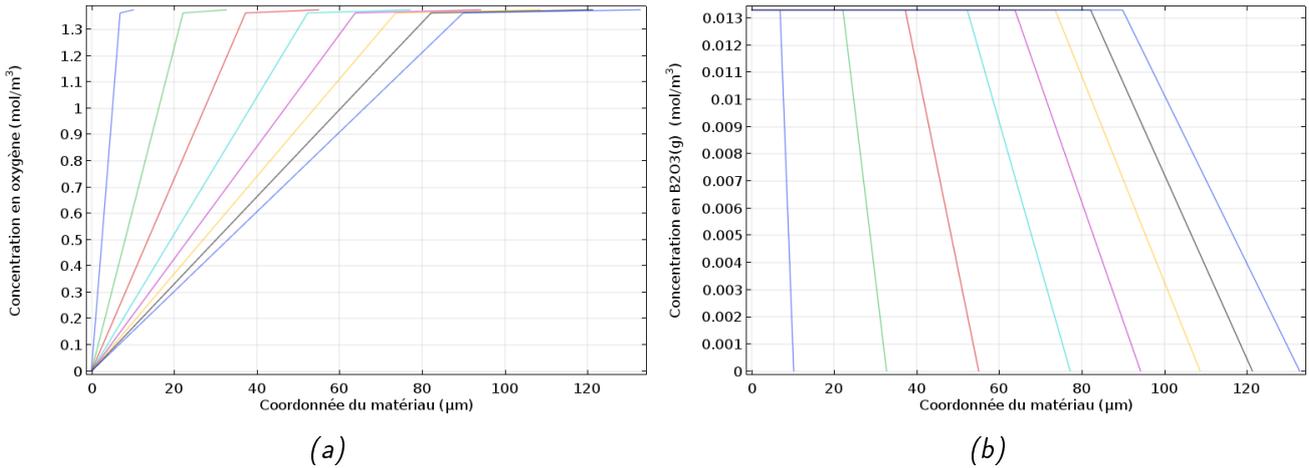


FIGURE 5.2.4 – oncentration calculée en (a) O_2 et (b) $B_2O_3(g)$ en fonction des coordonnées matériaux lors d'une simulation d'oxydation de ZrO_2 sous air à 1500° . Les durées correspondantes sont, de gauche à droite : 0, 200, 600, 1200, 1800, 2400, 3000 et 3600 s.

Enfin, la dernière étape est de faire passer le calcul en dynamique, et pour ce faire, la température doit devenir une variable dépendant du temps. En effet, ceci est une problématique inhérente à Comsol : la température peut être définie en tant que variable ou en tant que paramètre. Les premières modélisations avaient la température comme paramètre, autrement dit, celle-ci était constante au fil du temps. Or, un des intérêts de la modélisation était par exemple de simuler une expérience ATG, dans laquelle la température augmente au fil du temps. Il a donc fallu passer la température en tant que variable. Or, cela entraîne une cascade de conséquences sur tous les autres paramètres dépendant de la température, qu'il a également fallu passer en variables.

Ainsi, une fois que la température est devenue une variable, le modèle est capable de simuler la croissance des couches, d'avoir une géométrie qui reflète en permanence la taille effective des différentes couches, de réagir aux variations de température c'est-à-dire dans des cas où l'équilibre quasi-stationnaire ne peut plus être postulée.

Il faut également considérer le maillage. Il n'a rien de particulier en soi, surtout vu la simplicité de la géométrie. Il faut simplement faire attention à faire un maillage très serré au départ, afin de prendre en compte l'extension de la géométrie, qui se fait à nombre de noeuds de maille constant.

5.3 Résultats obtenus grâce au modèle

En premier lieu, nous allons comparer les résultats de notre modèle avec ceux obtenus par celui de Parthasarathy. Cela permettra de valider le fait que notre modèle peut, via une méthode différente, reproduire les résultats déjà obtenus.

La première comparaison concerne l'oxydation de ZrB_2 sous air pendant 1h (Figure 5.3.1). Le modèle permet de calculer la récession au cours du temps, via la formule :

$$Rec = L(1 - f) \frac{M_{ZrB_2} / \rho_{ZrB_2}}{M_{ZrO_2} / \rho_{ZrO_2}}. \quad (5.22)$$

La seconde comparaison concerne la variation de masse de l'échantillon ZrB_2 au cours d'une oxydation de 2h (Figure 5.3.2b).

La troisième comparaison concerne la taille de la couche d'oxyde L à l'issue d'une oxydation sous air de 5h (Figure 5.3.3b).

Enfin, on peut comparer la proportion relative de la fraction de $B_2O_3(l)$ dans la couche vitreuse (autrement dit h/L) en fonction de la température. Dans le modèle de Parthasarathy, cette fraction

5.3. RÉSULTATS OBTENUS GRÂCE AU MODÈLE

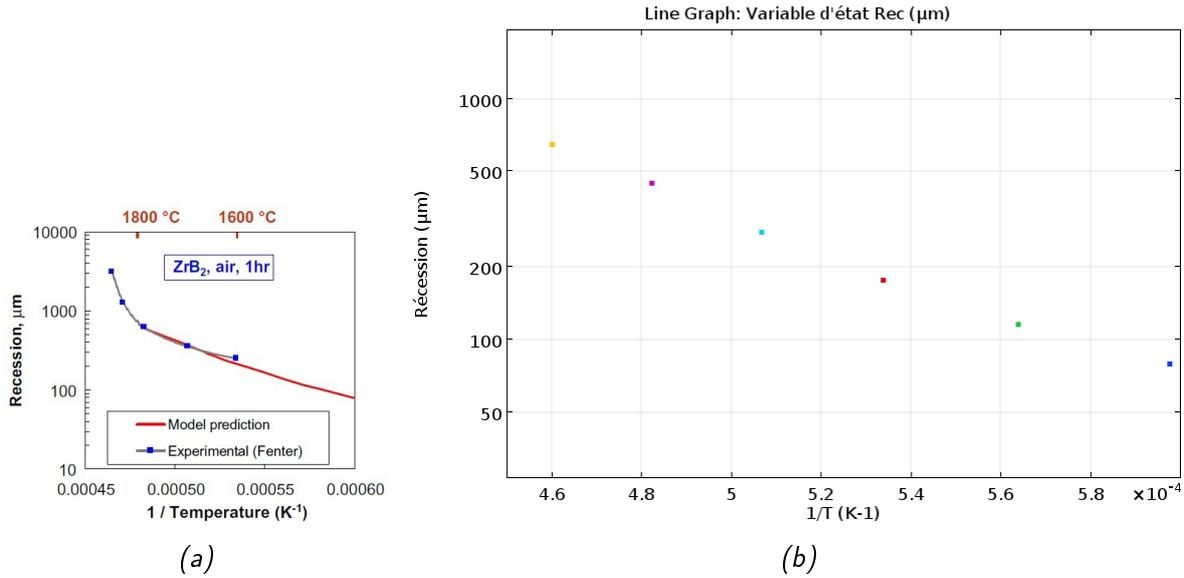


FIGURE 5.3.1 – (a) Récession de Zr_2 après 1h d'oxydation en fonction de $1/T$. En rouge, le résultat du modèle de Parthasarathy comparé avec les valeurs expérimentales. (b) Récession de Zr_2 au bout d'1 h d'oxydation sous air en fonction de $1/T$ calculée par notre modèle.

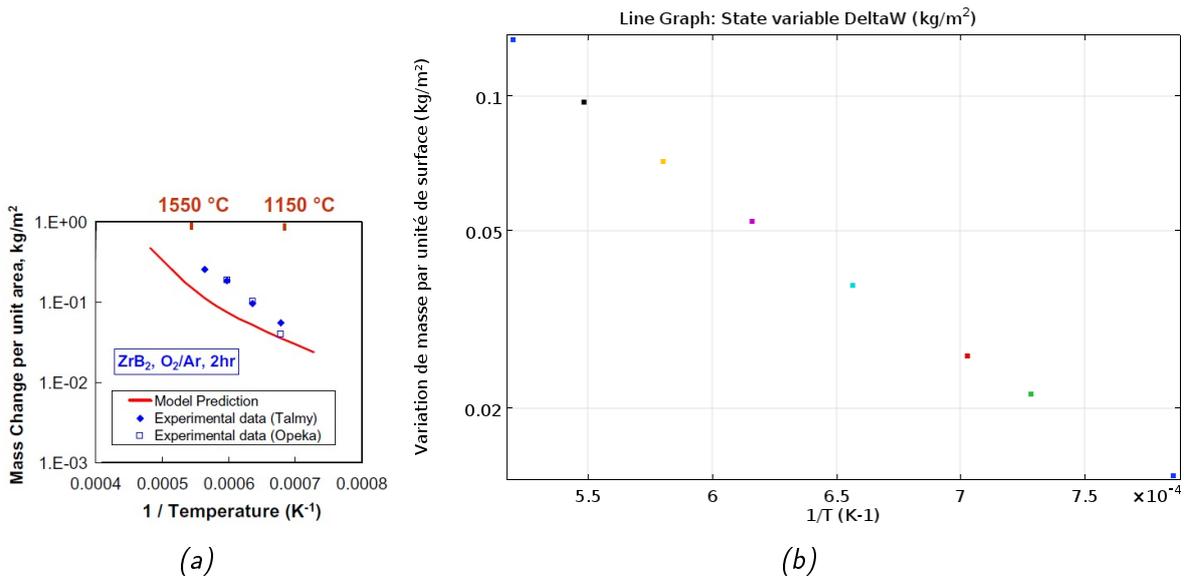


FIGURE 5.3.2 – (a) Variation de masse par unité de surface de Zr_2 après 2h d'oxydation en fonction de $1/T$. En rouge, le résultat du modèle de Parthasarathy comparé avec les valeurs expérimentales. (b) Variation de masse par unité de surface de Zr_2 au bout de 2 h d'oxydation sous air en fonction de $1/T$ calculée par notre modèle.

est fixée par le paramètre q . Dans le notre, elle est une conséquence du calcul des flux des espèces gazeuses au sein du pore. Néanmoins, lors d'un essai à température constante, le rapport h/L est constant dès les premières secondes de simulation. On peut donc comparer les valeurs obtenues (Figure 5.3.4b).

Ces comparaisons permettent de valider le fait que notre modèle est capable, si l'on réplique les différents paramètres de calcul, d'obtenir des résultats similaires. Cela valide que notre méthode différente pour calculer la variation d'épaisseur des différentes couches fonctionne dans le cas d'expériences isothermes.

Pour tester notre modèle en conditions non isothermes, on impose une température variable :

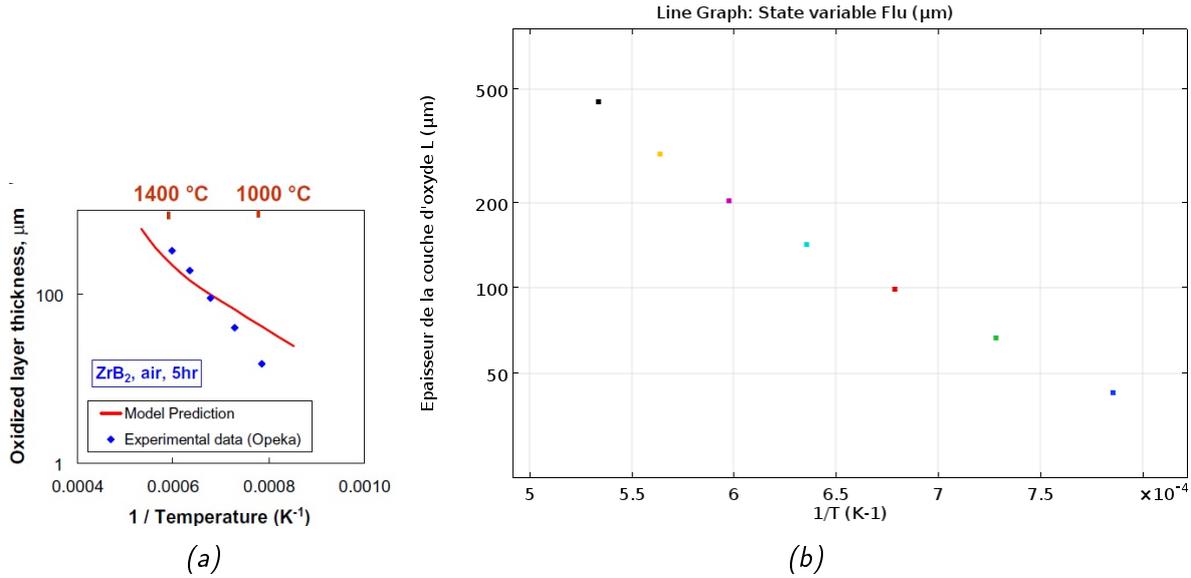


FIGURE 5.3.3 – (a) Épaisseur de la couche d'oxyde développée par Zr_2 après 5 h d'oxydation en fonction de $1/T$. En rouge, le résultat du modèle de Parthasarathy comparé avec les valeurs expérimentales. (b) Épaisseur de la couche d'oxyde développée par Zr_2 au bout de 5 h d'oxydation sous air en fonction de $1/T$ calculée par notre modèle.

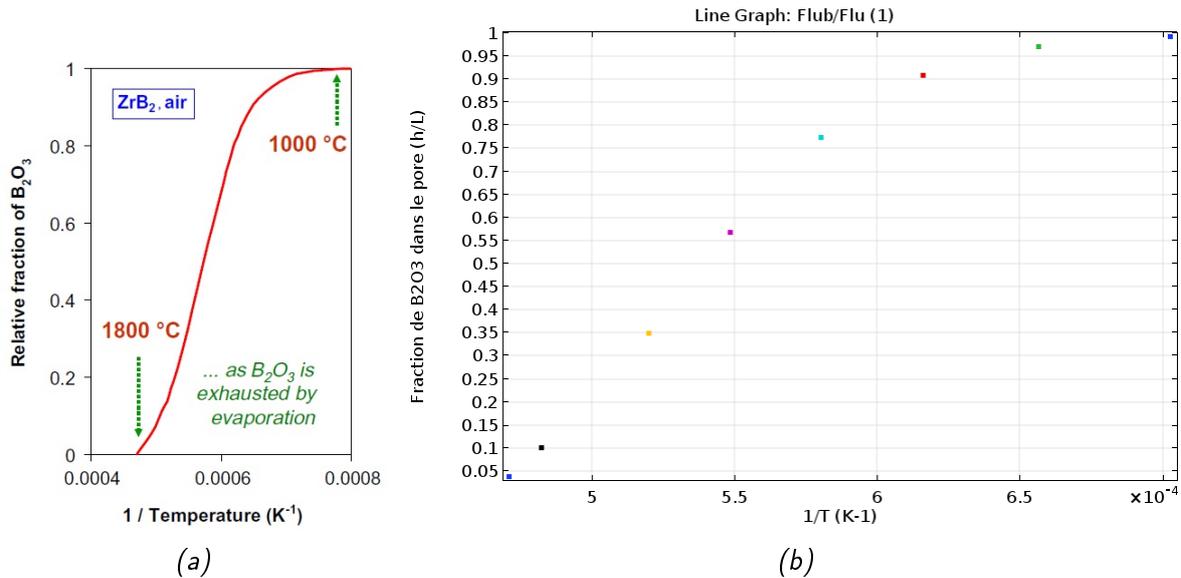


FIGURE 5.3.4 – (a) Proportion de $B_2O_3(l)$ dans le pore en fonction de la température, selon le modèle de Parthasarathy (b) cette même proportion h/L , calculée selon notre modèle, à l'issue de 200 s d'oxydation sous air (temps choisi arbitrairement).

la Figure 5.3.5 présente un cas où la température passe de 1300 à 1800°C à 10°C/min. Une fois à 1800°C, la température est maintenue constante pendant 600 s. Le graphe présente l'évolution de la taille de la couche oxydée L et de l'épaisseur de la phase $B_2O_3(l)$ h au sein du pore. Ce graphe permet de visualiser les comportements différents des différentes couches en fonction de la température. La couche ZrO_2 (L) est constamment croissante, ce qui est logique puisque notre modèle ne prend pas en compte d'éventuels phénomènes d'ablation ou de dissolution dans la phase vitreuse. En revanche, l'épaisseur de la phase $B_2O_3(l)$ au sein du pore atteint un maximum vers 1580°C, puis diminue ensuite. Cela signifie qu'à cette température, la formation de $B_2O_3(l)$ ne suffit plus à compenser son évaporation. Enfin, lorsque la rampe de température est terminée, son épaisseur réaugmente, mais

5.3. RÉSULTATS OBTENUS GRÂCE AU MODÈLE

moins vite que ne croît celle de ZrO_2 .

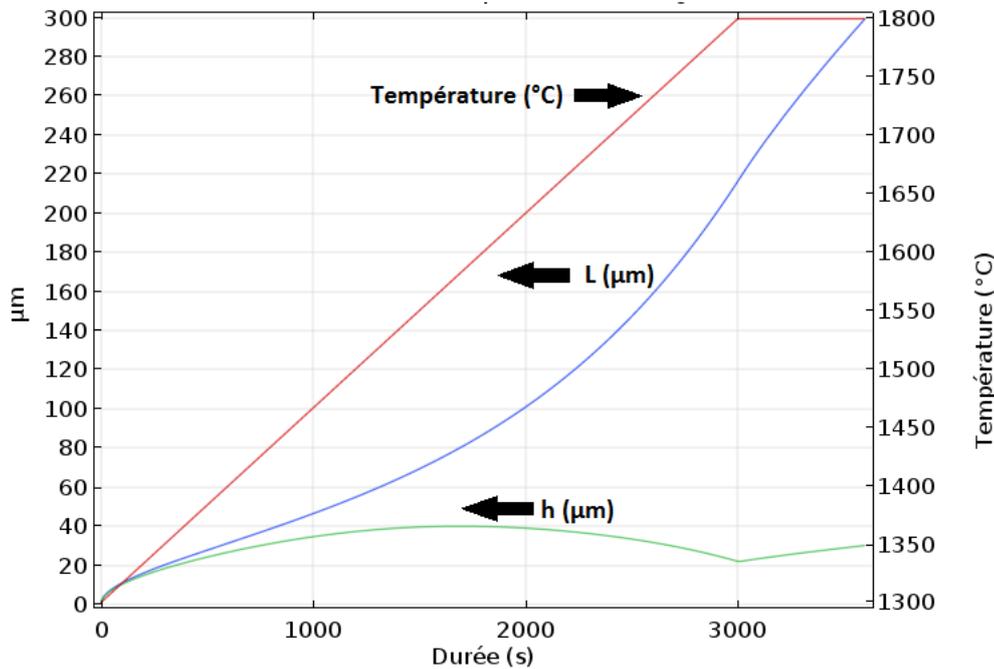


FIGURE 5.3.5 – Évolution de la température, la taille de la couche oxydée L et de l'épaisseur de la phase $B_2O_3(l)$ h au sein du pore en fonction de la durée.

La Figure 5.3.6 s'intéresse uniquement à la partie de la simulation où la température augmente. Elle présente la variation de masse ainsi que de l'épaisseur de $B_2O_3(l)$ en fonction de la température (sachant que la rampe est de $10^\circ C/min$). On reconnaît la variation de h en fonction de la température. On observe une légère rupture de pente de la courbe du gain de masse au moment où $B_2O_3(l)$ atteint son maximum. Cela est en accord, sur le principe, avec ce qui est généralement admis et théorisé lors d'une analyse ATG de ZrB_2 : lorsque la phase vitreuse commence à s'évaporer de façon trop importante, le gain de masse augmente également de manière plus importante, car la barrière de diffusion étant moins épaisse, l'oxydation de ZrB_2 se fait de façon plus intense, et le gain de masse du fait de la formation de ZrO_2 l'emporte largement sur la perte de masse due à l'évaporation de B_2O_3 . Cette modélisation est donc en accord avec les phénomènes expérimentaux observés [10]. Néanmoins, le modèle surévalue la température à laquelle cette transition a lieu.

Enfin, nous avons voulu simuler une hausse soudaine de température, afin de voir comment le modèle s'adapte. L'idée sous-jacente est d'éventuellement relier le résultat de cette simulation à ce que nous avons observé durant les essais LIF, durant lesquels nous avons constaté qu'un léger pic de puissance du laser CO_2 entraînait une augmentation du signal LIF. Pour cette simulation, nous allons donc simuler une hausse de température de $40^\circ C$. Pour ce faire, la fonction Température est définie par une fonction step, qui permet d'augmenter la température de $40^\circ C$ dans un intervalle de 2 secondes (Figure 5.3.7).

La simulation dure 80 s. Ceci nous permet d'évaluer l'effet de la hausse de température (à 60 s) sur l'épaisseur de $B_2O_3(l)$ dans le pore une fois que celle-ci a eu le temps de se former. Les résultats en fonction de la température initiale sont présentés en Figure 5.3.8.

Les différentes courbes présentant h en fonction de t montrent bien la diminution de l'épaisseur de $B_2O_3(l)$ lors d'une hausse soudaine de température. Cet effet est d'autant plus important que la température est élevée. Ainsi, ceci nous permet de confirmer *a posteriori* l'analyse que nous avons effectué sur les résultats des mesures LIF. Nous avons en effet attribué les hausses de signal LIF à un pic de puissance laser CO_2 , celui-ci entraînant une hausse de température de la surface de l'échantillon. Ensuite, nous avons postulé que cette hausse soudaine de température perturbait la phase vitreuse, et qu'une évaporation subite de $B_2O_3(l)$ entraînait la hausse de signal. Ensuite, ce

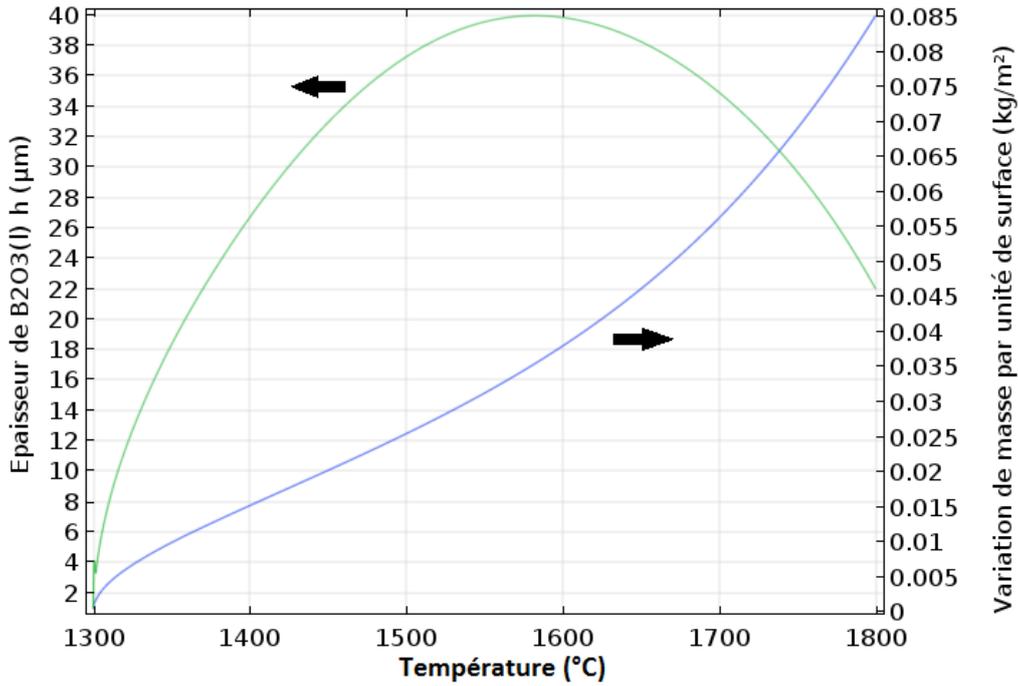


FIGURE 5.3.6 – Évolution de l'épaisseur de la phase $B_2O_3(l)$ h et de la variation de masse par unité de surface du matériau en fonction de la température

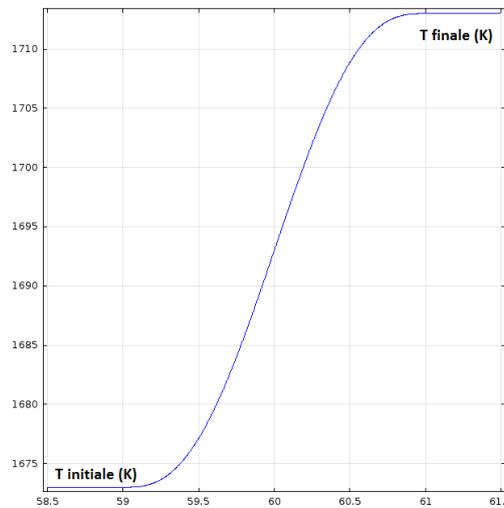


FIGURE 5.3. – Fonction step, utilisé pour simuler un hausse soudaine de température. avant $t = 59$ s, la température est $T_{initial}$. Entre 59 et 61 s, la température passe de $T_{initial}$ à T_{finale} , après 61 s, la température est T_{finale}

signal revient à la normale du fait de la reformation de la phase vitreuse. C'est bien ce qui est observé lors des simulations. Le fait qu'expérimentalement la phase vitreuse était borosilicatée, alors que dans le modèle elle n'est constituée que de $B_2O_3(l)$ ne modifie pas l'interprétation générale. On observe une diminution subite de l'épaisseur de $B_2O_3(l)$ à 60 s, puis cette épaisseur réaugmente.

5.3.1 Conclusion

Ce modèle constitue une ébauche par rapport aux objectifs initiaux fixés. Cependant, il est capable de reproduire les résultats du modèle sur lequel nous sommes basés au départ. La vraie valeur ajoutée consiste en la modélisation d'une géométrie mobile, capable de reproduire en

5.3. RÉSULTATS OBTENUS GRÂCE AU MODÈLE

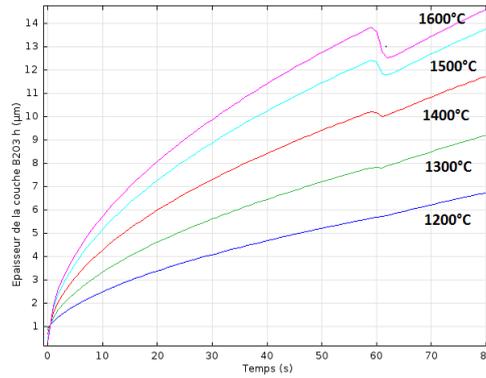


FIGURE 5.3. – Épaisseur h de la phase $B_2O_3(l)$ au sein du pore en fonction du temps. La température augmente de 40° entre $t = 59$ s et $t = 61$ s.

permanence la microstructure calculée. En outre, ce calcul n'est plus seulement analytique, mais il intègre des données physiques telles que le flux de diffusion des molécules pour ajuster cette microstructure. Enfin, nous avons vu que ce modèle permettait de simuler des rampes ou des sauts de température, et que la microstructure dépendait de cette variation de température avec le temps. Nous sommes donc capables d'introduire un aspect cinétique dans un modèle fondamentalement basé sur la thermodynamique.

De nombreuses perspectives existent, et des améliorations pourront être apportées. La première sera l'usage de valeurs thermodynamiques correctes. Par exemple, il semble que la pression de vapeur saturante de B_2O_3 soit sous-évaluée dans ce modèle, ce qui conduit à observer par simulation des couches $B_2O_3(l)$ plus stables que ce qu'elles ne sont en réalité à haute température. Il est également possible de modifier le taux de porosité et la taille des pores en fonction de la température. L'avantage de Comsol est qu'il est également possible de coupler ces physiques avec d'autres, afin de tenir compte du gradient de température au sein du matériau par exemple.

Conclusion générale et perspectives

L'intérêt récent pour des applications aéronautiques telles que les avions hypersoniques, les véhicules à rentrée atmosphérique réutilisables, ou l'augmentation de la température de fonctionnement des chambres de combustion pour en augmenter l'efficacité implique la nécessité de développer des matériaux capables de résister, chimiquement et mécaniquement, à des environnements oxydants à ultra-haute température. Les matériaux ZrB_2 -SiC (ZS) et HfB_2 -SiC (HS) sont les plus prometteurs et les plus étudiés. Cependant, l'oxydation de ces matériaux sous vapeur d'eau est très peu étudiée, alors que l'eau est un produit de combustion, et son influence sur l'oxydation des matériaux doit donc être prise en compte. Ainsi, cette thèse a pour objectif de tester la résistance à l'oxydation sous vapeur d'eau de quatre matériaux : ZrB_2 -SiC, HfB_2 -SiC, HfB_2 -SiC- Y_2O_3 (avec 3 ou 20 vol% d' Y_2O_3 , notés respectivement HSY et HSY20)). Les différents échantillons oxydés sont analysés et caractérisés afin d'extraire les mécanismes et cinétiques d'oxydation en fonction du matériau et de la température. Pour aller plus loin dans la compréhension, une campagne d'essais associée à la LIF a été effectuée pour comprendre le comportement de la phase vitreuse *pendant* l'oxydation, et une première modélisation de la croissance de couches sur un matériau monphasé a été effectuée.

Le premier chapitre a été l'occasion de faire un état de l'art sur l'oxydation des Céramiques Ultra-Haute Température ou UHTC. Le rôle protecteur de la phase vitreuse formée *in situ* a ainsi été souligné. Sous air, en-dessous de $1200^\circ C$, c'est le $B_2O_3(l)$ formé par l'oxydation de MeB_2 qui assure, en nappant la surface, le rôle de barrière à l'oxydation. Au-dessus de $1300-1400^\circ C$, l'oxydation passive du SiC permet, par la formation de $SiO_2(l)$, de former un verre borosilicate qui est plus visqueux et moins sujet à la volatilisation, donc plus à même d'assurer la protection du matériau à des températures où le B_2O_3 seul s'évapore de façon catastrophique. Enfin, à très haute température ($> 1800-1900^\circ C$), la stabilité de cette phase vitreuse est fortement amoindrie en surface du fait de sa volatilisation excessive, et les cinétiques s'accroissent. Cependant, à ultra-haute température, d'autres phénomènes comme le frittage de la couche oxydée laissent penser que d'autres mécanismes pourraient apporter une protection vis-à-vis de l'oxydation. Cette étude bibliographique a également permis de balayer les différents paramètres influençant le comportement à l'oxydation du matériau : concentration initiale en SiC, présence ou non d'additifs, nature de l'atmosphère oxydante, pression partielle en O_2 . Ces paramètres influent notamment sur la formation de la phase vitreuse. Enfin, ce chapitre a évoqué les spécificités de l'oxydation sous vapeur d'eau. La tendance constatée est que l'oxydation du SiC et des UHTC, est accélérée sous vapeur d'eau, même si cet effet est mitigé pour les matériaux à base d' HfB_2 . Cependant, les températures étudiées sont généralement assez faibles (jusqu'à $1400^\circ C$).

Les différents bancs d'essai et instruments ont été décrits dans le deuxième chapitre. L'accent a été mis sur la description du Banc Laser d'oxydation (BLOX), qui nous a permis de réaliser des tests d'oxydation à ultra-haute température (jusqu'à $2400^\circ C$) sous atmosphère contrôlée. Le contrôle de la composition de l'environnement oxydant est en effet un point critique pour l'analyse ultérieure des résultats. La mise en place du moyen d'essai permettant d'effectuer les mesures LIF a également été décrite. En effet, cela nous a permis de réaliser des mesures spectroscopiques *in situ* au-dessus de matériaux chauffés par laser CO_2 , sous atmosphère contrôlée. Les analyses spectroscopiques *in situ* sur des UHTC sont également rares dans la littérature, alors que l'importance de la phase vitreuse surfacique dans le comportement à l'oxydation est reconnue.

Le troisième chapitre a présenté les microstructures, ainsi que les analyses DRX, des différents matériaux oxydés en fonction de la température et de la durée de palier. Cette étude a permis d'identifier les températures de transition, de caractériser la phase vitreuse et d'analyser les différentes couches oxydées. Ainsi, en-dessous de 1900°C, tous les matériaux présentent une couche oxydée MeO_2 plutôt homogène, ainsi qu'une phase vitreuse nappant la surface. La microstructure de ZS évolue brusquement entre 1900 et 2000°C, passant d'une couche ZrO_2 colonnaire et régulière à une couche irrégulièrement poreuse et constituées de grain densifiés. Les matériaux HS et HSY présentent également une transition brusque, mais entre 2000 et 2200°C. On a ainsi vu que HS présentait une couche HfO_2 dense et homogène en surface jusqu'à 2000°C, et que celle-ci était recouverte, parfois irrégulièrement, de phase vitreuse. Quant à HSY, sa microstructure en-deçà de 2000°C est caractérisée par une couche HfO_2 colonnaire, surplombée de phase vitreuse répartie de façon homogène. Or, à 2200°C, les microstructures de ces deux matériaux changent drastiquement : la couche HfO_2 devient épaisse et présente des macro-porosités. Pour les trois matériaux, la transition est concomitante de la disparition en surface de la phase vitreuse, du fait de sa volatilisation, celle-ci se produisant à des températures plus faibles pour ZS. A 2300°C, HS et HSY présentent des couches HfO_2 décollées et poreuses. A 2400°C, les comportements divergent : HS développe une couche HfO_2 surfacique très dense, signe d'un frittage de cette couche en cours d'oxydation, tandis qu'HSY s'est totalement dégradé mécaniquement, et présente de nombreux signes d'ablation, de fissures et de décollements. Il a été montré l'influence de la présence ou non d'yttrine dans la microstructure finale après oxydation. Les matériaux HSY présentent en effet des phases vitreuses constellées de cristallites, ceux-ci étant majoritairement de l'hafnie stabilisée par l'yttrine sous forme fluorite. L'yttrine peut être solubilisée dans la phase vitreuse, modifiant radicalement ses propriétés, et donc la microstructure finale : on a ainsi montré que la structure colonnaire systématique développée par la couche HfO_2 des matériaux HSY entre 1800 et 2000°C était due au mouvement convectif de la phase vitreuse facilitée par une viscosité amoindrie ainsi qu'à sa capacité renforcée de solubiliser HfO_2 . Ces deux phénomènes expliquent la formation d'une microstructure colonnaire. On a également pu montrer que les différents matériaux s'accommodaient différemment de l'oxydation en fonction de leur nature : les matériaux HS forment des couches HfB_2 appauvries en SiC très importantes (70-80% de la couche oxydée), tandis que les matériaux ZS n'en forment pas, ou alors peu épaisses (10-20%). Le matériau ZS semble ainsi subir l'oxydation de manière frontale. Le matériau HSY présente un comportement intermédiaire, plus proche de celui d'HS néanmoins, avec des couches HfB_2 appauvries en SiC entre 50 et 70% de la couche totale. Enfin, les matériaux HSY20 ont présenté des microstructures radicalement différentes des autres matériaux entre 1900 et 2200°C. En effet, on n'observe en surface qu'une seule couche complexe, composée presque exclusivement d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et d'hafnie recristallisée. Ceci constitue donc un mécanisme d'oxydation original, dans lequel on suppose qu' HfO_2 est directement solubilisé dans la phase liquide surfacique, puis précipite au fur et à mesure que cette phase se volatilise.

Le quatrième chapitre a concaténé l'ensemble des résultats obtenus dans le précédent afin d'extraire des mécanismes et des cinétiques d'oxydation. Il a de fait mis l'accent sur la phase vitreuse, dont la composition et la stabilité se sont avérées cruciales dans le comportement à l'oxydation. Ainsi, on a pu voir que ZS et HSY se différenciaient d'HS du fait d'une phase vitreuse à la composition différente. Pour ZS, la formation d'un front d'oxydation est à l'origine d'une phase vitreuse enrichie en B_2O_3 . Cet enrichissement relatif est la cause d'une phase vitreuse moins visqueuse et pouvant plus facilement dissoudre ZrO_2 . Ceci facilite les mouvements convectifs et l'on observe alors des couches ZrO_2 colonnaires entre 1800 et 1900°C. Pour HSY, c'est l'yttrine initialement présente qui, en se solubilisant dans la phase vitreuse, va en modifier les propriétés, notamment en diminuant sa viscosité, elle-même à l'origine des microstructures colonnaires des couches HfO_2 observées entre 1800 et 2000°C. Pour HS, la formation de couches HfB_2 appauvries en SiC très épaisses va favoriser l'enrichissement en SiO_2 de la phase borosilicatée. Ce faisant, elle sera plus visqueuse et la solubilité d' HfO_2 en son sein sera amoindrie. On observe en conséquence des microstructures différentes, où la

couche HfO_2 est moins épaisse et plus dense, et où la phase vitreuse se répartit moins uniformément en surface. On a également vu que ZS présentait des défauts mécaniques dès 2000°C : ceci s'explique par la disparition de la structure colonnaire qui permet une meilleure résilience du fait de la possibilité de réguler la dynamique des gaz. En effet, des phénomènes de frittage en phase liquide entraînent une différenciation marquée au sein de la couche, où des grains de zirconite très densifiés côtoient des macro-porosités. Cette structure n'est pas à même de supporter les contraintes thermomécaniques. HS présente des défauts de nature différentes à 2000°C : ce sont en effet des arrachements de couche HfO_2 qui sont observés. Nous avons attribué cela à l'absence de porosité traversante, favorisant l'accumulation des gaz et donc les surpressions. Nous avons également observé que des zones ponctuelles de convection pouvaient à terme entraîner un décollement. HSY se comporte très différemment, et aucun décollement de la couche HfO_2 n'est observé avant 2200°C . Jusqu'à 2000°C , cela est dû à sa microstructure colonnaire. A 2200°C , cela est attribué à la formation d'une couche originale HfB_2 dont la porosité est emplie d' $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, et qui atténue le gradient de CET au sein de la couche oxydée. L'analyse cinétique a été faite de manière originale, puisque il a été décidé d'étudier séparément les cinétiques de formation des couches MeO_2 et MeB_2 appauvrie en SiC. Des phénomènes intéressants ont été observés. A 1800 et 1900°C , la croissance de la couche HfO_2 développée par HS est linéaire, mais avec des coefficients très faibles, ce qui traduit donc la constance de son épaisseur une fois formée. En revanche, pour HSY, nous avons constaté qu'à 1800°C , la croissance d' HfO_2 suivait une cinétique linéaire de coefficient bien plus important qu'à 1900°C . Ceci nous a amené à considérer la formation en surface de bulles, phénomène favorisé à 1800°C , pour expliquer l'apparente supériorité de la résistance du matériau à 1900°C . Ces bulles perturbent la phase vitreuse et l'empêchent de former une barrière protectrice. A 2000 et 2200°C , les cinétiques observées sont paraboliques, ce qui est surprenant au vu de l'instabilité de la phase vitreuse à ces températures. Les couches HfO_2 formées en surface semblent donc former une barrière de diffusion, et cela peut être attribué à la croissance granulaire qui bouche en partie les pores, l'absence de porosité traversante, et la présence résiduelle de phase vitreuse en profondeur de la couche. L'analyse des cinétiques du matériau ZS s'est restreinte à 1900°C , et la croissance de ZrO_2 est parabolique. Ensuite, nous avons tenté d'explicitier ces mécanismes en fonction des propriétés des matériaux et des oxydes formés. Les décollements prématurés observés pour ZS ont ainsi été expliqués par les différences de CET entre ZrB_2 et ZrO_2 , ainsi que de leurs diverses propriétés mécaniques. L'analyse des variations de masse nous a permis de corroborer certaines observations, comme l'enrichissement en B_2O_3 de la phase vitreuse formée par ZS, ou la formation de bulles lors de l'oxydation d'HS et HSY à certaines températures. L'étude par la technique LIF nous a permis d'étudier la dynamique de la phase vitreuse pendant l'oxydation. Elle a ainsi pu montrer sa résilience, et la capacité du matériau à reformer cette phase lorsque celle-ci était brutalement consommée. Nous avons également pu déterminer la température à laquelle le SiC commençait à impacter le signal, et donc la température à laquelle son oxydation commence à améliorer la résistance à l'oxydation. Elle serait ainsi de 1150°C pour HS, et environ 1250°C pour ZS et HSY. L'évolution du signal LIF a permis de confirmer des hypothèses sur le ratio $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de la phase borosilicate : on a ainsi pu montrer que ce ratio était beaucoup plus élevé pour les matériaux ZS que pour les matériaux à base d' HfB_2 . Enfin, cette étude a permis d'estimer qu'au-delà de 1600°C , la phase vitreuse subissait une importante volatilisation, phénomène plus marqué pour ZS.

Le dernier chapitre a présenté la modélisation, sous Comsol Multiphysics, de la croissance de couches oxydées d'un matériau monophasé. Inspiré d'un modèle de la littérature, nous nous en sommes émancipés en créant un modèle à la géométrie adaptative, basée sur le calcul des flux des molécules oxydantes et oxydées. De ce fait, le modèle a constamment une géométrie reflétant la microstructure calculée. Cette adaptation permanente nous a permis d'introduire une température variant avec le temps, permettant d'effectuer des analyses cinétiques avec un modèle fondamentalement thermodynamique. La simulation de sauts de température a également illustré des observations effectuées lors de la campagne LIF, à savoir la volatilisation rapide de la phase vitreuse, rapidement

reformée, lors d'un pic soudain de température.

Cette thèse a donc étudié en détail les microstructures, les mécanismes et les cinétiques d'oxydation de matériaux UHTC sous vapeur d'eau à haute et ultra-haute température. Sur la base de ces travaux, il semble que ZS ne soit pas, en l'état actuel, la meilleure solution pour des applications au-delà de 2000°C. HS est prometteur mais souffre de dégradations mécaniques mineures dès 1900°C. D'un point de vue mécanique, HSY présente les meilleures performances jusqu'à 2300°C, mais s'effondre à 2400°C, contrairement à HS. La modification de la concentration en Y_2O_3 pourrait permettre de coupler les performances mécaniques d'HSY, et la tenue à ultra-haute température d'HS. Ces matériaux peuvent également être intégrés au sein de composites UHTC pour améliorer les propriétés mécaniques.

Ces travaux forment une base balayant un large spectre de paramètres influençant le comportement à l'oxydation de ces matériaux. Ceux-ci pourront être enrichis : la pression partielle en vapeur d'eau est un facteur important, et l'étude de son influence éclaircira les mécanismes de diffusion des molécules oxydantes à travers la couche oxydée. Des durées beaucoup plus longues permettront de confirmer ou de nuancer les cinétiques calculées ici jusqu'à 600 s. Il n'est pas impossible d'avoir une cinétique paralinéaire, caractérisée par un comportement parabolique en début d'oxydation, puis linéaire aux temps plus longs. En outre, certaines températures d'intérêt pourront être examinées. Ainsi, l'analyse du comportement à l'oxydation à 2100°C permettra sans doute de mieux comprendre la nature de la transition observée pour HS et HSY.

Bibliographie

- [1] T.H. Opeka, I.G. Talmy, and Zaykovski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces : Theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*, 39 :5887–5904, 2004.
- [2] G.V. Samsonov. *Refractory Transition Metal Compounds : High Temperature Cermets*. Academic Press, New York, 1964.
- [3] E. Clougherty, D. Kalish, and E. Peters. *Research and Development of Refractory Oxidation Resistant Diborides*. Technical Report AFML-TR-68-190, 1969.
- [4] J. Han, P. Hu, X. Zhang, and S. Meng. Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide at 1800°C. *Scripta Materialia*, 57 :825–828, 2007.
- [5] C.M. Carney, O. Mogilvesky, and T.A. Parthasarathy. Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide produced by the spark plasma sintering method. *Journal of the American Ceramic Society*, 92 :2046–2052, 2009.
- [6] F. Monteverde. The thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures. *Corrosion Science*, 47 :2020–2033, 2004.
- [7] S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, and J.A. Salem. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use. *Journal of the European Ceramic Society*, 22 :2757–2767, 2002.
- [8] C.M. Carney. Oxidation resistance of hafnium diboride–silicon carbide from 1400 to 2000°C. *Journal of Materials Science*, 44 :5673–5681, 2009.
- [9] D.D. Jayaseelan, E. Zapata-Solvas, and C.M. Carney. Microstructural evolution of HfB₂-based ceramics for aeropropulsion use. *Advances in Applied Ceramics*, 114 :277–295, 2015.
- [10] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, and J.A. Zaykoski. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*, 90 :1347–1364, 2007.
- [11] R.N. Patil and E.C. Subbarao. Axial thermal expansion of ZrO₂ and HfO₂ in the range room temperature to 1400°C. *Journal of Applied Crystallography*, 2 :281–288, 1969.
- [12] C. Carney and T.S. Key. *Comparison of the oxidation protection of HfB₂ based ultra-high temperature ceramics by the addition of SiC or MoSi₂ in Developments in Strategic Materials and Computational Design V*, pages 261–273. the American Ceramic Society, 2015.
- [13] D.R. Clarke. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 163–164 :67–74, 2003.
- [14] A.L. Chamberlain, W.G. Fahrenholtz, and G.E. Hilmas. High-strength zirconium diboride-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(6) :1170–1172, 2004.
- [15] A. Allemand, Y. Le Petitcorps, C. Besnard, S. Couillaud, and J-F. Leon. Etude comparative du frittage de composés oxydes et du carbure de silicium par deux méthodes de densification ultra-rapides. in *Journées Annuelles du GFC, Rennes, France, 21–23 Mars 2017*.
- [16] Laure Ramond. *Etude comparative du frittage SPS et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents*. PhD thesis, Ecole doctorale Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement (Villeneuve d'Ascq), 2011.

- [17] W.G. Fahrenholtz and G.E. Hilmas. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics. *International Materials Review*, 57(1) :61–72, 2012.
- [18] W.C. Tripp and H.C. Graham. Thermochemical study of the oxidation of ZrB_2 in the temperature range of 800° to 1500°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 118(7) :1195–1199, 1971.
- [19] D.D. Jayaseelan, E. Zapata-Solvas, P. Brown, and W.E. Lee. In situ formation of oxidation resistant refractory coatings on SiC-reinforced ZrB_2 ultra high temperature ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(4) :1247–1254, 2012.
- [20] T.A. Parthasaraty, R.A. Rapp, M. Opeka, and R.J. Kerans. A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 . *Acta Materialia*, 55 :5999–6010, 2007.
- [21] E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., and N.T. Kuznetsov. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 58(14) :1669–1693, 2013.
- [22] T.A. Parthasaraty, R.A. Rapp, M. Opeka, and M.K. Cinibulk. Modeling oxidation kinetics of SiC-containing refractory diborides. *Journal of the American Ceramic Society*, 95 :338–349, 2012.
- [23] A. Rezaie, W.G. Fahrenholtz, and G.E. Hilmas. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 :2495–2501, 2007.
- [24] W.G. Fahrenholtz. Thermodynamic analysis of ZrB_2 -SiC oxidation : Formation of a SiC-depleted region. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(1) :143–148, 2007.
- [25] X.H. Zhang, P. Hu, and J.C. Han. Structure evolution of ZrB_2 -SiC during the oxidation in air. *Journal of Materials Research*, 23(7) :1961–1972, 2008.
- [26] W.C. Tripp, H.H. Davis, and H.C. Graham. Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB_2 . *American Ceramic Society Bulletin*, 52(8) :612–616, 1973.
- [27] D. Gao, Y. Zhang, C. Xu, Y. Song, and X. Shi. Oxidation kinetics of hot-pressed ZrB_2 -SiC ceramic matrix composites. *Ceramics International*, 39 :3113–3119, 2013.
- [28] S.V. Ushakov, A. Navrotsky, Y. Yang, and S. Stemmer. Crystallization in hafnia- and zirconia-based systems. *Physica Status Solidi (b)*, 241(10) :2268–2278, 2004.
- [29] F. Monteverde and A. Bellosi. The resistance to oxidation of an HfB_2 -SiC composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 :1025–1031, 2005.
- [30] J.W. Hinze, W.C. Tripp, and H.C. Graham. The high-temperature oxidation behavior of a HfB_2 + 20 v/o SiC composite. *Journal of the Electrochemical Society*, 122(0) :1249–1254, 1975.
- [31] J. Li, T.J. Lenosky, C.J. Först, and S. Yip. Thermochemical and mechanical stabilities of the oxide scale of ZrB_2 + SiC and oxygen transport mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(5) :1475–1480, 2008.
- [32] J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, and W. Han. Oxidation-resistant ZrB_2 -SiC composites at 2200°C. *Composite Science and Technology*, 68 :799–806, 2008.
- [33] C. Carney, A. Paul, S. Venugopal, T. Parthasaraty, J. Binner, A. Katz, and P. Brown. Qualitative analysis of hafnium diboride based ultra high temperature ceramics under oxyacetylene torch testing above 2100°C. *Journal of the European Ceramic Society*, 3 :1045–1051, 2014.
- [34] Anne-Sophie ANDREANI. *Revêtements céramiques réfractaires à résistance accrue à l'oxydation : corrélation entre mécanisme de diffusion, microstructure et composition*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2010.

- [35] L. Scatteia, D. Alfano, S. Cantoni, F. Monteverde, M. De Stefano Fimo, and A. Di Maso. Plasma torch test of an ultra-high temperature ceramics nose cone demonstrator. *Journal of Spacecrafts and Rockets*, 47(2) :271–279, 2010.
- [36] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, and A.F. Kolesnikov. HfB₂-SiC (10–20 vol %) ceramic materials : Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams. *Synthesis and Properties of Inorganic Compounds*, 59(12) :1261–1382, 2014.
- [37] J. Marschall, D.A. Pejakovic, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, F. Panerai, and O. Chazot. Temperature jump phenomenon during plasmatron testing of ZrB₂-SiC ultrahigh-temperature ceramics. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 26(4) :559–572, 2012.
- [38] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, and A.F. Kolesnikov. Behavior of a sample of the ceramic material HfB₂-SiC (45 vol%) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface. *Physical Methods of Investigation*, 60(11) :1360–1373, 2015.
- [39] P. Hu, K. Gui, Y. Yang, S. Doug, and X. Zhang. Effect of SiC content on the ablation and oxidation behavior of ZrB₂-based ultra high temperature ceramic composites. *Materials*, 6 :1730–1744, 2013.
- [40] P. Brix and G. Herzberg. The dissociation energy of oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 21 :2240, 1953.
- [41] M. Brook and J. Kaplan. Dissociation energy of NO and N₂. *Physical Review*, 66 :1540–1542, 1954.
- [42] M. Balat-Pichelin, J.M. Badie, M. Cacciatore, and M. Rutigliano. Catalycity of silica surfaces at high temperature : comparison between experimental recombination coefficient and molecular dynamics simulation. *Proceedings of 4th European Workshop "Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles", Palermo, Italy, 26–29 November 2002*.
- [43] P.A. Williams, R. Sakidja, J.H. Perepezko, and P. Ritt. Oxidation of ZrB₂-SiC ultra-high temperature composites over a wide range of sic content. *Journal of the European Ceramic Society*, 32 :3875–3883, 2012.
- [44] S.N. Karlsdottir and J.W. Halloran. Oxidation of ZrB₂-SiC : Influence of SiC content on solid and liquid oxide phase formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(2) :481–486, 2009.
- [45] T.H. Opeka, I.G. Talmy, Zaykovski J.A., and S. DALLEK. in *Proceedings of the International Symposium on "High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III"*, chapter 13, page 144. McNallan and E. Opila (The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, 2001), 2001.
- [46] E.J. Opila, J. Smith, S.R. Levine, J. Lorincz, and M. Reigel. Oxidation of TaSi₂-containing ZrB₂-SiC ultra-high temperature materials. *The Open Aerospace Engineering Journal*, 2 :41–51, 2010.
- [47] Y.H. Seong and D.K. Kim. Oxidation behavior of ZrB₂-xSiC composites at 1500°C under different oxygen partial pressures. *Ceramics International*, 40 :15303–15311, 2014.
- [48] W.W. Smeltzer, R.R. Haering, and J.S. Kirkaldy. Oxidation of metals by short circuit and lattice diffusion of oxygen. *Acta Metallurgica*, 9 :880–885, 1961.
- [49] J. Marschall, D.A. Pejakovic, J. Ridge, D.G. Fletcher, Asma C.O., and J. Thomel. Oxidation of ZrB₂-SiC ultrahigh-temperature ceramic composites in dissociated air. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 23(2) :267–278, 2009.
- [50] M. Balat, G. Flamant, G. Male, and G. Pichelin. Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen. *Journal of Materials Science*, 27 :697–703, 1992.

- [51] B.E. Deal and A.S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12) :3770–3778, 1965.
- [52] E. Copland, D. Myers, E.J. Opila, and N.S. Jacobson. Thermodynamics of silicon-hydroxide formation in H₂O containing atmospheres. *High temperature corrosion and materials chemistry : proceedings of the International Symposium*, pages 253–261, 2008.
- [53] O.H. Krikorian. Thermodynamics of the silica-steam system. In *Symposium on Engineering With Nuclear Explosives*, May 1970.
- [54] M.D. Allendorf, C.F. Melius, P. Ho, and M.R. Zachariah. Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si–O–H system. *Journal Of Physical Chemistry*, 99 :15284–15293, 1999.
- [55] A. Rahmel and J. Tobolski. Einfluss von wasserdampf und kohlendioxid auf die oxydation von eisen in sauerstoff bei hohen temperaturen. *Corrosion Science*, 5 :333–346, 1965.
- [56] A.C. Lea. Oxidation of silicon carbide refractory materials. *Journal of the Society of Glass Technology*, 33 :27–50, 1949.
- [57] E.J. Opila and R.E. Hann. "paralinear oxidation of CVD SiC in water vapour. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1) :197–205, 1997.
- [58] R.C. Robinson and J.L. Smialek. SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions : I, experimental results and empirical model. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(7) :1817–1825, 1999.
- [59] E.J. Opila, R.C. Robinson, J.L. Smialek, D.S. Fox, and N.S. Jacobson. SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions : II, thermodynamics and gaseous-diffusion model. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(7) :1826–1834, 1999.
- [60] QN. Nguyen, E.J. Opila, and R.C. Robinson. Oxidation of ultrahigh temperature ceramics in water vapor. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(10) :B558–B552, 2004.
- [61] J.W.C Johns. The absorption spectrum of BO₂. *Canadian Journal of Physics*, 39(12) :1738–1768, 1961.
- [62] R.H. Doremus. Diffusion of water in silica. *Journal of Materials Research*, 10(9) :2379–2389, 1965.
- [63] X. Yang, Q. Su, and X. Huang. Effects of oxidizing species on ablation behavior of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Ceramics International*, 42 :19195–19205, 2016.
- [64] E.J. Opila, S.F. Dennis, and N.S. Jacobson. Mass spectrometric identification of Si-O-H(g) species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(4) :1009–1012, 1997.
- [65] W.C. Butterman and W.R. Foster. Zircon stability and the ZrO₂-SiO₂ phase diagram. *American Mineralogist*, 52 :880–885, 1967.
- [66] S.N. Karlsdottir, J.W. Halloran, and A.N. Grundy. Zirconia transport by liquid convection during oxidation of zirconium diboride-silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 91 :272–277, 2008.
- [67] G. Fantozzi, S. Le Gallet, and J-C. Nièpce. *Science et Technologies Céramiques*, chapter 2, page 188. EDP Sciences, 2011.
- [68] S.N. Karlsdottir, J.W. Halloran, and C.E. Henderson. Convection patterns in liquid oxide films on ZrB₂-SiC composites oxidized at high temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(9) :2863–2867, 2007.
- [69] B. AD Rose F.K. Ohnysty. Thermal expansion measurements on thoria and hafnia to 4500 °F. *Journal of the American Ceramic Society*, 47 :398–400, 1964.

- [70] M.D. Dolan, B. Harlan, J.S. White, and M. Hall. Structures and anisotropic thermal expansion of the α , β , γ and δ polymorphs of $Y_2Si_2O_7$. *Powder Diffraction*, 23 :20–25, 2008.
- [71] P. Marcus. *Corrosion mechanisms in theory and practice, Third Edition*, chapter 4, page 230. Taylor and Francis Group, 2012.
- [72] H. Eyring. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of Chemical Physics*, 4 :283–291, 1936.
- [73] R.H. Doremus. Viscosity of silica. *Journal of Applied Physics*, 92(12) :7619–7629, 2002.
- [74] Z.L. Hong, H. Yoshida, and Ikuhara. T. The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate. *Journal of the European Ceramic Society*, 22 :527–534, 2002.
- [75] A.Q. Tian, Y.K. Zhu, and W.J. Huang. Effect of yttrium oxide on the viscosity and crystallization of borosilicate glass at high temperatures. *Advanced Materials Research*, 46 :388–393, 2006.
- [76] F. Shimizu, H. Tokunaga, and N. Saito. Viscosity and surface tension measurements of RE_2O_3 -MgO-SiO₂ (RE = Y, Gd, Nd and La) melts. *ISIJ International*, 46(3) :388–393, 2006.
- [77] D.M. Cupid and H.J. Seifert. Thermodynamic calculations and phase stabilities in the Y-Si-C-O system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28(1) :90–100, 2007.
- [78] E. Opila, S. Levine, and J. Lorincz. Oxidation of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics : Effect of Ta additions. *Journal of Materials Science*, 39 :5969–5977, 2004.
- [79] T.A. Parthasarathy. Effects of phase change and oxygen permeability in oxide scales on oxidation kinetics of ZrB₂ and HfB₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(5) :1079–1086, 2009.
- [80] A.W. Smith, E.W. Meszaros, and S.D. Amata. Permeability of zirconia, hafnia and thoria to oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(5) :240–244, 1965.
- [81] W.L. Baun. Phase transformation at high temperatures in hafnia and zirconia. *Science*, 140(3573) :1330–1331, 1963.
- [82] R. Klein, M. Desmaison Brut, L. Mazerolles, and M.F. Trichet. High-temperature oxidation behaviour of a hot isostatically-pressed Si₃N₄-HfB₂ ceramic. *Proceedings of the 6th Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez, France*, 461–464(II) :849–856, 2004.
- [83] S.N. Karlsdottir and J.W. Halloran. Formation of oxide scales on zirconium diboride–silicon carbide composites during oxidation : Relation of subscale recession to liquid oxide flow. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(11) :3652–3658, 2008.
- [84] Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. New-York : VCH Verlagsgesellschaft, 1995.
- [85] R.B. Bird, W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. New York : John Wiley, 2002.
- [86] Svehla R.A. *Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperature*. NASA Tech report R-132, 1962.
- [87] E.L. Courtright. Engineering property limitations of structural ceramics and ceramic composites above 1600C. *Ceramics Engineering*, 12 :1725–1744, 1991.

Mécanismes et cinétiques d'oxydation de matériaux ultraréfractaires sous conditions extrêmes

Résumé : Les Céramiques Ultra-Haute Température (UHTC) sont des matériaux prometteurs dans le cadre d'applications en conditions extrêmes comme les parties proéminentes de véhicules à rentrée atmosphérique ou les chambres de combustion de moteurs aéronautiques. La compréhension des mécanismes d'oxydation à haute température présente donc un intérêt majeur, car les réactions en milieu oxydant limitent fortement leur durée de vie. Les matériaux ZrB_2-SiC , HfB_2-SiC et $HfB_2-SiC-Y_2O_3$ ont été soumis pendant des durées et températures variables (jusqu'à 2400 C) à des environnements contrôlés contenant de la vapeur d'eau. Les microstructures formées ont été décrites, et les mécanismes et cinétiques d'oxydation régissant leur comportement ont été analysés. L'importance de la stabilité et de la nature de la phase vitreuse formée durant l'oxydation a été soulignée. En complément de ces analyses microstructurales, une campagne d'essais utilisant la Fluorescence Induite par Laser (LIF) a permis, via la détection *in situ* de la molécule BO_2 , de comprendre plus finement la dynamique de la phase vitreuse lors de l'oxydation. Enfin, une modélisation de la croissance de couches oxydées sur un matériau monphasé a été effectuée.

Mots-clefs : Oxydation, vapeur d'eau, UHTC, ZrB_2-SiC , HfB_2-SiC , $HfB_2-SiC-Y_2O_3$, Fluorescence induite par laser, modélisation.

Oxidation mechanisms and kinetics of ultrarefractory materials under severe conditions

Abstract : Ultra-High Temperature Ceramics (UHTC) are promising materials for applications in extreme environments such as prominent parts of atmospheric re-entry vehicles or the combustion chambers of aeronautic engines. The understanding of oxidation mechanisms at high temperature is of great interest, because reactions in oxidizing atmosphere strongly shorten their lifetime. ZrB_2-SiC , HfB_2-SiC and $HfB_2-SiC-Y_2O_3$ materials have been subjected to controlled water vapor-containing environments for different durations and temperatures (up to 2400 C). The microstructures developed by the oxidized materials have been described, and oxidation mechanisms and kinetics governing their behavior have been analyzed. The importance of the stability and nature of the vitreous phase formed during the oxidation has been emphasized. In order to complement these microstructural analyses, tests using Light-Induced Fluorescence (LIF) have been performed, allowing us to finely understand the dynamics of the vitreous phase during oxidation thanks to the *in situ* detection of the BO_2 molecule. Finally, a modelling of the growth of oxidized layers on a single-phased material has been performed.

Keywords : Oxidation, water vapor, UHTC, ZrB_2-SiC , HfB_2-SiC , $HfB_2-SiC-Y_2O_3$, Light-Induced Fluorescence, modelling.