



HAL
open science

Nouvelles céramiques ultra-réfractaires synthétisées par frittage flash : étude de l'oxydation et mesure des propriétés thermo-radiatives en conditions extrêmes

Charlène Pellegrini

► To cite this version:

Charlène Pellegrini. Nouvelles céramiques ultra-réfractaires synthétisées par frittage flash : étude de l'oxydation et mesure des propriétés thermo-radiatives en conditions extrêmes. Matériaux. Université de Perpignan, 2021. Français. NNT : 2021PERP0031 . tel-03545720

HAL Id: tel-03545720

<https://theses.hal.science/tel-03545720>

Submitted on 27 Jan 2022

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur



Délivré par

UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale

Energie et Environnement ED305

Et de l'unité de recherche

PROMES-CNRS UPR 8521

Spécialité : **Sciences de l'ingénieur**

Présentée par

Charlène PELLEGRINI

**Nouvelles céramiques ultra-réfractaires
synthétisées par frittage flash : étude de
l'oxydation et mesures de propriétés thermo-
radiatives en conditions extrêmes**

Soutenue le 10 novembre 2021 devant le jury composé de :

Mme Florence ANSART, Pr., CIRIMAT Toulouse	Rapporteur
M. Yves WOUTERS, Pr., SIMAP Grenoble	Rapporteur
Mme Sylvie BONNAMY, DR CNRS, ICNM Orléans	
M. Thierry CUTARD, Pr., ICA Albi	Président
Mme Fabienne AUDUBERT, Dr. HDR, CEA Cadarache	
M. Pascal PILUSO, Dr. HDR, CEA Cadarache	
Mme Marianne BALAT-PICHELIN, DR CNRS, PROMES Odeillo	Directrice de thèse
M. Olivier RAPAUD, MC, IRCER Limoges	Co-encadrant



irCer
institut de recherche
sur les céramiques



UNIVERSITÉ
PERPIGNAN
VIA
DOMITIA



Remerciements

Les travaux de cette thèse sont issus d'une collaboration entre deux laboratoires, le laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES-CNRS, UPR 8521) et l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR 7315).

Je tiens à remercier les membres du jury Mme Sylvie Bonnamy, M. Thierry Cutard, Mme Fabienne Audubert, M. Pascal Piluso pour avoir jugé cette thèse et tout particulièrement Mme Florence Ansart et M. Yves Wouters pour avoir été rapporteurs de cette thèse. Merci à tous pour vos retours constructifs sur mes travaux de thèse.

Je souhaite adresser des remerciements chaleureux à mes deux directeurs de thèse. Tout d'abord, Marianne Balat-Pichelin, merci pour ta disponibilité, tes précieux conseils et pour la confiance que tu m'as accordée, j'ai beaucoup appris à tes côtés. Ensuite, merci à Olivier Rapaud, bien qu'on se soit moins vu tu as toujours su trouver du temps et ton regard extérieur a toujours été intéressant. Merci à vous deux pour tout ce que vous m'avez apporté !

Je souhaite ensuite remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ses trois années et sans qui je n'aurais pas pu mener à bien cette thèse. Tout d'abord pour la partie PROMES, je voudrais remercier Eric Bêche pour les différentes caractérisations qu'il a pu faire, Jean-Louis Sans pour son expertise lors des mesures d'émissivité et Yonko Gorand pour son aide avec le MEB. Merci également à toutes les personnes qui œuvrent en coulisse pour que tout se passe bien, notamment les techniciens, les électriciens et les personnes de l'administration. Merci aussi à Didier et J-P, vos copieux repas ont toujours réussi à me réchauffer même en plein hiver ! Ensuite pour la partie IRCER, je souhaiterais remercier Marion Vandenhende pour sa disponibilité et son aide précieuse lors de la phase de frittage des échantillons ainsi qu'Éloïse Hyvernaud pour sa disponibilité pour le MEB.

Cette thèse n'a pas été qu'une aventure scientifique mais aussi une aventure humaine faite de rencontres inoubliables. Il serait difficile de toutes les lister mais je ne peux pas écrire ses remerciements sans en citer quelques-unes. Merci à Ségolène, nous sommes arrivées le même jour pour commencer nos thèses et nous avons partagé tellement de choses depuis, des pauses, des PER, des pina colada, des confinements, et tellement de bons souvenirs et nos trois ans de thèse se concluent par une soutenance à une semaine d'écart, c'était le destin ! Merci également à la team des repas terroirs, Alexis, Anita, Magali et Thibaut ! Tous ces repas, randonnées, soirées jeux, dahuthon

et tous les bons moments que nous avons passés sont pour moi de précieux souvenirs. Ces trois dernières années n'auraient pas été les mêmes sans votre présence à mes côtés.

Merci aussi à tous mes collègues, doctorants, stagiaires et CDD qui sont passés par le Four Solaire au cours de ces trois années et qui sont aussi mes amis. Alors merci à Alex, Axel, Brice, Chuan, Clémence, Dounia, Flora, Florian, Hajar, Johann, José, Lester, Malek, Miguel, P-H, Samia, Srirat, Tim et Youssef. Merci également aux limougeauds qui m'ont bien accueilli lors de mes passages éclairs au laboratoire : Arthur, Camille, Claire, Dylan, Elise, Marianna, Marine, Megan et Mickael.

Merci aussi à mes amis, Arno, Céline, Elodie, Emilande, Eva, Lucas, Mathilde et Paul, vous qui avez été là bien avant mais aussi pendant mes 3 années de thèse, merci de m'avoir soutenu de près ou de loin. J'adresse également un remerciement spécial à Alice et Romain pour être venus jusqu'à Font-Romeu pour assister à ma soutenance de thèse, ça m'a fait très plaisir de partager ce moment avec vous.

Enfin merci à ma famille, mes parents et mon frère qui n'ont pas toujours compris tout ce que je faisais mais qui ont été d'un soutien indéfectible pendant ces 3 années. Merci également à ma grand-mère qui m'a toujours soutenu dans ce que j'ai entrepris. Votre fierté a été mon plus beau cadeau.

Sommaire

Table des matières

Sommaire	I
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique et choix des compositions	5
I. Introduction	6
II. Les UHTCs	6
II. 1. UHTCs	6
II. 2. Les borures pour des applications aérospatiales	7
II. 3. Ajouts étudiés pour améliorer la résistance à l'oxydation des borures	8
III. Procédés de densification des UHTCs.....	10
III. 1. Spécifications de frittage.....	10
III. 2. Frittage à chaud sous charge (Hot pressing, HP).....	11
III. 3. Frittage flash par courant pulsé (Spark Plasma Sintering, SPS).....	12
IV. Frittage et oxydation des systèmes (Hf/Zr)B ₂ -SiC.....	13
IV. 1. Frittage des diborures contenant du SiC	13
IV. 1. Oxydation du SiC dans les composites à base borures.....	15
IV. 2. Oxydation sous air standard (oxygène moléculaire)	18
IV. 3. Oxydation sous atmosphère dissociée (oxygène atomique)	22
IV. 4. Oxydation sous torches.....	25
V. Frittage et oxydation des systèmes (Hf/Zr)B ₂ contenant des composés de tantale, notamment TaSi ₂	27
V. 1. Frittage des composites avec ajout de TaSi ₂	27
V. 2. Étude de l'oxydation des systèmes avec des composés de tantale (Hf/Zr)B ₂ -TaSi ₂	29
VI. Frittage et oxydation des systèmes (Hf/Zr)B ₂ contenant de l'AlN associé à du SiC	35
VI. 1. Frittage des borures avec AlN	36
VI. 2. Études sur l'oxydation des systèmes (Hf/Zr)B ₂ contenant SiC-AlN.....	37
VII. Choix des compositions – Bibliographie et calculs thermodynamiques.....	41
VII. 1. Bilan des compositions retenues d'après l'étude bibliographique	41
VII. 2. Étude thermodynamique.....	44
VIII. Conclusion sur le choix des compositions et démarche scientifique.....	47
Chapitre II : Matières premières, méthodes expérimentales et élaboration des composites	49
I. Introduction	50
II. Matières premières et préparation des poudres.....	50

II. 1. Caractérisations des poudres de borures	51
II. 2. Caractérisations des poudres correspondant aux ajouts	52
II. 3. Protocole de mélanges des poudres avant frittage	54
III. Dispositif de frittage SPS	55
IV. Polissage et mesure de masse volumique par poussée d'Archimède	57
V. Élaboration des échantillons	58
V. 1. Méthode d'interprétation des courbes de frittage	58
V. 2. Composites contenant du SiC	59
V. 3. Composites contenant TaSi ₂	63
V. 4. Composites contenant AlN	67
V. 5. Composites pour les mesures d'émissivité	72
VI. Dispositif expérimental pour l'oxydation sous plasma d'air (MESOX)	72
VII. Dispositif expérimental de mesure d'émissivité à haute température (MEDIASE)	74
VIII. Caractérisation des matériaux	76
VIII. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse X dispersive en énergie (EDS)	76
VIII. 2. Analyses cristallographiques par diffraction des rayons X (DRX)	76
VIII. 3. Spectroscopie Raman	76
IX. Conclusion	77
Chapitre III : Étude de l'oxydation des systèmes (Hf/Zr)B ₂ -SiC	79
I. Introduction	80
II. Oxydation des systèmes (Hf/Zr)B ₂ -SiC et caractérisation des échantillons après oxydation	80
III. Mécanismes d'oxydation proposés	90
III. 1. Segment A – De 1750 K à 1950 K	90
III. 2. Segment B – De 1950 à 2050 K	92
III. 3. Segment C – De 2050 à 2250 K	93
III. 4. Segment D – De 2250 K à T _{max}	101
IV. Conclusion	104
Chapitre IV : Étude de l'oxydation des systèmes (Hf/Zr)B ₂ -20 vol.% TaSi ₂	107
I. Introduction	108
II. Oxydation des systèmes (Hf/Zr)B ₂ -20 vol.% TaSi ₂ et caractérisation des échantillons après oxydation	108
III. Mécanismes d'oxydation proposés pour les composites (Hf/Zr)B ₂ -20 vol.% TaSi ₂ ...	118

III. 1. Calcul des fractions molaires de $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ et Ta_2O_5 issues de l'oxydation de H80T20 et Z80T20	119
III. 2. Segments I et I_{bis} – De 1940 à 2110 K	122
III. 3. Segment II – De 2110 à 2170 K.....	127
III. 4. Segment III – de 2170 à T_{III}	130
III. 5. Segment IV – de T_{III} à T_{max}	132
IV. Conclusion.....	134
Chapitre V : Étude de l'oxydation des systèmes $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-AlN}$	135
I. Introduction	136
II. Oxydation des systèmes $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-AlN}$ et caractérisation des échantillons après oxydation	136
III. Mécanismes d'oxydation proposés pour les composites $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2\text{-AlN}$	145
III. 1. Segment 1 – De 1980 à 2160 K	149
III. 2. Segment 2 – De 2160 à 2440 K	157
III. 3. Segment 3 – 2440 K à T_{max}	162
IV. Comportement à l'oxydation des échantillons avec 30 vol.% AlN	168
V. Conclusion	170
VI. Bilan général sur la tenue à l'oxydation des différentes compositions	170
Chapitre VI : Mesures d'émissivité à haute température	173
I. Introduction	174
II. Emissivité : définition et intérêt pour les applications spatiales	174
III. Dispositif expérimental et méthode de mesure de l'émissivité à haute température (MEDIASE).....	175
IV. Mesures d'émissivité spectrale normale sur les compositions avec 20 vol.% d'ajout. 177	
V. Conclusion	180
Conclusions et perspectives	183
Références bibliographiques	189

Introduction générale

Depuis le début de la conquête spatiale dans les années 1960, la rentrée dans l'atmosphère de véhicules spatiaux est une problématique importante. En effet, la traversée de l'atmosphère à très grande vitesse est une étape délicate qui se passe dans des conditions extrêmes pour les matériaux composant les engins spatiaux. Différents phénomènes interviennent dont le principal est un échauffement par friction qui se produit au contact des molécules présentes dans l'atmosphère et qui se dissocient. Un plasma d'oxygène atomique très réactif est alors formé. Du fait de l'échauffement par friction, certaines parties des véhicules de rentrée atmosphérique hypersonique (nez et bords d'attaque) peuvent atteindre des températures de plus de 2000 K.

Les matériaux céramiques ont été envisagés dès les années 1960 pour ce type d'application étant donné leur bonne tenue en température. Actuellement, ce sont essentiellement des composites à matrice céramique (CMC) qui sont utilisés de type C/SiC ou C/C revêtu de SiC par exemple. Parmi les céramiques, les céramiques ultra-réfractaires (UHTCs : Ultra-High Temperature Ceramics) notamment sont les plus prometteuses. Les céramiques ultra-réfractaires peuvent être définies de différentes façons, soit comme ayant des températures de fusion supérieures à 3200 K, soit comme étant capables de résister à des températures supérieures à 2300 K dans des environnements agressifs mais aussi de résister à des températures supérieures à 2000 K pendant de longues périodes [1]. Parmi les UHTCs, les borures, notamment le diborure de zirconium ZrB_2 et le diborure d'hafnium HfB_2 , sont considérés comme les candidats les plus prometteurs pour les applications aérospatiales en raison de leur oxydation en oxydes réfractaires. D'après Kaufman et Clougherty, ces deux UHTCs seraient les borures les plus résistants à l'oxydation [2]. C'est pourquoi HfB_2 et ZrB_2 ont suscité un grand intérêt dans les applications aéronautiques et aérospatiales. Cependant, au cours du processus d'oxydation, à partir de 1373 K, le bore se volatilise sous forme de $B_2O_3(g)$, et laisse une couche d'oxyde de zirconium (zircone, ZrO_2) ou d'hafnium (hafnie, HfO_2) poreuse et perméable à la diffusion de l'oxygène, selon les réactions suivantes :



Historiquement, le carbure de silicium (SiC) a été très souvent introduit dans la composition des matériaux ultra-réfractaires car il permet la formation d'un verre protecteur riche en silice. Cependant, il apparaît qu'au-delà de 2000 K, la présence de l'ajout SiC est problématique car l'oxydation active du SiC et la vaporisation de la silice conduisent à la dégradation rapide du matériau. Une des perspectives de ce travail de thèse est donc de trouver une alternative au carbure de silicium dans les UHTCs afin de prévenir leur détérioration au-delà de 2000 K. L'objectif de cette thèse est donc d'élaborer de nouvelles compositions de céramiques ultra-réfractaires qui résistent à l'oxydation à des températures au-delà de 2000 K sous plasma d'air, l'idéal étant de trouver une composition qui serait stable à très haute température, ou à défaut qui formerait une fine couche protectrice, entre 2000 et 2600 K sous atmosphère oxydante, afin de limiter grandement l'oxydation du matériau.

Le premier chapitre porte sur l'étude bibliographique de l'oxydation à très haute température sous air des borures (ici ZrB_2 et HfB_2) contenant des ajouts de différentes natures : carbures, siliciures et nitrures. Parmi ces familles de matériaux d'ajout, trois ont été retenus : SiC, l'ajout le plus présent dans la littérature et qui sert de référence, $TaSi_2$ qui est moins présent que le SiC et AlN qui n'a jamais été étudié seul avec les borures. Les compositions à étudier sont choisies à l'issue de cette étude bibliographique.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matières premières sous forme pulvérulente qui ont été utilisées pour l'élaboration des échantillons ainsi que le dispositif de frittage par courant pulsé employé pour la synthèse des composites. Il décrit les conditions d'élaboration des échantillons par SPS (Spark Plasma Sintering) et les caractéristiques des matériaux obtenus (densité, phases présentes, microstructures). Cette partie présente également les dispositifs expérimentaux solaires : MESOX (Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation) et MEDIASE (Moyen d'Essai et de Diagnostic en Ambiance Spatiale Extrême) ainsi que les différents moyens de caractérisation utilisés.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'oxydation, sous oxygène atomique et à basse pression, des composites à base de borure (ZrB_2 ou HfB_2) contenant du carbure de silicium. Des mécanismes d'oxydation seront proposés. Les quatrième et cinquième chapitres traitent des essais d'oxydation sur des composites à base de borure avec $TaSi_2$ et AlN respectivement, dans les mêmes conditions que celles employées pour les compositions avec l'ajout SiC (1000 Pa sous plasma d'air) pour déterminer la meilleure alternative au SiC. Des mécanismes d'oxydation de ces nouvelles compositions sont également proposés en s'appuyant

notamment sur différentes caractérisations après oxydation. Un bilan général sur la tenue à l'oxydation des différentes compositions est également dressé.

Le sixième chapitre porte sur les mesures d'émissivité spectrale normale permettant de calculer l'émissivité totale normale à haute température de toutes les compositions étudiées avec 20 vol. % d'ajout, en fonction de la température. Cette donnée est intéressante pour des applications de type rentrée atmosphérique hypersonique.

Ce travail se termine par une conclusion qui rassemble les différents résultats obtenus dans cette étude. Des perspectives sont également dégagées pour de futurs travaux.

Chapitre I : Synthèse bibliographique et choix des compositions

I. Introduction

Ce premier chapitre présente tout d'abord les UHTCs, catégorie de céramiques prometteuses pour des applications aérospatiales. Dans la famille des UHTCs, les borures sont pressentis pour des applications spatiales, notamment HfB_2 et ZrB_2 qui ont des températures de fusion les plus élevées de cette catégorie et qui forment des oxydes réfractaires à l'oxydation. Les limitations dues à la présence de bore amènent à les associer avec des ajouts afin d'améliorer leur résistance à l'oxydation. Les conclusions d'études d'oxydation à très haute température des systèmes $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2$ avec différents types d'ajout sont rassemblés dans ce chapitre : le carbure de silicium (SiC), d'une part, le disiliciure de tantale (TaSi_2) et le nitrure d'aluminium (AlN), d'autre part. La plupart du temps ces deux derniers ajouts sont associés à du SiC et certains sont encore très peu étudiés. Parmi les ajouts présents dans la littérature, le SiC est le plus largement représenté, cependant cette synthèse bibliographique rapporte des conclusions dans différentes conditions d'oxydation : sous air et sous plasma d'air, ainsi qu'à différentes pressions partielles d'oxygène. Les procédés de densification de ces matériaux sont détaillés. Cet état de l'art a pour but de dégager les compositions les plus prometteuses pour une étude expérimentale dans des conditions proches de la rentrée atmosphérique.

II. Les UHTCs

Cette section est dédiée aux UHTCs et aux compositions plus prometteuses pour des applications aérospatiales. La problématique liée aux conditions de rentrée atmosphérique est également exposée.

II. 1. UHTCs

Les premières UHTCs ont été synthétisées au XIX^{ème} siècle mais c'est seulement à partir de la conquête spatiale qu'elles sont passées au premier plan. Les UHTCs sont des matériaux céramiques étudiés principalement pour leurs propriétés réfractaires et elles sont donc envisagées pour des applications dans des environnements extrêmes tels que l'aéronautique et le spatial. Plusieurs définitions ont été recensées au fil du temps, mais une des plus utilisées met en évidence leur point de fusion très élevé de l'ordre de 3200 K [1]. En **Figure 1** sont représentées différentes familles de matériaux réfractaires ayant des températures de fusion de plus de 3000 K dont les UHTCs. Elles sont des composées de borures, nitrures ou carbures pour la plupart associées à des métaux de transition tels que Zr, Hf, Ti, Nb ou encore Ta. Ces matériaux ont des propriétés proches de celles des métaux telles que leur conductivité

électrique élevée et ont des propriétés réfractaires proches de celles des céramiques avec notamment une stabilité chimique à haute température.

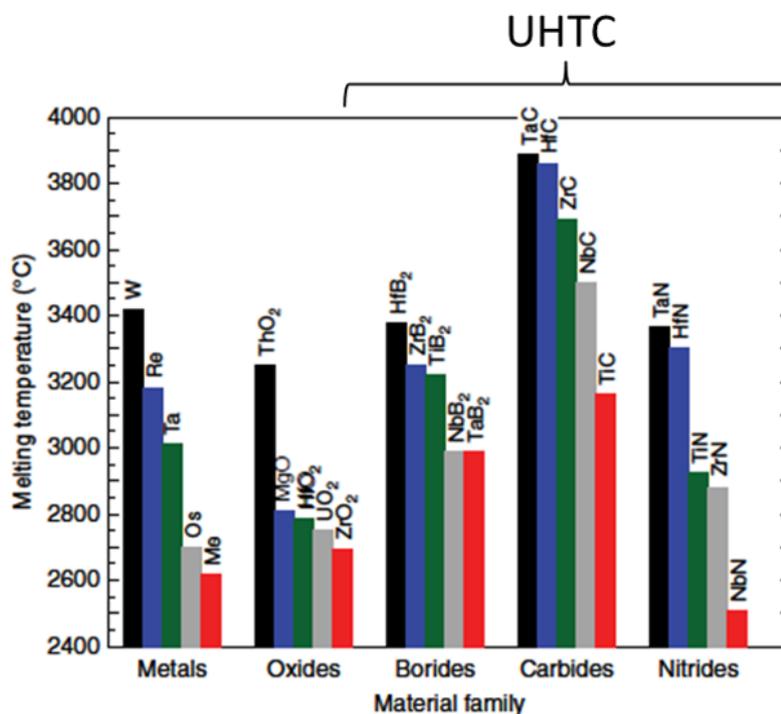


Figure 1. Températures de fusion des différentes familles de matériaux réfractaires [3]

II. 2. Les borures pour des applications aérospatiales

Les études d'oxydation sur HfB₂ et ZrB₂ ont débuté à la fin des années 1970, avec dans certains cas l'ajout de SiC. Clougherty *et al.* ont étudié la résistance à l'oxydation de composites HfB₂, TiB₂ et ZrB₂ avec du SiC en faibles proportions sous air jusqu'à 2200 K dès 1968 [4]. Le matériau le plus prometteur déterminé à la suite de cette étude est le HfB₂ associé à 20 vol.% de SiC. En 1975, Hinze *et al.* mettent en évidence certains mécanismes d'oxydation des diborures associés au SiC [5]. Tout d'abord, une couche de silice en extrême surface se forme, puis une couche d'hafnie apparaît sous cette couche de silice, et enfin une couche appauvrie en SiC se développe entre le composite initial et la couche d'hafnie. Une section est consacrée aux mécanismes d'oxydation du SiC dans les diborures HfB₂ et ZrB₂ par la suite.

Le 26 mars 2010, la capsule SHARK mise au point par l'ESA a réalisé une rentrée atmosphérique. Le nez de la capsule, visible en **Figure 2**, était constitué d'UHTC à base de ZrB₂, la composition complète étant ZrB₂-10 vol.% HfB₂-15 vol.% SiC avec du MoSi₂ comme ajout de frittage. C'est la première fois que des UHTCs ont été soumises à des

conditions réelles de rentrée atmosphérique [6]. La capsule a fait une rentrée atmosphérique à partir de 700 km d'altitude. A son retour sur Terre, le nez a été examiné par Saccone *et al.*, présenté en **Figure 2** [7]. Il semble qu'une partie de la pièce originale se soit décrochée durant la rentrée, laissant apparaître un faciès de rupture bien visible. La seconde partie n'a pas été retrouvée. L'enregistrement de la température par des thermocouples a permis d'identifier le moment où la rupture s'est produite c'est-à-dire à 762 s, caractérisée par l'apparition d'une discontinuité sur le signal. La rentrée atmosphérique a duré environ de 880 s au total. La fracture a été attribuée à la présence d'un défaut dans la pièce initiale causée par l'usinage. Bien que le nez ait été endommagé durant la rentrée atmosphérique, la capsule est arrivée intacte et les données collectées ont pu être étudiées. Cette étude a permis de montrer que les borures ultra-réfractaires étaient une piste prometteuse pour des applications spatiales notamment pour les rentrées atmosphériques.

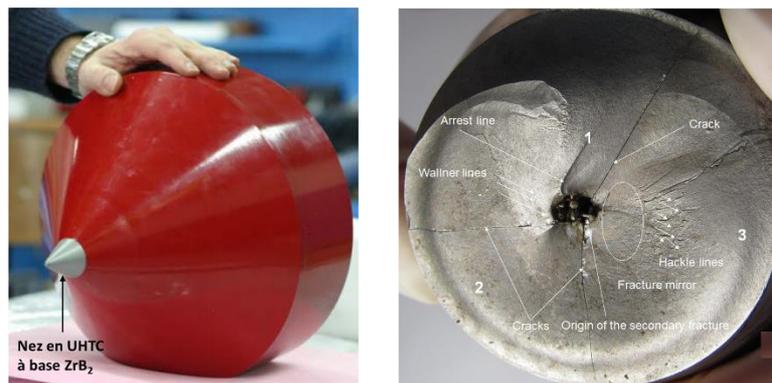


Figure 2. Capsule SHARK et photo du nez après l'essai en conditions réelles [6,7]

II. 3. Ajouts étudiés pour améliorer la résistance à l'oxydation des borures

Parmi les matériaux haute température les plus étudiés, SiC, ZrB₂ et HfB₂ arrivent dans les trois premières positions en 2013 selon Simonenko *et al.* [8] (**Figure 3**). Cette étude montre l'intérêt porté aux borures ainsi qu'au SiC pour des applications à très haute température. Cependant, quelques études mentionnent également d'autres composés, comme les disiliciures (MoSi₂ par exemple) ou encore l'AlN ou le Ta. Ces derniers pourraient donc être des pistes prometteuses pour les applications visées.

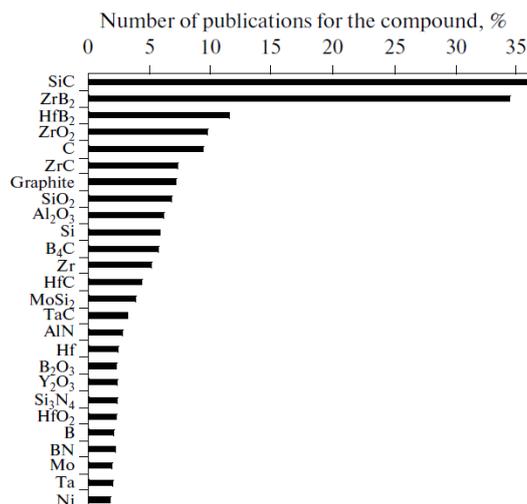


Figure 3. Pourcentages des publications en fonction de la nature des composants pour des applications haute température [8]

Récemment, Kane *et al.* recensent dans un article de synthèse, les différents composés formés par oxydation à haute température du HfB₂ et du ZrB₂, associés à plusieurs ajouts notamment SiC, TaSi₂ en s'appuyant sur des études présentes dans la littérature ainsi que les températures de fusion de ces derniers (**Figure 4**) [9]. Cette synthèse de Kane *et al.* a pour but d'identifier les composés et les oxydes ayant une température de fusion ou de dissociation supérieure à 2273 K afin d'envisager les compositions les plus viables pour des applications à haute température.

Le SiC est répertorié, ainsi que la silice SiO₂ produite par oxydation, cependant cette dernière ne reste sous forme condensée que jusqu'à 2000 K. Au-delà, elle est vaporisée sous forme de SiO_x(g). Cet ajout n'est donc pas le plus adapté pour des applications à plus de 2000 K du fait des faibles températures de fusion des oxydes formés. Parmi les autres ajouts étudiés, le TaSi₂ (ou les composés à base de Ta comme le TaC) est souvent envisagé. Kane *et al.* rapportent la formation d'un oxyde mixte à base de tantale observé dans certaines publications comme celle d'Opila *et al.* (oxyde mixte à base de Zr) ou plus récemment dans celle de Mc Cormack *et al.* (oxyde mixte à base d'Hf) [10,11]. Selon les données présentes dans la littérature, l'oxyde mixte Hf₆Ta₂O₁₇ aurait une température de fusion de 2523 K [11] alors que Zr₆Ta₂O₁₇ aurait une température de fusion autour de 2000 K [10]. Ces deux températures de fusion semblent très éloignées pour des composés à base d'hafnium et de zirconium, qui ont des propriétés souvent très similaires. L'étude d'Opila *et al.* est antérieure à celle de Mc Cormack *et al.* et les interactions entre HfO₂ ou ZrO₂ et les composés de tantale (notamment le Ta₂O₅) étaient

encore méconnus au moment de la publication d'Opila *et al.*, la valeur de température de fusion donnée est donc à considérer avec précaution au regard des nouveaux éléments.

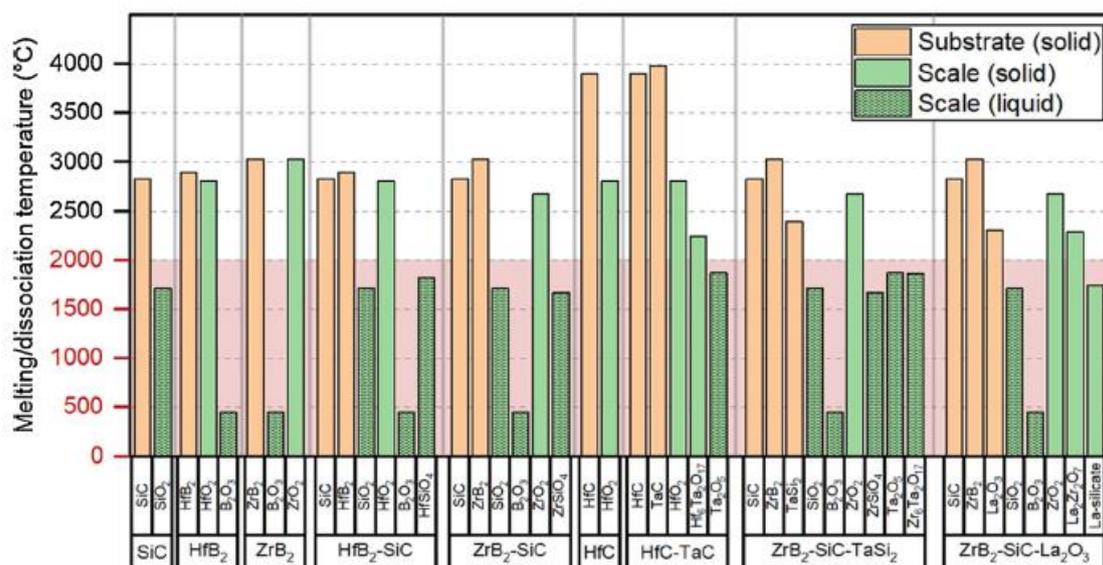


Figure 4. Températures de fusion des différents composés des UHTCs : ajouts et oxydes formés compilés par Kane *et al.* [9]

III. Procédés de densification des UHTCs

Le frittage consiste à densifier des précurseurs, souvent sous forme pulvérulente, en appliquant une température élevée et/ou une pression. Pour que le frittage soit considéré comme optimal, il faut que le taux de densification soit proche de 100% pour éviter la présence de porosité résiduelle. La densité relative (ou le taux de densification) correspond au ratio de la densité réelle sur la densité théorique, celle-ci souvent calculée à l'aide d'une loi de mélange dans le cas des composites.

III. 1. Spécifications de frittage

Pour l'étude de l'oxydation de nouvelles céramiques, le choix s'est porté sur des composites massifs dans cette thèse afin réduire au maximum la surface exposée à l'oxydation. La présence de porosité ouverte augmente la diffusion de l'oxygène dans l'échantillon et donc entraîne une oxydation plus rapide et plus en profondeur. En effet, pour comparer au mieux les différentes compositions, les compositions frittées doivent avoir une densité relative maximale pour limiter cette diffusion. Étant donné la réfractarité des poudres de précurseurs, l'emploi de méthodes de frittage non conventionnelles s'avère nécessaire pour densifier les UHTCs. Les deux procédés les plus utilisés pour densifier les UHTCs sont exposés dans ce

paragraphe : le frittage à chaud sous charge uniaxiale (Hot Pressing, HP) et le frittage flash par courant pulsé (Spark Plasma Sintering, SPS).

Certains paramètres physico-chimiques, comme la taille des grains ou encore la présence de phases secondaires et d'impuretés (comme l'oxygène qui peut s'adsorber à la surface des grains) entraînent parfois de la porosité résiduelle et peuvent conduire à une mauvaise densification. La présence d'oxydes ne vient pas nécessairement du frittage en lui-même (surtout avec l'utilisation de matrices et de pistons en graphite), mais peut provenir du stockage ou du broyage des matières premières. Le frittage est généralement réalisé sous vide ou sous atmosphère inerte afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les poudres et les espèces gazeuses présentes dans l'enceinte. Les UHTCs étant très réfractaires, elles demandent une température élevée et de longues durées de frittage pour des procédés d'élaboration standards. La conséquence avec ces procédés conventionnels est un grossissement granulaire important, sans pour autant garantir une densification complète. Ces paramètres peuvent être réduits grâce à l'ajout d'additifs favorisant la densification (notamment en créant une phase intergranulaire grâce à laquelle la diffusion d'espèces chimiques est favorisée) ou par l'utilisation de techniques de frittage assistées (sous charge, passage de courant...). La densification est donc le résultat plusieurs étapes :

- 1) la création de cous intergranulaires,
- 2) la densification par diffusion chimique et l'élimination de la porosité intergranulaire par l'établissement de joints de grains,
- 3) la densification par élimination de la porosité intergranulaire.

III. 2. Frittage à chaud sous charge (Hot pressing, HP)

La **Figure 5** présente le procédé de frittage à chaud sous charge uniaxiale [12]. La poudre est chargée dans une matrice en graphite tapissée, comme la surface des pistons, par une feuille de graphite (Papyex®, Mersen, France) de faible épaisseur, jouant le rôle de lubrifiant et limitant les interactions entre la poudre et la matrice (ainsi que les pistons). La pression est appliquée le long de l'axe vertical sur des pistons. Un pressage est effectué avant la montée en température. Bien que la pression soit appliquée le long de l'axe vertical, il existe une pression radiale contre la paroi de la matrice. La matrice peut être chauffée de manière indirecte par le biais d'un résistor (chauffage radiatif) ou par induction.

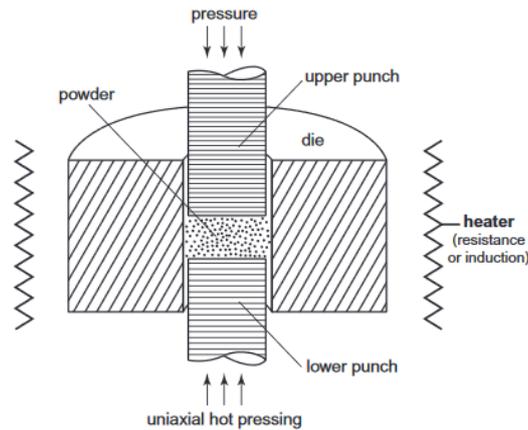


Figure 5. Frittage à chaud sous charge (HP) [12]

Cette méthode n'est pas la plus efficace pour obtenir des matériaux très denses, les densités sont de l'ordre de 75 à 95 % pour des pressions appliquées relativement faibles, et les longues durées de maintien en température provoquent généralement un grossissement granulaire important. La porosité des céramiques peut être réduite soit en augmentant fortement la pression appliquée, et dans ce cas on s'orientera vers des méthodes post-traitement par HIP (Hot Isostatic Pressing), soit en incorporant des ajouts permettant de faciliter le frittage. Il est aussi possible d'utiliser des méthodes assistées par des courants électriques.

III. 3. Frittage flash par courant pulsé (Spark Plasma Sintering, SPS)

Le SPS est similaire à bien des égards au frittage à chaud sous charge uniaxiale [13]. Les précurseurs, sous forme pulvérulente, sont introduits dans un moule en graphite comprenant une chemise (matrice) et deux pistons (**Figure 6**). Ce type de moule permet d'imposer des températures jusqu'à 2300 K et des pressions uniaxiales jusqu'à des valeurs de l'ordre de 200 MPa. La chambre dans laquelle le moule est placé pour le frittage est généralement sous vide secondaire. La différence majeure entre le HP et le SPS réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe (comme avec des résistances dans un four classique) mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers les éléments en graphite conducteurs, mais également en partie à travers l'échantillon si celui-ci est conducteur. Le frittage flash a notamment été utilisé pour fritter ZrB_2 et HfB_2 [13,14].

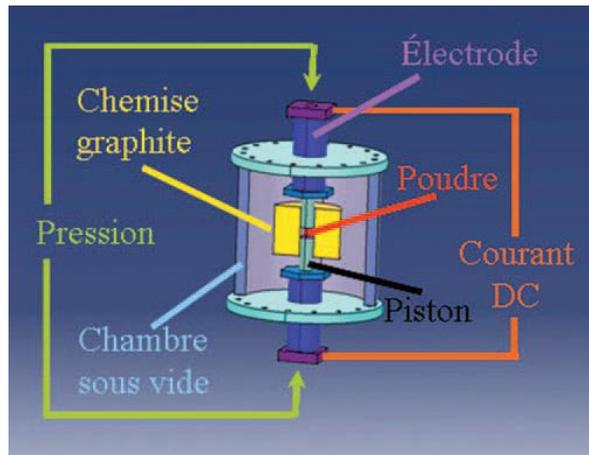


Figure 6. Frittage flash par courant pulsé (SPS) [13]

Dans cette thèse, le frittage SPS a été choisi car il permet une densification rapide ainsi qu'un contrôle fin de la microstructure du fait de sa technologie mêlant l'application d'une pression et un mode de chauffage non conventionnel. En effet, cette technique évite le grossissement granulaire de par sa rapidité. Différents paramètres sont à prendre en compte tels que la vitesse de montée en température, la contrainte appliquée, ainsi que la durée du palier de frittage pour obtenir des matériaux totalement denses.

IV. Frittage et oxydation des systèmes (Hf/Zr)B₂-SiC

Parmi les différents types d'ajouts rencontrés dans la littérature, le plus répandu est le carbure de silicium SiC. Parmi la multitude d'études sur les systèmes (Hf,Zr)B₂ avec des ajouts, seules celles dans des conditions particulières d'atmosphère (oxygène atomique), de pression (basse pression) ou à des températures supérieures ou égales à 2000 K sont présentées ici.

IV. 1. Frittage des diborures contenant du SiC

Les deux principaux modes de frittage des composites (HfB₂/ZrB₂)-SiC sont le frittage HP et le frittage SPS. Les conclusions en termes de densités relatives et de microstructures sur ces deux modes de frittage sont reportées dans cette section.

Tableau 1. Résumé des conditions de frittage et des densités relatives correspondantes des échantillons (Hf/Zr)B₂-SiC faisant l'objet d'étude d'oxydation détaillée dans la section suivante

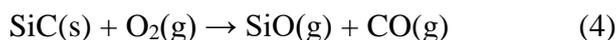
Référence	Matériaux	Technique et conditions de frittage (T _{frittage} – durée du palier- Pression appliquée)	Densité relative (%)
Williams <i>et al.</i> [15]	ZrB ₂ -(20, 35, 50,65) vol.% SiC ZrB ₂ - 80 vol.% SiC (SiC 2 μm)	HP 1973 K – 10 h – 7 MPa SPS 2373 K – 5 min – 50 MPa	90 – 94
Li <i>et al.</i> [16]	ZrB ₂ -20 vol.% SiC (ZrB ₂ 2 μm et SiC 0,5 μm)	HP 2223 K – 1 h – 30 MPa	NC
Han <i>et al.</i> [17]	ZrB ₂ -20 vol.% SiC (ZrB ₂ 5 μm et SiC 2 μm)	HP 2273 K – 1 h – 30 MPa	98,2
Seong <i>et al.</i> [18]	ZrB ₂ -(0, 20, 30, 40) vol.% SiC (ZrB ₂ 3-5 μm et SiC 0,45 μm)	HP 2223 K – 2 h – 32 MPa	98,7 99,1 99,7 97,4
Tian <i>et al.</i> [19]	ZrB ₂ -20 vol.% SiC (ZrB ₂ 2 μm et SiC 2 μm)	HP 2173 K – 1 h – 30 MPa	NC
Mungiguerra <i>et al.</i> [20]	ZrB ₂ -5 vol.% SiC- 5 vol.% Y ₂ O ₃	HP 2173 K – 1 h – 30 MPa	99,4
	ZrB ₂ -10 vol.% SiC- 5 vol.% Y ₂ O ₃		99,6
	ZrB ₂ -15 vol.% SiC- 5 vol.% Y ₂ O ₃		99,8
	ZrB ₂ -18,5 vol.% SiC- 5 vol.% Y ₂ O ₃		99,1
Gasch et Johnson [21]	HfB ₂ -20 vol.% SiC (HfB ₂ <44 μm et SiC 1-2 μm)	HP SPS	99 99
Poerschke <i>et al.</i> [22]	HfB ₂ -20 vol.% SiC (HfB ₂ <44 μm et SiC 1-2 μm)	HP 2473 K – 1h – 25 MPa	NC
Liu <i>et al.</i> [23]	ZrB ₂ -20 vol.% SiC (ZrB ₂ 2 μm et SiC 0,5 μm)	HP 2223 K – 1 h – 30 MPa	99
Zapatas-Solvas <i>et al.</i> [14]	HfB ₂ -20 vol.% SiC	SPS 2273 K – 4 min – 50 MPa	99,9
	ZrB ₂ -20 vol.% SiC (HfB ₂ 5 μm, ZrB ₂ 2,5 μm et SiC 0,7 μm)	SPS 2273 K – 6 min – 50 MPa	99,1
Sevastianov <i>et al.</i> [24–26]	HfB ₂ -(10, 15, 20, 25, 35 45) vol.% SiC (HfB ₂ <44 μm et SiC 1-2 μm)	SPS	≈70
Inoue <i>et al.</i> [27]	ZrB ₂ -(0, 10, 20, 30) vol.% SiC (ZrB ₂ 2,1 μm et SiC 22 μm)	SPS 2273 K	95
Carney <i>et al.</i> [28,29]	HfB ₂ -20 vol.% SiC	SPS 2373 K – 17 min – 32 MPa	99
	ZrB ₂ -20 vol.% SiC	SPS 2273 K – 5 min – 32 MPa	99
Piriou <i>et al.</i> [30,31]	HfB ₂ -20 vol.% SiC	SPS 2123 K – 10 min – 100 MPa	100
	HfB ₂ -30 vol.% SiC	SPS 2023 K – 10 min – 100 MPa	100
	ZrB ₂ -20 vol.% SiC	SPS 2023 K – 10 min – 100 MPa	100
	ZrB ₂ -30 vol.% SiC	SPS 2023 K – 10 min – 100 MPa	100
	(Borures 5 μm et SiC 2 μm)	SPS 1923 K – 10 min – 100 MPa	100

Le **Tableau 1** regroupe les conditions de frittage et les densités relatives obtenues, lorsqu'elles sont indiquées, de tous les échantillons de $(\text{Hf}/\text{Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$ qui font l'objet d'une étude d'oxydation à haute température. Le frittage HP est le plus répandu pour ce type de composite dans la littérature. Certains comme Gasch et Johnson ont comparé les effets de ces deux modes de frittage sur la résistance à l'oxydation des matériaux obtenus [21]. Gasch et Johnson ont utilisé d'une part le frittage HP et d'autre part de frittage SPS pour densifier les systèmes à base de diborure avec du SiC. Il en résulte que les composites frittés par SPS ont eu de meilleurs résultats en oxydation du fait du faible grossissement des grains par cette technique. Zapatas-Solvas *et al.* ont réalisé une étude sur le frittage des composites avec du SiC comme ajout de frittage [14]. Ils ont observé qu'un D_{50} autour de 5 μm pour le borure (HfB_2 ou ZrB_2) avec un D_{50} de 1 μm pour le SiC permet un frittage SPS optimal, les grains de SiC pouvant s'insérer entre ceux du borure et ainsi combler les porosités. Le choix de la granulométrie des précurseurs ainsi que des conditions de frittage (la température et la durée du palier, la charge appliquée...) a donc un impact sur la densité finale et donc sur la tenue à l'oxydation du matériau. D'autres comme Mungiguerra *et al.* ont étudié l'influence d'ajout comme Y_2O_3 sur le frittage de composites $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ [20]. Ils concluent que l'introduction d'un oxyde n'a aucune influence sur le frittage car les composites obtenus étaient quasiment denses par HP tout comme ceux sans Y_2O_3 . Sevastyanov *et al.* ont fritté des borures avec du SiC par SPS. Cependant, les matériaux obtenus n'étaient pas denses pour l'étude d'oxydation (35 % de porosité après frittage). Piriou *et al.* ont développé des conditions de frittage SPS optimisées afin d'obtenir des composites $(\text{HfB}_2$ ou $\text{ZrB}_2)/\text{SiC}$ denses et avec des microstructures contrôlées, sans grossissement granulaire [30,31].

IV. 1. Oxydation du SiC dans les composites à base borures

Les mécanismes d'oxydation des composites à base de borure contenant du SiC sont relativement bien connus. Les effets de la température et de la pression le sont également. Cette section est dédiée notamment au rôle du SiC dans l'oxydation des composites et à son comportement selon la température et la pression.

Concernant l'oxydation du SiC seul, selon les conditions de température et de pression, le régime d'oxydation est passif si la réaction 3 a lieu. Dans ce cas, une couche de silice condensée est formée et elle permet de protéger le matériau d'une oxydation plus importante, c'est une couche de passivation. Avec l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression partielle d'oxygène, le régime d'oxydation devient actif et suit la réaction 4. Les produits formés par oxydation sont gazeux et le SiC est sévèrement dégradé.



Le passage du régime passif au régime actif d'oxydation du SiC a été déterminé théoriquement et expérimentalement par plusieurs auteurs en fonction de la température et de la pression. Kim *et al.* ont reporté ces études sur la **Figure 7** [32].

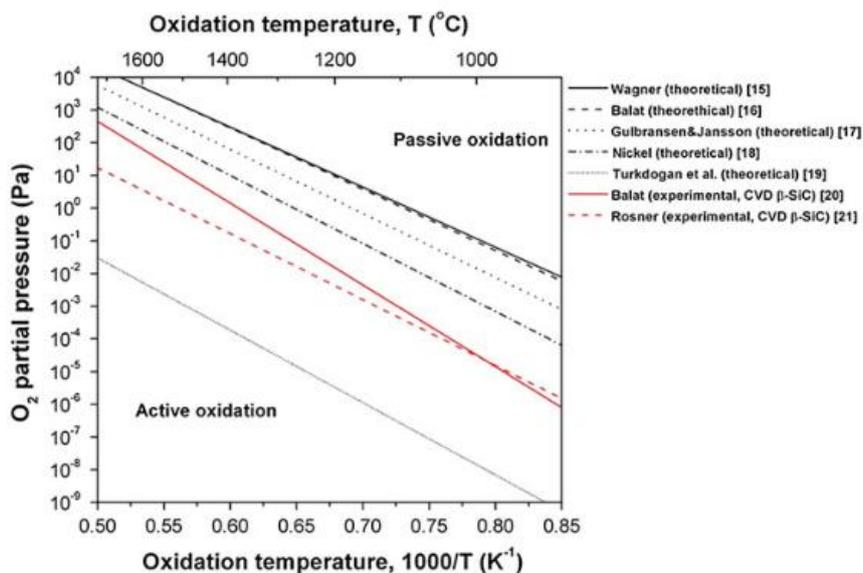


Figure 7. Transition du régime d'oxydation passif au régime d'oxydation passif du SiC en fonction de la température et de la pression partielle d'O₂ déterminée par différentes méthodes [32]

En dessous de 2000 K, pour des composites contenant du SiC, beaucoup d'études d'oxydation révèlent la formation d'une couche protectrice vitreuse riche en silice en surface du matériau. Cette couche peut être bénéfique pour ralentir l'oxydation selon sa viscosité, cette dernière étant liée à la température. En effet, à 1773 K, Fahrenholtz a proposé une interprétation théorique des mécanismes d'oxydation (**Figure 8**) qui conduisent à la formation d'une couche de silice, observée expérimentalement, en surface ainsi qu'à l'apparition de cristaux de ZrO₂ sous cette couche [33]. Tout d'abord une fine couche de ZrO₂ se forme dès 1473 K accompagnée de la formation de B₂O₃(l). Puis le SiC s'oxyde en silice autour de 1773 K qui s'intercale entre les grains de ZrO₂ et le B₂O₃ passe sous forme gazeuse. Il est possible qu'une faible proportion de bore se dissolve dans la couche de silice. Enfin, il y a une migration d'espèces vers la surface, formant ainsi une couche de SiO₂ en surface et laissant une couche appauvrie en SiC. Cependant, au-delà de 2000 K (température de vaporisation de la silice), le carbure de silicium a un comportement bien différent à l'oxydation.

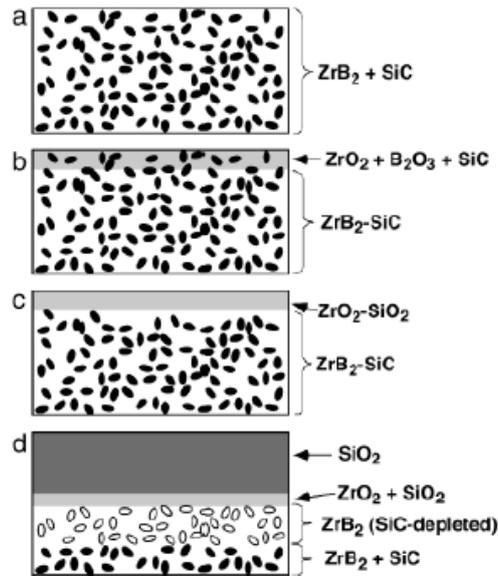


Figure 8. Mécanismes d'oxydation proposés pour un composite ZrB₂-SiC à 1773 K par calculs thermodynamiques [33]

Dans cette thèse, la couche oxydée sera par l'ensemble des couches ayant été affectée par des phénomènes d'oxydation (**Figure 9**). Pour le cas de l'ajout SiC, ceci inclut : la couche composée d'oxydes (SiO₂ ou (Hf/Zr)O₂ qui peuvent coexister) et également la couche appauvrie en SiC.

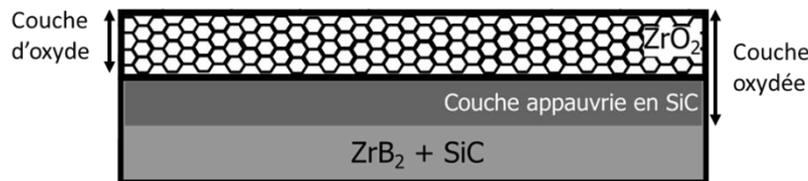


Figure 9. Définition de la couche oxydée et de la couche d'oxyde

Il est important de noter que trois polymorphes de la zircone ou l'hafnie formées par oxydation existent selon la température : monoclinique, tétragonale ou quadratique et cubique. Les diagrammes de phases Zr-O et Hf-O, proposés par Chevalier *et al.* et Shin *et al.* respectivement, sont présentés en **Figure 10** [34,35]. Ces transformations de phases sont réversibles et la forme stable à température ambiante est la phase monoclinique. Le passage de la phase quadratique à la phase monoclinique lors d'une montée en température s'accompagne d'une diminution du volume. Au refroidissement, c'est le processus inverse qui s'opère avec une expansion volumique et qui peut s'accompagner d'un endommagement du matériau dû à une compression. Ces changements de phases interviennent lors de l'oxydation

des diborures et c'est la phase monoclinique qui est identifiée après oxydation si aucun élément n'a permis de stabiliser les phases plus haute température.

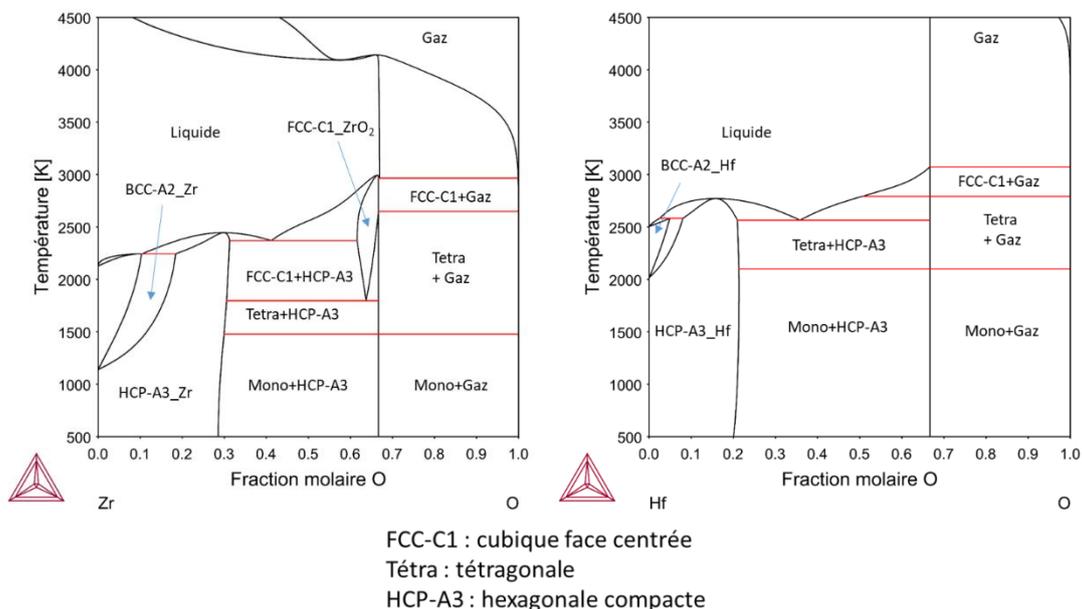


Figure 10. Diagrammes de phases Zr-O et Hf-O [34,35]

Pour résumer, la Figure 11 présente les températures de transformations de phases de l'hafnie et de la zircone.



Figure 11. Transformation de phases de l'hafnie et la zircone en fonction de la température

IV. 2. Oxydation sous air standard (oxygène moléculaire)

Les études d'oxydation sous oxygène moléculaire, à pression atmosphérique ou à basse pression, sont détaillées dans la section suivante pour des températures de 1800 K ou plus.

a. Oxydation sous air à pression atmosphérique

Les résultats d'oxydation à pression atmosphérique sont présentés dans ce paragraphe. Williams *et al.* ont étudié l'oxydation de composites à base ZrB_2 frittés par HP avec différentes proportions de SiC, allant de 20 à 80 vol.%, sous air stagnant dans un four à

1773 K pendant 50 h [15]. À cette température, une grande quantité de SiC semble être bénéfique à la résistance à l'oxydation du fait de la formation d'une couche protectrice de silice avec quelques groupes isolés de zircone en-dessous de cette couche. De plus, les composites avec plus de 65 vol.% de SiC n'ont pas présenté de couche appauvrie en SiC contrairement aux autres compositions. Piriou *et al.* ont étudié des composites à base HfB₂ contenant plusieurs proportions de SiC (entre 0 et 30 vol.%) [31]. Les échantillons frittés par SPS dans cette étude sont totalement denses et les microstructures ont été contrôlées pour limiter le grossissement granulaire. Les résultats d'oxydation sous air à 1800 K par analyse thermogravimétrique (ATG) ont permis de conclure que le composite HfB₂-20 vol.% SiC est le plus résistant avec une variation de masse nulle après 7 min d'exposition. Han *et al.* ont également étudié le comportement à l'oxydation de composites à base ZrB₂ avec 10, 20 et 30 vol.% à 2173 K sous air pendant 1 h [36]. La composition ayant la meilleure résistance à l'oxydation dans ces conditions est celle avec 20 vol.% de SiC. En effet, la couche d'oxyde était dense et adhérente pour cette composition et protégeait bien le matériau d'une oxydation plus en profondeur. Inoue *et al.* ont étudié le comportement d'oxydation à 2273 K de ZrB₂ avec différentes quantités de SiC (0-30 vol.%) sous air en utilisant un système de chauffage électrique pendant 10 s [27]. Il en résulte que la porosité de la couche appauvrie en SiC a augmenté avec la proportion de ce dernier, en raison de la plus grande quantité de SiC consommée. Il semble donc qu'une quantité trop importante de SiC soit préjudiciable à l'oxydation jusqu'à 2000 K comme l'ont observé Williams *et al.* à plus basse température [15]. Carney a oxydé des échantillons de HfB₂-20 vol.% SiC de 1673 à 2273 K dans un four pendant 1 h [28]. Il en résulte que jusqu'à 2273 K, les facteurs critiques qui influencent la résistance à l'oxydation sont la viscosité du verre de silice qui se forme en surface et l'émergence de porosités dans la couche d'oxyde d'hafnie sous-jacente.

b. Oxydation sous air à faible pression partielle d'oxygène

L'effet de faibles pressions partielles d'oxygène, dans des conditions d'air ambiant, sur le comportement d'oxydation à haute température a été étudié par plusieurs auteurs. Li *et al.* ont montré, pour des composites ZrB₂-20 vol.% SiC, l'effet de la pression partielle d'oxygène (de 60 000 à 10 Pa) sur le comportement à l'oxydation à 1773 K pendant 30 min [16]. Ils ont conclu que l'épaisseur de la couche oxydée augmentait avec la diminution de la pression partielle d'oxygène jusqu'à 1000 Pa, et pour les deux pressions les plus basses (100 et 10 Pa), l'épaisseur diminuait (**Figure 12**). Entre 60000 Pa et 1000 Pa, la couche oxydée est 3 fois plus épaisse à plus basse pression pour des conditions d'essai identiques. Cette observation est due

à la volatilisation de la silice accélérée par une faible pression partielle d'oxygène et le passage à un régime d'oxydation active du SiC. Cependant, les épaisseurs oxydées diminuent pour les très faibles pressions partielles d'oxygène (10 et 100 Pa) du fait de l'existence d'un régime d'oxydation actif du SiC qui conduit à une faible formation de silice.

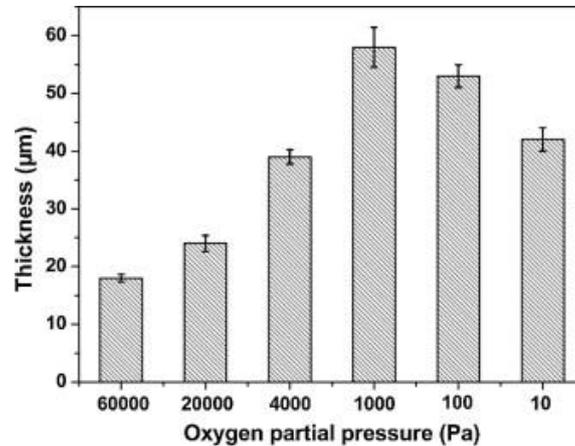


Figure 12. Épaisseur de la couche oxydée en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1773 K [16]

Han *et al.* ont également étudié l'effet de la pression partielle d'oxygène ($2 \cdot 10^4$ Pa et 20 Pa) sur des composites $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ (avec 20 ou 30 vol.% de SiC) à 2073 K [37]. Les macrographies après oxydation sont présentées en **Figure 13**, où de nombreux trous sont visibles en surface quelle que soit la composition ou la pression. Ils concluent que le composite contenant 30 vol.% SiC a montré une plus grande résistance à l'oxydation à 2073 K sous une pression partielle d'oxygène de $2 \cdot 10^4$ Pa par rapport à celui contenant 20 vol.% de SiC. Une teneur élevée en SiC est bénéfique pour la résistance à l'oxydation à 2073 K sous air à $2 \cdot 10^4$ Pa en raison de la formation d'une grande quantité de silice. Cependant, cette tendance est inversée pour une pression partielle d'oxygène réduite en raison d'une oxydation active rapide du SiC entraînant une faible formation de silice. Cette observation a été exposée précédemment à plus basse température dans l'étude de Li *et al.* [16].

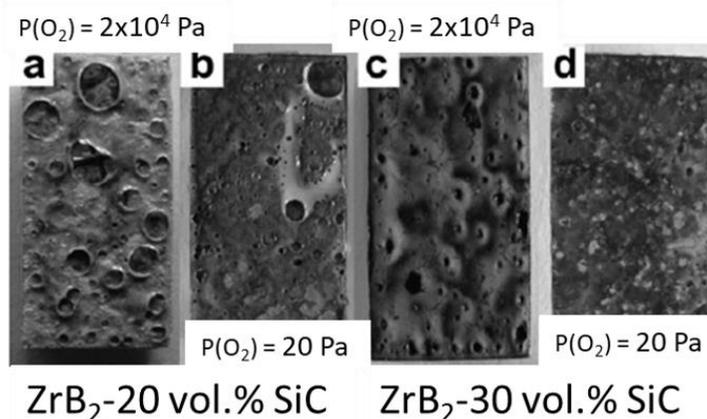


Figure 13. ZrB₂-SiC avec 20 vol.% SiC à gauche et 30 vol.% de SiC à droite sous 2.10⁴ Pa (a,c) ou 20 Pa (b,d) à 2073 K [37]

Seong *et al.* ont oxydé à 1773 K des composites ZrB₂-x vol.% SiC (x = 0 à 40) dans un four sous 2.10⁴ Pa ou 10⁻⁸ Pa de pression partielle d'oxygène avec une circulation de gaz [18]. Ils concluent que la résistance à l'oxydation des composites dépend fortement à la fois de la quantité de SiC et de la pression partielle d'oxygène à laquelle ils sont soumis. Le composite ZrB₂-40 vol.% SiC a présenté la cinétique d'oxydation la plus faible sous 2.10⁴ Pa dû à la formation d'une couche protectrice riche en silice. Cependant, à très faible pression, cette couche protectrice ne se forme plus et l'oxydation active du SiC est favorisée. Tian *et al.* ont étudié l'oxydation du composite ZrB₂-20 vol.% SiC entre 500 et 1500 Pa de pression partielle d'oxygène à 1773 K dans un four tubulaire pendant 30 min [19]. Ils ont constaté que la résistance à l'oxydation augmentait avec la diminution de la pression partielle d'oxygène en passant de 1500 à 500 Pa. Ce résultat vient en contradiction avec les précédents. En effet, Tian *et al.* basent leur conclusion sur l'épaisseur de la couche oxydée qui est plus faible à basse pression partielle car la couche est seulement composée de zircone. A une pression plus importante, 1500 Pa, la couche oxydée est plus épaisse et est composée de trois couches : une couche riche en silice, suivie d'une couche de zircone et enfin une couche appauvrie de SiC. A cette température, une faible pression partielle d'oxygène ne permet pas la formation d'une couche de silice protectrice en surface et donc une couche de zircone poreuse est seulement formée ce qui explique la faible épaisseur de couche oxydée. Afin d'avoir une vision d'ensemble et de conclure sur l'effet de la pression partielle d'oxygène sur le comportement à l'oxydation, il aurait également fallu quantifier la variation de masse des échantillons après oxydation. Yang *et al.* ont étudié le comportement à l'oxydation d'un composite ZrB₂-20 vol.% SiC [38]. Les essais d'oxydation ont été réalisés à l'aide d'un dispositif d'oxydation par

induction pouvant atteindre 2073 K pendant 30 min sous différentes pressions. Le composite ZrB_2 -20 vol.% SiC a présenté un comportement catastrophique à l'oxydation sous une pression partielle d'oxygène de 100 Pa, avec la formation d'une épaisse couche poreuse non protectrice de ZrO_2 . La **Figure 14** présente les échantillons oxydés sous 100, 1000 et 2000 Pa de pression partielle d'oxygène. La couche de ZrO_2 poreuse est clairement visible sur l'échantillon oxydé à 100 Pa contrairement aux autres échantillons qui présentent des bulles indiquant qu'une phase vitreuse a complètement recouvert la surface, permettant une bonne protection contre l'oxydation. L'impact de la pression partielle d'oxygène est clair car lorsque la couche de SiO_2 est volatilisée – en fonction des conditions de température et de pression – seuls des cristaux de ZrO_2 restent à la surface et l'oxydation peut être catastrophique.

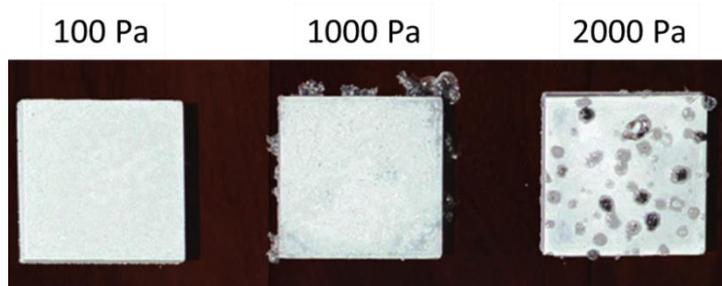


Figure 14. Échantillons de ZrB_2 -20 vol.% SiC oxydés sous air à 2073 K pendant 30 min à trois pressions partielles d'oxygène [38]

IV. 3. Oxydation sous atmosphère dissociée (oxygène atomique)

La présence d'espèces dissociées a été prise en compte dans de précédentes études et l'oxygène atomique a été généré par différents moyens : micro-ondes, soufflerie à plasma, arc-jet ou plasmatron. Les études rapportées dans cette section ont été classées par type d'installation.

Li *et al.* ont conclu que l'oxygène atomique (généré par des micro-ondes) oxyde le composite ZrB_2 -20 vol.% SiC plus rapidement que l'oxygène moléculaire à 1773 K en formant une couche oxydée 1,5 fois plus épaisse sous atmosphère dissociée que sous atmosphère standard [16]. Du *et al.* ont introduit un échantillon de ZrB_2 -30 vol.% SiC dans un réacteur de type side-arm (installation à basse enthalpie) à 1873 K sous oxygène atomique à une pression totale de 100 Pa [39]. La température de surface a augmenté jusqu'à près de 2163 K. L'introduction dans une atmosphère d'oxygène dissocié a conduit à une violente oxydation du composite associée à une cinétique d'oxydation élevée pendant les premières secondes de l'expérience. Ils ont conclu que cette réaction était liée à la compétition entre l'oxydation du

matériau et des réactions catalytiques. Lui *et al.* ont étudié des composites ZrB_2 -20 vol.% SiC dans un tunnel aérodynamique à plasma de 1 MW à pression réduite (entre 2000 et 4000 Pa) à des températures entre 1373 et 1873 K [23]. Ils concluent que la cinétique d'oxydation ne dépend pas seulement de la température mais aussi de la forme des cristaux de zircon sur la couche d'extrême surface : petits, équiaxes ou colonnaires. Hu *et al.* ont oxydé des échantillons de différentes compositions de ZrB_2 -SiC (10-30 vol.%) dans un tunnel aérodynamique à plasma pendant 300 ou 600 s [40]. Ils ont démontré que la composition à 30 vol.% présentait une meilleure résistance à l'oxydation à 2273 K sous 18 000 Pa. Cependant, il est important de noter que même si les échantillons ont été exposés au même flux, ils n'ont pas atteint les mêmes températures de surface. En effet, la **Figure 15** montre les trois compositions après oxydation et les températures de surface varient de 2233 à 2723 K. L'échantillon ZrB_2 -10 vol.% SiC est sévèrement abimé mais sa température de surface était bien plus élevée que celle des deux autres. Il est donc difficile d'affirmer que la composition avec le plus de SiC à la meilleure tenue à l'oxydation à très haute température étant donné que les températures d'essais n'étaient pas comparables. Les résultats de cette étude sont donc à considérer avec précaution.



Figure 15. Photos des échantillons oxydés dans un tunnel aérodynamique à plasma pendant 300 ou 600 s entre 2233 et 2723 K [40]

Récemment, Mungiguerra *et al.* ont exploré les effets de la proportion de SiC associée à une faible quantité de Y_2O_3 (5 vol.%) sur la résistance aérothermique des matériaux à base de ZrB_2 en utilisant un tunnel aérodynamique à plasma créé par arc permettant de reproduire des conditions d'écoulement hypersonique [20]. Le composite à base de ZrB_2 avec 20 vol.% d'ajout (18,5 vol.% SiC- 5 vol.% Y_2O_3) noté ZSY-18 a présenté le meilleur comportement dans ces conditions jusqu'à 20 MJ/kg d'enthalpie totale spécifique avec seulement une épaisseur de 150 μm pour la couche d'oxyde qui était compacte et lisse. Les températures de surface atteintes lors des essais n'ont pas été données dans cette étude. Il est donc possible que

tous les échantillons n'aient pas été exposés à la même température selon la composition initiale comme c'est le cas dans l'étude de Hu *et al.* détaillée précédemment [40]. L'état de surface des échantillons après oxydation est présenté en **Figure 16**.

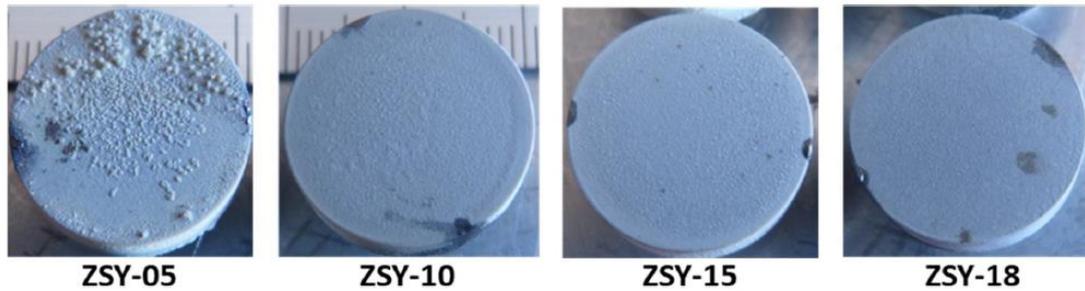


Figure 16. Photos des échantillons après oxydation dans un tunnel aérodynamique à plasma créé par arc, le nombre sous les images correspondant au vol.% de SiC [20]

Gasch et Johnson ont oxydé des échantillons denses de HfB_2 -20 vol.% SiC élaborés par HP ou par SPS pour comparaison dans l'installation arc-jet de la NASA Ames pendant 10 min à respectivement 1963 K et 1803 K. Ils ont constaté que la couche appauvrie en SiC était plus importante pour l'échantillon HP (24 μm) comparé au SPS (8 μm) avec une épaisseur respective de la couche d'oxyde de 13 et 3 μm [21]. La taille réduite des grains de l'échantillon SPS est responsable de la meilleure résistance à l'oxydation. La différence d'épaisseur des couches oxydées est visible sur les micrographies MEB des sections transverses présentées en **Figure 17**.

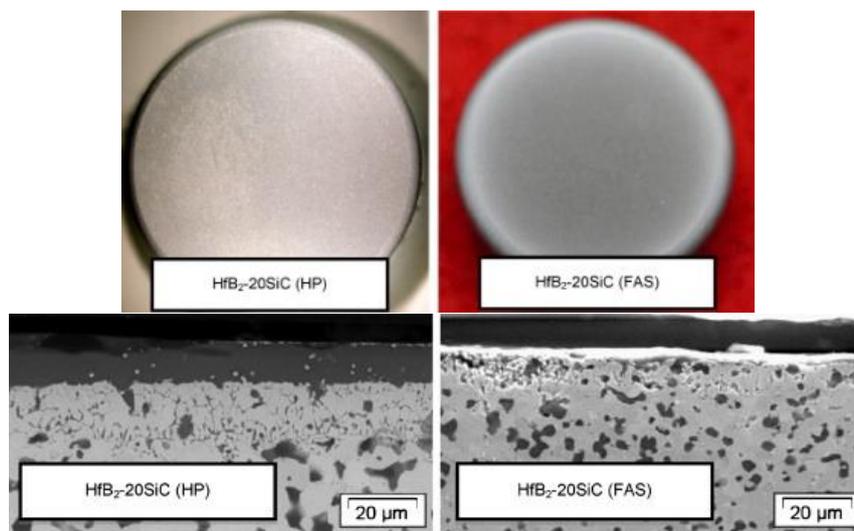


Figure 17. Échantillons HfB_2 -20 vol.% SiC élaborés par HP à gauche ou par SPS (désigné par FAS sur la figure pour Field-Assisted Sintering) à droite après oxydation et micrographies MEB de leurs épaisseurs oxydées [21]

L'oxydation des composites à base HfB_2 contenant 20 vol. % de SiC a été étudiée par Poerschke *et al.* sous air à 2630 K pendant 10 min à 7000 Pa de pression totale en utilisant la même installation arc-jet de la NASA Ames que Gasch et Johnson [22]. Après l'essai, les échantillons présentaient une couche d'oxyde composée d'une première couche de 390 μm de HfO_2 poreux et d'une seconde couche de 740 μm appauvrie en SiC au-dessus du matériau brut non oxydé. Les matériaux ont donc été sévèrement oxydés dans ces conditions. En utilisant le plasmatron de 1,2 MW du VKI (Von Karman Institute, Belgique), Marschall *et al.* ont étudié l'oxydation d'un composite ZrB_2 -30 vol.% SiC, fritté par HP, pendant 20 min jusqu'à 1850 K [41]. L'échantillon était recouvert d'une couche vitreuse avec quelques îlots de ZrO_2 . L'épaisseur de la couche d'oxyde a diminué avec l'augmentation de la température sur des essais de 10 min d'oxydation. Ils ont également confirmé que l'oxydation était plus rapide sous air dissocié. Sevastynov *et al.* ont fritté par SPS des composites poreux à base de HfB_2 contenant de 10 à 45 vol.% de SiC (environ 35 % de porosité résiduelle après frittage) [26,25,24,42]. Ils les ont oxydés sous un flux d'air dissocié à haute enthalpie en utilisant le plasmatron à induction de 100 kW de l'IPM (Institute for Problems in Mechanics, Moscou, Russie). Les essais ont été réalisés à des pressions totales de 100 à 200 hPa et à des températures allant jusqu'à 3000 K pendant 40 min au maximum. La variation de masse des échantillons était différente selon la proportion de SiC dans l'échantillon, avec une perte de masse pour les 15 et 20 vol.% de SiC et un gain de masse pour les 10 vol.%. Les surfaces poreuses étaient principalement composées de gros cristaux de HfO_2 monoclinique avec parfois des traces de HfSiO_4 dues à la présence d'un verre borosilicaté résiduel.

IV. 4. Oxydation sous torches

Les torches oxyacétyléniques et autres produisent des flammes dont la composition gazeuse très complexe n'est pas toujours clairement caractérisée. Elles ne sont pas représentatives des conditions de rentrée atmosphérique hypersonique. Néanmoins, il s'agit d'un dispositif souvent trouvé dans la littérature pour effectuer une caractérisation préliminaire des matériaux UHTCs.

Williams *et al.* ont étudié l'oxydation de composites ZrB_2 -SiC (20-80 vol.%) sous une torche CH_4 - O_2 à 2073 K pendant 20 min [15]. Ils ont conclu que les composites à base de ZrB_2 avec les plus grandes quantités de SiC (80 et 65 vol.%) présentaient un creux sur la zone la plus chaude de la surface attribuée à la vaporisation de la silice, visible en **Figure 18**, contrairement au composite ZrB_2 -20 vol.% SiC.

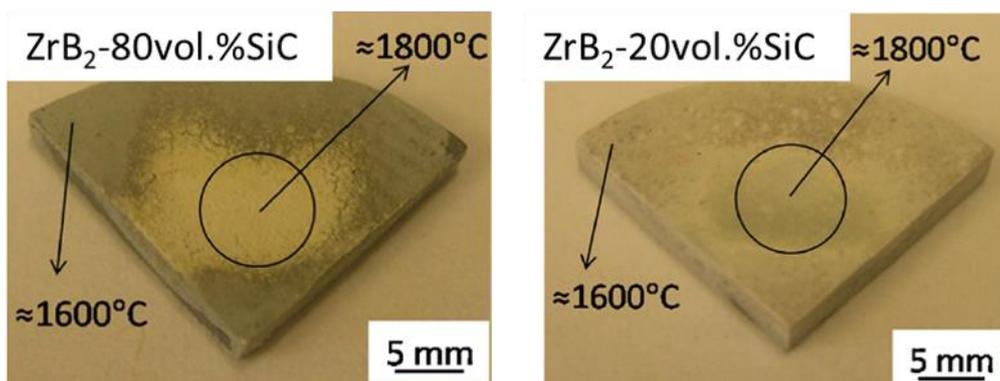


Figure 18. Échantillons de ZrB_2 -80 vol.%SiC à gauche et de ZrB_2 -20 vol.% SiC à droite oxydés sous torche pendant 20 min par Williams *et al.* à 2073 K dans la zone centrale [15]

Han *et al.* ont conclu que le composite ZrB_2 -20 vol.% SiC présentait une excellente résistance à l'oxydation après 10 min d'oxydation sous une torche oxyacétylénique à 2473 K [17]. La photo de l'échantillon et de la micrographie MEB de la tranche après oxydation sont présentées en **Figure 19**. Une couche d'oxyde est clairement visible. L'épaisseur totale oxydée est de 375 μm et a été découpée en quatre parties par les auteurs plus une cinquième partie qui correspond au matériau intact. Les couches 1, 2 et 3 sont composées de cristaux de ZrO_2 de tailles variables donnant des aspects différents. La couche 2 présente de plus gros cristaux que les couches 1 et 3. La couche 3 présente de grosses porosités qui ont été attribuées à une rapide oxydation active du SiC en espèces gazeuses et à la vaporisation du B_2O_3 gazeux aussi. La couche 4 est composée uniquement de ZrB_2 et est totalement appauvrie de SiC, comme observé dans de nombreuses études d'oxydation pour ce type de composé.

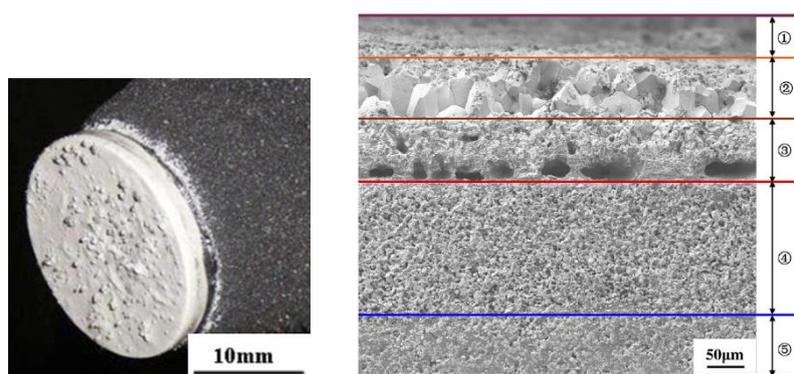


Figure 19. Photo de l'échantillon oxydé sous torche oxyacétylénique à 2473 K et micrographie MEB de la section transverse [17]

Carney *et al.* ont étudié le comportement à l'oxydation d'un composite HfB_2 -20 vol.% SiC sous une torche oxyacétylénique à 2373 K pendant 200 s [43]. Ils ont conclu que la couche

d'oxyde est composée de plusieurs couches non adhérentes au matériau ce qui n'assure pas une bonne protection du matériau contre l'oxydation.

Suite à cette étude bibliographique, il apparaît que de nombreuses études ont donc été réalisées sur les borures associés à du SiC pour améliorer la résistance des composites à l'oxydation dans le cadre d'applications aéronautiques ou spatiales. Cependant, l'utilisation de carbure de silicium reste limitante pour des applications à plus de 2000 K avec la vaporisation de la silice formée par oxydation et l'oxydation active du carbure de silicium. Bien que de nombreuses études sur l'oxydation de ces composés aient été réalisées, il n'en existe que peu à ce jour qui prennent en compte les conditions proches d'une rentrée atmosphérique (basse pression, oxygène atomique, température supérieure à 2000 K). C'est donc l'objet de notre travail que d'étudier l'oxydation à très haute température pour des environnements complexes proches de ceux rencontrés lors d'une rentrée atmosphérique.

V. Frittage et oxydation des systèmes (Hf/Zr)B₂ contenant des composés de tantale, notamment TaSi₂

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'introduction du tantale, la plupart du temps sous forme de TaSi₂, pour deux principales raisons. Tout d'abord en tant qu'ajout de frittage pour obtenir des UHTCs denses mais aussi pour améliorer la résistance à l'oxydation à haute température des diborures comme HfB₂ ou ZrB₂. Cette partie traite en premier lieu de l'intérêt du tantale et de ses composés pour le frittage des UHTCs à base HfB₂ ou ZrB₂, et en second lieu, les effets du tantale et de ses composés sur la résistance à l'oxydation de ces matériaux seront détaillés.

V. 1. Frittage des composites avec ajout de TaSi₂

Des études ont été réalisées sur le frittage de composites (HfB₂/ZrB₂)-20 vol.% SiC-20 vol.% TaSi₂ par HP, par Opila *et al.* [10,44]. Ils ont obtenu des composites totalement denses pour la composition HfB₂-20 vol.% SiC-20 vol.% TaSi₂ et relativement denses pour la composition ZrB₂-20 vol.% SiC-20 vol.% TaSi₂ (entre 97,7 et 99,7 %). Par la suite, Talmy *et al.* ont fritté par HP des composites ZrB₂-(10,20,30) vol.% TaSi₂ [45]. Les densités relatives des échantillons obtenus n'ont pas été renseignées. Un déplacement des pics DRX du ZrB₂ et du TaSi₂ (**Figure 20**) a été détecté et attribué à la formation d'une solution solide (Zr,Ta)B₂ dans cette dernière étude. En effet, l'introduction de Ta dans le réseau cristallin du ZrB₂ modifie le paramètre de maille ce qui provoque un déplacement des pics de ce dernier dû à la déformation du réseau cristallin.

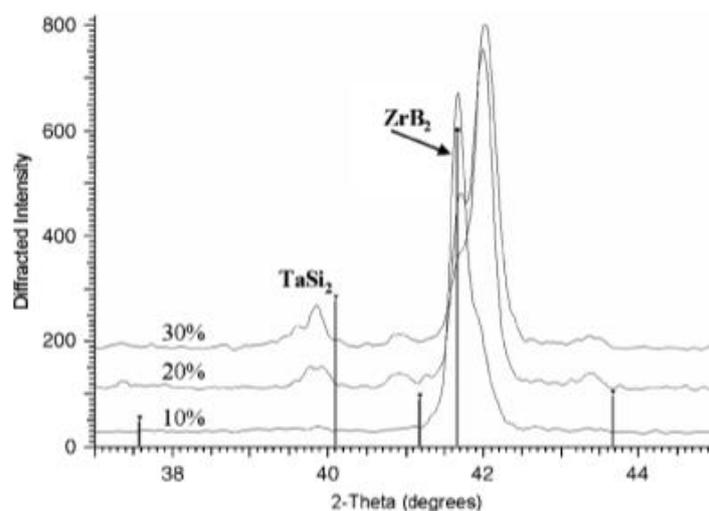


Figure 20. Diffractogrammes X après frittage des composites ZrB_2 -(10,20,30) vol.% $TaSi_2$ [45]

Silvestroni *et al.* ont fritté des composites denses de HfB_2 ou de ZrB_2 avec 15 vol.% de $TaSi_2$ par HP sans ajout de SiC [46,47]. Ils ont également identifié la solution solide décrite précédemment sur les échantillons à base ZrB_2 et également sur ceux à base HfB_2 dans de plus faibles proportions. Hu *et al.* ont fritté des composites ZrB_2 -20 vol.% $TaSi_2$ denses par HP. Les caractérisations après frittage n'ont pas été présentées et il n'est pas fait mention de la présence d'une solution solide dans cette étude [48]. Hu *et al.* ont ajouté différentes quantités de $TaSi_2$ (de 5 à 20 vol.%) à des composites HfB_2 ou ZrB_2 avec 5 à 30 vol.% de SiC frittés par SPS et ont obtenu des composites denses [49–51]. Ils ont conclu que l'introduction de $TaSi_2$ favorisait le frittage du fait de la formation d'une solution solide $(Hf \text{ ou } Zr/Ta)B_2$. En effet, il semble que la formation d'une solution solide diminue l'énergie d'activation du joint de grain autour du borure, contribuant ainsi à la cohésion au niveau des joints de grain. Wang *et al.* ont fritté des composites ZrB_2 -5 vol.% SiC-(5-15) vol.% $TaSi_2$ par SPS et sont aussi arrivés à la conclusion que le $TaSi_2$ améliorait le frittage [52]. En effet, les densités relatives sont plus élevées pour les compositions avec $TaSi_2$ (entre 96 et 98 %) que pour la composition avec du SiC seulement (95 %). La formation de la solution solide $(Zr,Ta)B_2$ est également rapportée dans cette étude.

D'après les différentes études recensées, il semblerait que le frittage SPS des diborures soit amélioré par l'introduction de $TaSi_2$. Cependant, à ce jour, aucune étude ne mentionne le frittage par SPS de composites $(Hf/Zr)B_2$ - $TaSi_2$ sans ajout de SiC.

V. 2. Étude de l'oxydation des systèmes avec des composés de tantale (Hf/Zr)B₂-TaSi₂

Un certain nombre d'études d'oxydation a été réalisé sur les composites contenant du TaSi₂ souvent en association avec du SiC. La présentation des résultats de ces études a été divisée en deux parties : une première partie porte sur les études en dessous de 2000 K et une seconde sur celles au-dessus de 2000 K. Enfin, une dernière partie traite des réactions possibles ainsi que de l'existence d'un oxyde mixte Hf-Ta-O.

a. Températures inférieures à 2000 K

Plusieurs études rapportent l'influence de l'introduction de TaSi₂ dans des systèmes HfB₂ ou ZrB₂ parfois associés à du SiC. Les études d'oxydation présentées dans cette section ont été réalisées en dessous de 2000 K. Justin et Jankoviak ont oxydé des composites ZrB₂-20 vol.% SiC-20 vol.% TaSi₂ et HfB₂-20 vol.% SiC-20 vol.% TaSi₂ à 1773 K par arc-jet (DLR Cologne) pendant 600 s [53]. Cette étude s'inscrivait dans le cadre du projet ATLLAS visant à concevoir un avion civil permettant d'effectuer des vols hypersoniques. Les matériaux ont présenté une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1773 K grâce à la formation d'une couche protectrice vitreuse en surface. La diffusion de l'oxygène a ainsi été ralentie à travers cette couche d'oxyde et le matériau en dessous n'a pas été touché par l'oxydation. Silvestroni *et al.* [54] ont conduit une étude comparative sur la résistance à l'oxydation de ZrB₂ avec 15 vol.% de plusieurs siliciures : MoSi₂ (noté M), TaSi₂ (noté T), WSi₂ (noté W) et ZrSi₂ (noté Z) de 1473 à 1923 K (ou à 2073 K pour WSi₂ et MoSi₂) pendant une durée d'oxydation de 15 min sous air dans un four. La **Figure 21** présente les épaisseurs des couches d'oxyde en fonction du type d'ajout sur la plage de température étudiée. Jusqu'à 1773 K, le composé contenant TaSi₂ a une des plus fines couches d'oxyde avec celui contenant MoSi₂ comparé à ceux avec WSi₂ et ZrSi₂. Il semble donc que le TaSi₂ permette une meilleure protection contre l'oxydation. Cependant, à 1923 K, le TaSi₂ présente la plus épaisse couche d'oxydation. Silvestroni conclut que le WSi₂ n'a pas eu l'effet bénéfique escompté à 2073 K. De plus, aucun ajout ne modifie la nature de la phase vitreuse qui apparaît en surface durant l'oxydation, notamment pour le Ta. En effet, Talmy *et al.* avaient mis en évidence, après oxydation, la présence d'une phase vitreuse en surface composée d'un oxyde mixte Zr-Ta-O sur des composés similaires [55],[45]. D'après Silvestroni *et al.*, la présence de Ta serait même néfaste du fait d'une expansion volumique due à la formation d'un oxyde mixte de zirconium et de tantale. Cependant, Talmy *et al.* arrivent à des conclusions différentes pour le tantale [45]. En effet, la présence de Ta aurait un effet bénéfique car

l'oxyde mixte qui se forme en surface est visqueux et recouvre toute la surface du matériau ce qui limite grandement la diffusion de l'oxygène au sein du matériau.

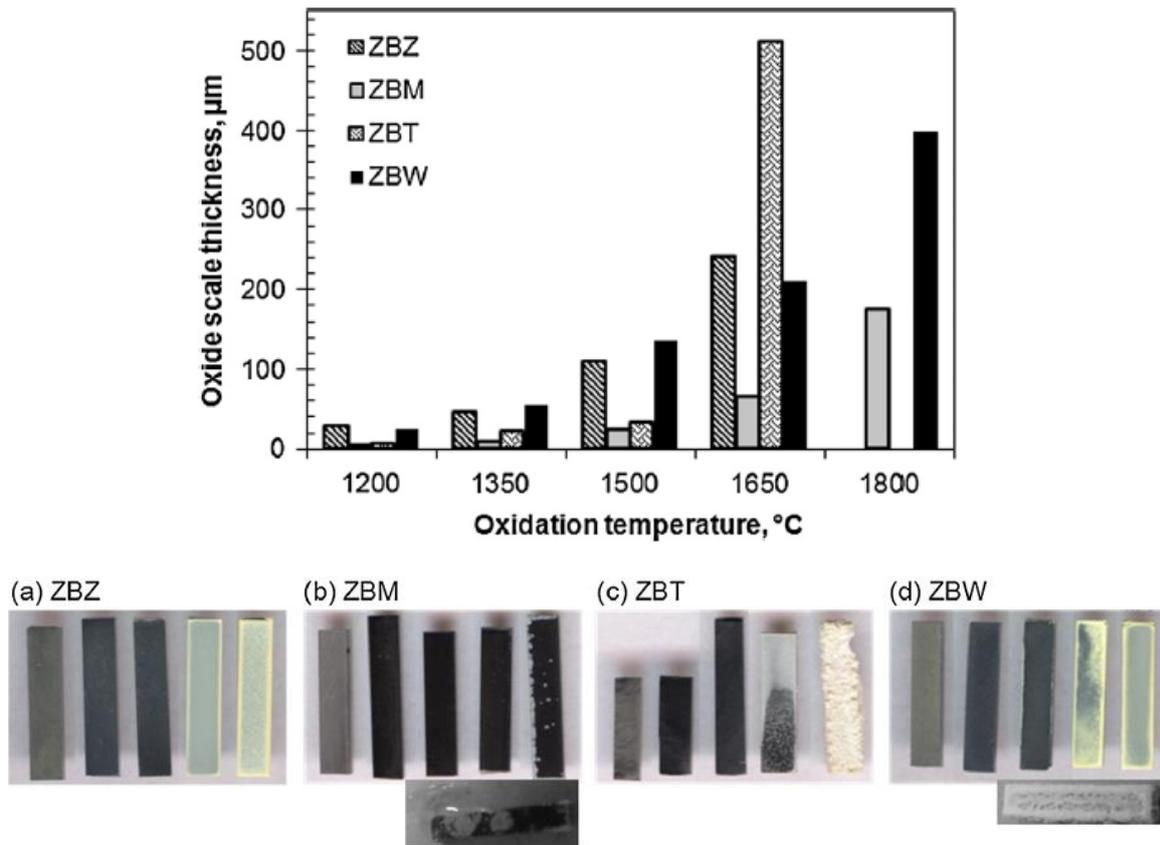


Figure 21. Épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du siliciure ajouté (MoSi_2 (M), TaSi_2 (T), WSi_2 (W) et ZrSi_2 (Z)) et photos des échantillons après oxydation par températures croissantes de 1473 K à 1923 K (ou à 2073 K pour WSi_2 et MoSi_2) [54]

Silvestroni et Kleebe ont oxydé des composites ZrB_2 -15 vol.% TaSi_2 à 1773 et à 1923 K pendant 15 min dans un four préalablement chauffé à la température d'essai sous air stagnant [47]. Lors de l'oxydation, ce composite a formé une architecture multicouche dans l'épaisseur oxydée. A 1773 K, l'extrême surface est composée de plaquettes plates de $\text{TaZr}_{2,75}\text{O}_8$ immergées dans une fine pellicule de verre de silice, puis la couche inférieure est composée de ZrO_2 partiellement remplie de verre et enveloppant des grains de TaB_2 . Avec l'augmentation de la température d'oxydation à 1923 K, les composés de Ta se sont transformés en Ta_2O_5 solide, mais cette transformation s'est accompagnée d'une expansion volumique ayant provoqué la rupture de l'interface entre cette couche d'oxyde et le matériau non oxydé. Opila *et al.* ont oxydé des échantillons à base de diborure (HfB_2 ou ZrB_2) associé à du SiC et des composés de tantale (TaSi_2 et TaC) sous air stagnant dans un four à 1900 K

par cycle de 10 min [10]. La **Figure 22** présente les échantillons après oxydation dans l'ordre suivant : 1, 5 et 10 cycles de 10 min. Les matériaux contenant du tantale ont été comparés à des compositions contenant uniquement du SiC dans des conditions d'oxydation identiques. Ils concluent de cette étude que l'ajout de 20 vol.% de TaSi₂ au système ZrB₂/SiC améliore nettement la résistance à l'oxydation de ce matériau à 1900 K sous air. L'amélioration du comportement à l'oxydation est attribuée à la présence du Ta, et non du Si, bien que le mécanisme de cette amélioration ne soit pas encore compris au moment de cette étude. De plus, le TaC n'aurait pas les mêmes effets bénéfiques que le TaSi₂ et le TaSi₂ n'a pas d'effet sur le système HfB₂/SiC. Cependant, les échantillons contenant TaSi₂ (**Figure 22**) semblent nettement moins affectés par l'oxydation que ceux avec seulement du SiC. A l'échelle macroscopique, la couche d'oxyde formée semble plus dense.

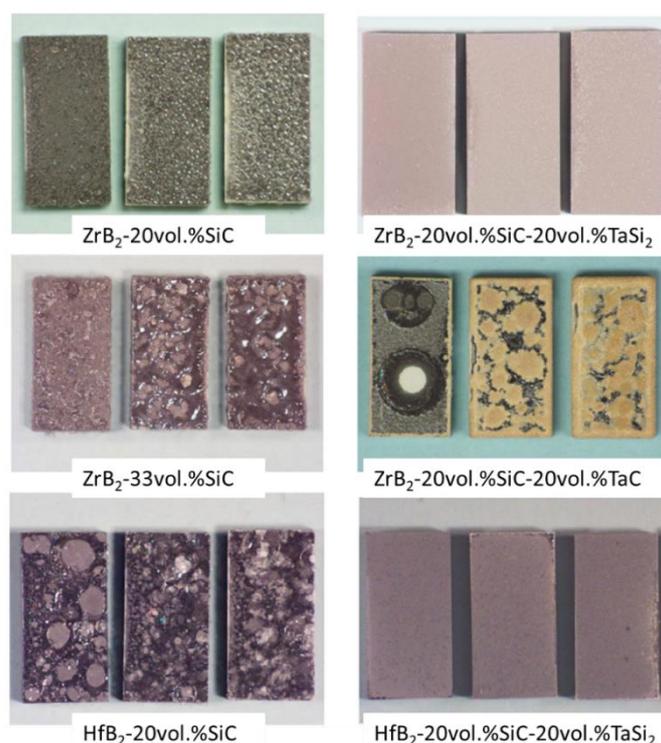


Figure 22. Échantillons à base de diborure (HfB₂ ou ZrB₂) associé à du SiC et des composés de tantale (TaSi₂ et TaC) oxydés sous air à 1900 K [10]

Gasch et Johnson ont étudié l'oxydation de composites HfB₂-10 vol.% SiC-5 vol.% TaSi₂, frittés par HP d'une part et par SPS d'autre part, par arc-jet sous un flux 250 W/cm² pendant 5 min [21]. Les composites frittés par SPS ont eu une meilleure tenue à l'oxydation avec une épaisseur oxydée plus faible que ceux frittés par HP (**Figure 23**). Le TaSi₂ a permis d'améliorer la résistance à l'oxydation sous atmosphère dissociée car les épaisseurs oxydées

ont été divisées par 3 avec l'introduction de ce dernier. En effet, la réduction de la taille de grain a permis d'améliorer la résistance à l'oxydation par l'introduction de TaSi₂.

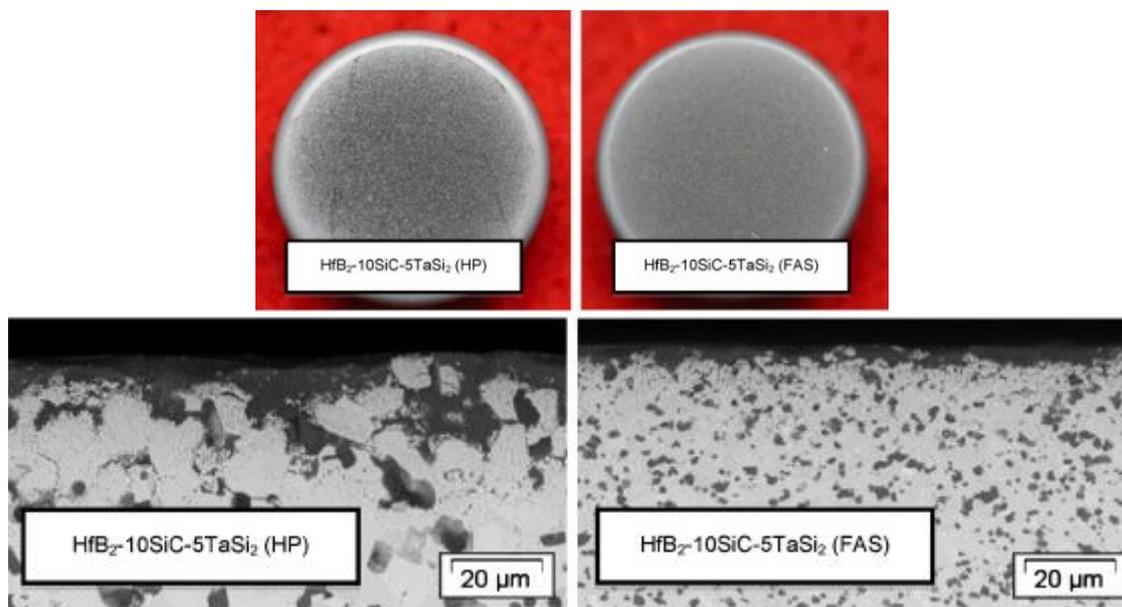


Figure 23. HfB₂-10 vol.%SiC-5 vol.%TaSi₂ après oxydation, frittés par HP à gauche et par SPS (désigné par FAS sur la figure pour Field-Assisted Sintering) à droite et micrographies MEB des épaisseurs oxydées par Gasch et Johnson [21]

b. Températures supérieures à 2000 K

Hu *et al.* ont étudié l'impact de différents ajouts (TiB₂, HfB₂, CrB₂, TaB, TaSi₂, LaB₆, La₂O₃, et AlN) sur la résistance à l'oxydation de ZrB₂ [48]. Les résultats sur TaSi₂ et dans la section suivante ceux sur AlN sont ceux qui ont été retenus dans cette synthèse bibliographique. Ils ont oxydé un échantillon de composition ZrB₂-20 vol.% TaSi₂ dans un four pendant 1 h à 2023 K sous air stagnant. L'échantillon a été totalement consommé pendant ce laps de temps, seule une coque d'oxyde rose a été retrouvée après oxydation. Après comparaison avec l'échantillon de ZrB₂ monolithique oxydé dans les mêmes conditions, il semble que l'ajout de TaSi₂ soit délétère pour la résistance à l'oxydation du ZrB₂ car son comportement a été bien moins bon (**Figure 24**).

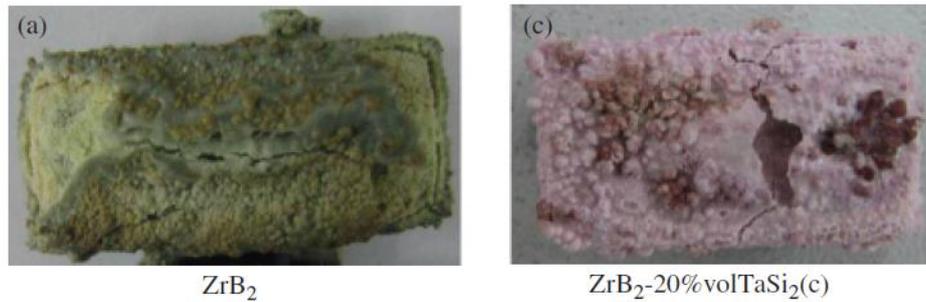


Figure 24. Échantillon de ZrB_2 seul à gauche et de ZrB_2 -20 vol.% $TaSi_2$ à droite totalement consommé par oxydation en 1 h à 2023 K [48]

Opila *et al.*, dans la même étude que celle décrite précédemment, ont oxydé par arc-jet un composite ZrB_2 -20 vol.% SiC -20 vol.% $TaSi_2$ à 2163 K pendant 10 min [10]. Il en résulte que l'ajout de $TaSi_2$ n'améliore pas la résistance à l'oxydation du composite ZrB_2 -20 vol.% SiC à cette température du fait de la formation d'une phase liquide en surface, $6 ZrO_2 \cdot Ta_2O_5$ après analyse par EDS (**Figure 25**). En effet, cet oxyde formé aurait une température de fusion aux alentours de 2000 K qui est bien plus basse que celle des oxydes classiques comme ZrO_2 ($T_{\text{fusion}} = 2953$ K).



Figure 25. ZrB_2 -20 vol.% SiC -20 vol.% $TaSi_2$ oxydé par arc-jet à 2163 K par Opila *et al.* [10]

Sciti *et al.* ont oxydé des échantillons de HfB_2 -15 vol.% $TaSi_2$ par arc-jet entre 2273 K et 2773 K (**Figure 26**) [56]. Il en résulte qu'à des températures supérieures à 2273 K, le $TaSi_2$ ne serait pas le candidat idéal prévu. En effet, le Ta avait été pressenti comme un candidat idéal pour modifier la nature de la couche d'hafnie en surface en introduisant de l'oxygène dans le réseau pour stabiliser l'oxyde sous sa forme quadratique/cubique. Cette stabilisation aurait permis d'éviter une expansion volumique lors du refroidissement et donc une fissuration entraînant le détachement de la couche d'oxyde protectrice en surface. Cependant, l'étude de Sciti *et al.* a montré que pour un composite contenant 15 vol.% de $TaSi_2$, l'évolution la plus évidente de la couche d'oxyde en surface est la formation de la phase $Hf_6Ta_2O_{17}$ qui a

tendance à se détacher lorsque la température dépasse 2273 K. De plus, le TaSi₂ semble favoriser la formation d'une couche poreuse sous la surface, ce qui rend le matériau perméable à l'oxydation.

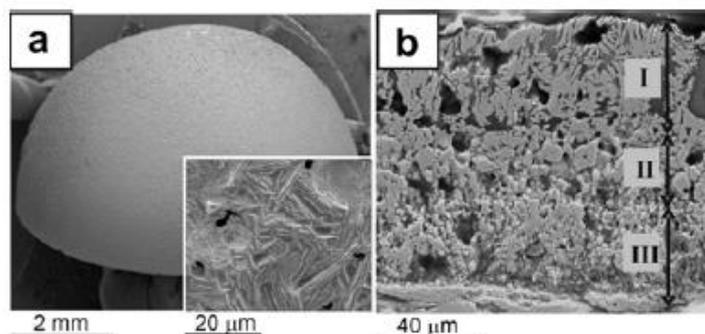


Figure 26. Échantillon HfB₂-15 vol.% TaSi₂ oxydé par arc-jet entre 2273 K et 2773 K par Sciti *et al.* [56]

Parmi les études de borures associés à des composés du tantale, celle de Simonenko *et al.* présente une particularité car ce sont des composites HfB₂-SiC-Ta₄HfC₅ produits par HP réactif (d'une densité relative de 81,5 %) qui ont été testés sous oxygène atomique à 2123 K pendant 2000 s [57]. Après l'essai d'oxydation, un gain de masse significatif de 5,9 % a été enregistré. A titre de comparaison avec des études précédentes, Simonenko *et al.* rappellent que la perte de masse était de 1,7 % pour des échantillons HfB₂-30 vol% SiC-5 vol% Y₃Al₅O₁₂ et de 8,6 % pour des échantillons poreux de HfB₂-65 vol.% SiC. L'addition d'un composé de tantale semble donc avoir un effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation sous atmosphère dissociée dû à l'apparition d'un oxyde mixte Hf₆Ta₂O₁₇ stable.

c. Diagramme de phases du système $\text{HfO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Récemment, Mc Cormack *et al.* ont déterminé expérimentalement le diagramme de phases $\text{HfO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ jusqu'à 3273 K par DRX in-situ [11]. Il est présenté en **Figure 27**. Ils ont mis en évidence le domaine d'existence de l'oxyde mixte $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ [11, 58, 59]. Il présente une température de décomposition péritectique de 2523 K alors que Ta_2O_5 a une température de décomposition de 2145 K. La formation par oxydation de cet oxyde mixte réfractaire pourrait être intéressante pour améliorer la résistance à l'oxydation à très haute température de HfB_2 .

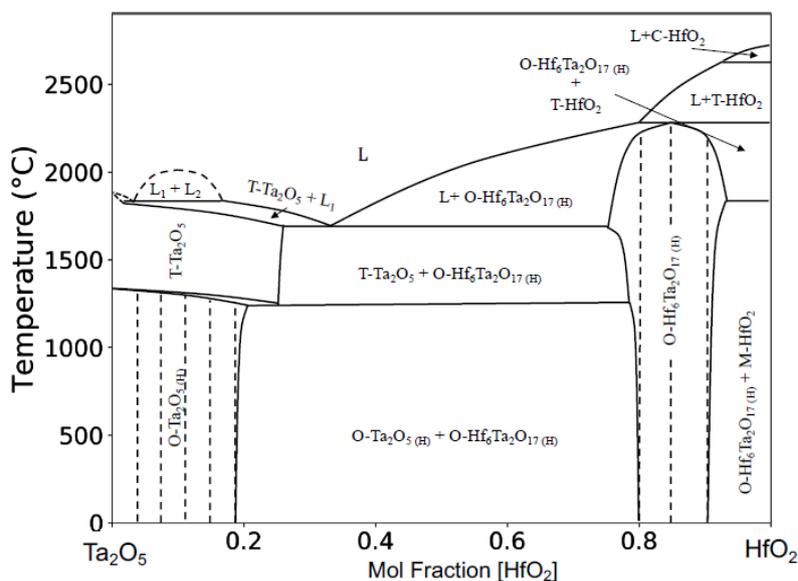


Figure 27. Diagramme de phases $\text{HfO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. [11]

Pour conclure, très peu d'études d'oxydation sur l'ajout TaSi_2 ont été conduites au-delà de 2000 K. Cependant, parmi les études existantes, Gasch et Johnson et Talmy *et al.* trouvent des résultats encourageants pour ce type de composé [21, 45]. Toutefois, ces résultats sont à considérer avec précaution car la plupart des études qui mentionnent le TaSi_2 l'additionnent à du SiC . Il est donc difficile de conclure sur l'intérêt du TaSi_2 seul sur la résistance à l'oxydation en association avec des diborures.

VI. Frittage et oxydation des systèmes $(\text{Hf/Zr})\text{B}_2$ contenant de l'AlN associé à du SiC

À ce jour, peu d'études font état de composites à base de diborures avec ajout d'AlN. Cette section rapporte les études où l'ajout d'AlN apparaît en plus du SiC avec HfB_2 ou ZrB_2 .

Aucune étude comportant uniquement HfB_2 ou ZrB_2 avec AlN n'a été rapportée dans la littérature.

VI. 1. Frittage des borures avec AlN

Quelques études présentent le frittage de composites HfB_2 ou ZrB_2 - SiC - AlN . Cette section est découpée en deux parties, la première sur les composites à base ZrB_2 et la seconde sur les composites à base HfB_2 contenant de l' AlN , beaucoup moins présents dans littérature.

a. Composites à base ZrB_2 contenant de l' AlN

Han *et al.* ont étudié l'effet de l'introduction de 5 à 10 vol.% d' AlN en tant qu'ajout de frittage sur des composites ZrB_2 - SiC frittés par HP [60,61]. Il en résulte que l'ajout d' AlN permet d'obtenir des composites 100 % denses à une température de frittage plus basse que celle des composites ZrB_2 - SiC (2123 K contre 2273 K pour les composites sans AlN). Xia *et al.* arrivent à des conclusions similaires pour le frittage par HP des composites ZrB_2 - SiC avec un ajout d' AlN entre 1 à 5 m.% [62]. Liang *et al.* ont fritté des composites ZrB_2 -20 vol.% SiC -10 vol.% AlN par HP pour étudier leur résistance aux chocs thermiques à 673 K [63]. La densité relative des échantillons frittés n'a pas été donnée par les auteurs. Hu *et al.* ont également fritté les mêmes composites ZrB_2 -20 vol.% SiC -10 vol.% AlN par HP [48]. Li *et al.* ont fritté des composites ZrB_2 -20 vol.% SiC -5 vol.% AlN par HP, cependant l'effet de l' AlN sur le frittage et la densité relative des échantillons obtenus ne sont pas indiquées [64]. Ouyang *et al.* ont fritté des composites ZrB_2 -(20,30) vol.% SiC -(5,10,15) vol.% AlN par frittage conventionnel associé à du pressage à froid [65,66]. Les matériaux obtenus étaient denses et la taille des grains de ZrB_2 a diminué avec l'augmentation de la quantité d' AlN . Une récente étude de Patel *et al.* rapporte le frittage par HP de composites AlN - ZrB_2 avec 60 à 90 vol.% d' AlN , et c'est la seule référence sans SiC actuellement répertoriée [67]. La conductivité thermique est l'objet principal de cette étude. La conductivité thermique des composites se situe autour de 100 W/m/K à température ambiante et diminue à 30 W/m.K à 1373 K.

b. Composites à base HfB_2 contenant de l' AlN

Peu d'études ont été réalisées sur des composites à bases HfB_2 contenant de l' AlN comparé aux études avec ZrB_2 . Mattia *et al.* ont produit des composites denses AlN -27 vol.% HfB_2 par pressage à froid suivi d'un frittage par HIP [68]. Weng *et al.* ont fritté des composites contenant différentes proportions d' AlN , HfB_2 -20 vol.% SiC -(10,15) vol.% AlN , par HP [69–

71]. Le composite avec 15 vol.% d'AlN n'était pas dense (82,6 % de densité relative) contrairement à celui contenant 10 vol.% d'AlN qui présentait une densité relative de 99,6 %.

En conclusion de ces trois études, il semble que l'addition d'AlN permet un frittage plus efficace avec moins de grossissement granulaire.

VI. 2. Études sur l'oxydation des systèmes (Hf/Zr)B₂ contenant SiC-AlN

Comme pour le frittage, très peu d'études d'oxydation ont été réalisées sur les composites contenant de l'AlN. Dans cette section, les études sont présentées par températures d'oxydation croissantes. Brach *et al.* ont étudié l'oxydation de 973 K jusqu'à 1573 K par ATG pendant 30 h de matériaux de composition suivante : 55 vol.% AlN-15 vol.% SiC-30 vol.% ZrB₂ [72]. Ils concluent qu'à des températures comprises entre 1273 et 1373 K, le bore réagit avec l'alumine en formant du borate d'aluminium, et l'alumine et la silice réagissent pour former de la mullite. Ces oxydes sont protecteurs pour le matériau. Cependant, à 1573 K, la formation de fissures et de porosité dans cette couche d'oxydes expose le matériau sain à l'oxydation. Ce phénomène entraîne un endommagement accéléré de l'échantillon par une oxydation en profondeur. Le composite est recommandé par les auteurs pour des applications jusqu'à 1373 K seulement. Ouyang *et al.* ont oxydé des composites ZrB₂-30 vol.%SiC avec (5,10,15) vol.% d'AlN et ZrB₂-20 vol.% SiC-10 vol.% AlN sous air à 1873 K pendant 5h [65,66]. Les images MEB des sections transverses des échantillons sont présentées en **Figure 28**. De faibles substitutions d'AlN avec ZrB₂ ont entraîné une résistance accrue à l'oxydation avec de plus faibles épaisseurs oxydées. En effet, l'épaisseur oxydée est la plus faible avec 5 vol.% d'AlN. Pour la proportion d'AlN la plus élevée (15 vol.%), une oxydation sévère s'est produite avec la formation de cristaux de ZrO₂ dans la couche d'oxyde, ce qui a conduit à une couche oxydée plus épaisse. Cette diminution de la résistance à l'oxydation peut être attribuée à la réduction de la viscosité dans la phase vitreuse d'extrême surface en raison de la présence d'Al₂O₃ formé à la suite de l'oxydation de l'AlN. Le grossissement des cristaux de ZrO₂ formés en est également un signe évocateur. Une viscosité plus faible permet de couvrir plus rapidement la surface mais rend la couche formée plus perméable vis à vis de l'oxygène.

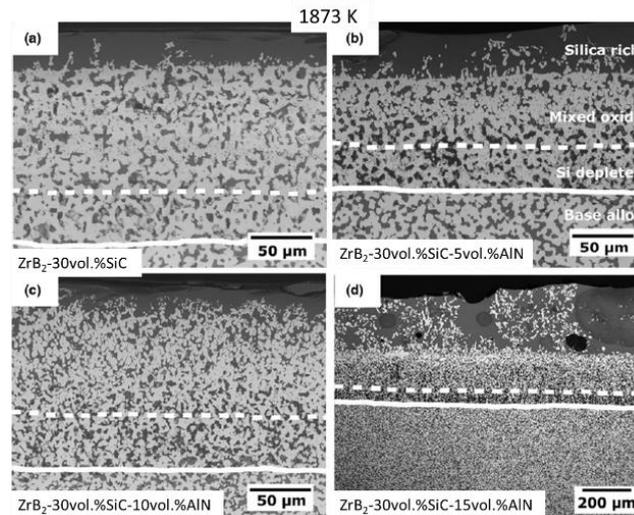


Figure 28. Micrographies MEB des sections transverses ZrB_2 -30 vol.% SiC-(0,5,10,15) vol.% AlN après oxydation à 1873 K [65]

Hu *et al.* ont oxydé un composite ZrB_2 -20 vol.% SiC-10 vol.% AlN semblable à ceux de Ouyang *et al.* à 2023 K sous air dans un four pendant 1 h [48]. La **Figure 29** présente l'échantillon après oxydation et la variation de masse par rapport à d'autres compositions. Ce composite présente un des plus importants gains de masse après oxydation, près de 6 fois plus important que celui du matériau ZrB_2 -20 vol.% SiC. Hu *et al.* concluent que l'ajout d'AlN est délétère car il augmenterait la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau du fait de la présence de cation Al^+ . Cependant, bien que le composite ZrB_2 -20 vol.% SiC-10 vol.% AlN après oxydation présente une couche d'oxyde, en surface elle semble plus dense que celle de ZrB_2 -20 vol.% SiC.

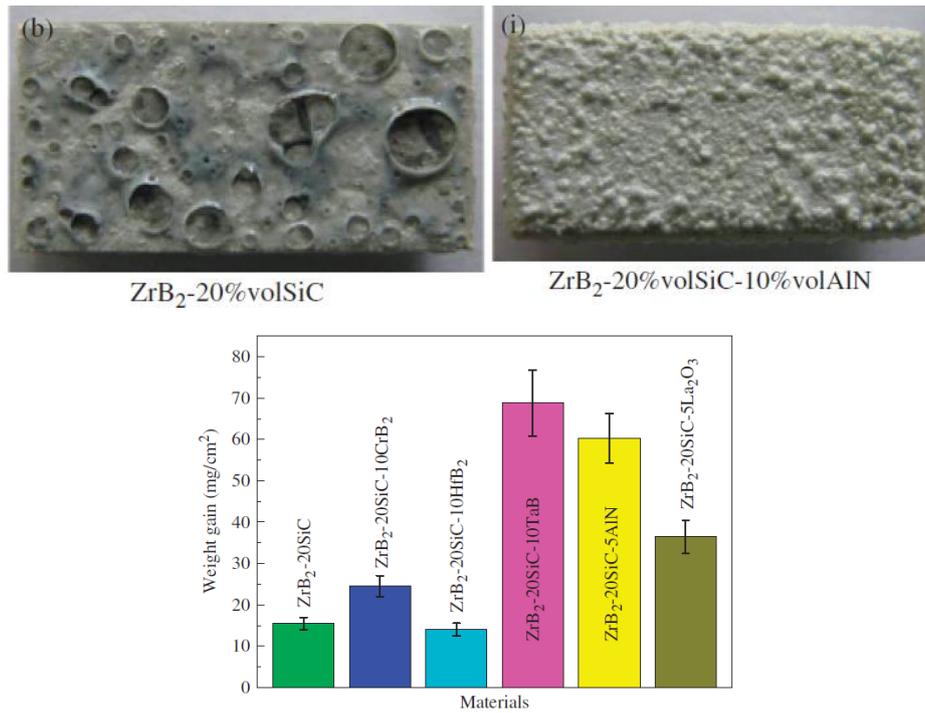


Figure 29. Échantillons ZrB₂-20 vol.% SiC et ZrB₂-20 vol.% SiC-10 vol.% AlN après oxydation à 2023 K sous air pendant 1 h et variation de masse pour différents échantillons [48]

Weng *et al.* ont étudié le comportement au-delà de 2273 K d'un composite HfB₂-20 vol.% SiC-18 vol.% AlN soumis à une torche oxyacétylénique pendant 300 s et l'ont comparé à un composite HfB₂-20 vol.% SiC [69]. Les échantillons avec et sans AlN après oxydation sont présentés en **Figure 30**. D'après Weng *et al.*, lors de l'oxydation de l'échantillon avec AlN, une phase vitreuse Hf-Al-O se formerait et viendrait combler les pores laissés par la vaporisation de la silice en SiO et CO gazeux, ce qui ralentirait l'oxydation du matériau. Dans le cas de l'échantillon HfB₂-20 vol.% SiC, la vaporisation de la silice provoque la formation de porosité favorisant une oxydation en profondeur ce qui expliquerait la moins bonne résistance à l'oxydation de cette composition. Sur la **Figure 30** les nombreuses porosités présentes en surface sont clairement visibles comparé à la phase vitreuse qui recouvre la composition avec AlN sur les images MEB après oxydation.

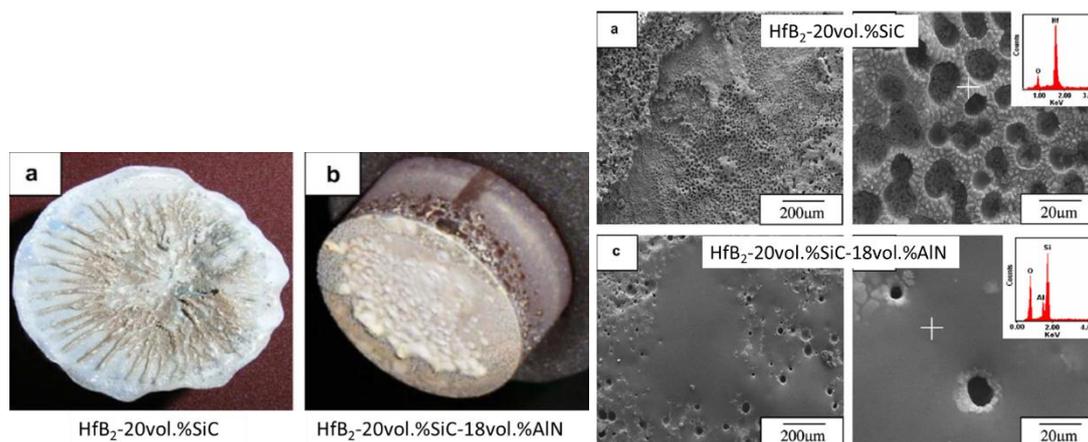


Figure 30. Échantillons après oxydation pendant 300 s sous torche oxyacétylénique à plus de 2273 K selon les compositions a) sans et b) avec AlN [69]

Li *et al.* ont oxydé des échantillons ZrB₂-20 vol.% SiC-5 vol.% AlN pendant 300 s avec une torche oxyacétylénique à 2315 K et à 2935 K (**Figure 31**). Ils concluent que l'introduction de 5 vol.% d'AlN est bénéfique à 2315 K. En effet, une phase vitreuse Si-Al-O a rempli les pores et les microfissures formées par oxydation, permettant de ralentir la diffusion de l'oxygène. Ces phénomènes ont amélioré la résistance à l'ablation à 2315 K. Cependant, à 2935 K, la présence d'AlN décuple les phénomènes d'ablation entraînant une forte dégradation du matériau ainsi qu'une perte de masse importante. La couche d'oxyde a été soufflée instantanément durant le processus d'oxydation à 2935 K et le flux de chaleur a directement oxydé la matrice, entraînant une altération sérieuse du matériau. Les auteurs concluent que cette composition ne peut pas être utilisée à des température de l'ordre de 2935 K.



Figure 31. Échantillons de ZrB₂-20 vol.% SiC-5 vol.% AlN après oxydation 300 s sous torche oxyacétylénique à 2315 K à gauche et à 2935 K à droite [64]

Weng *et al.* ont réalisé des essais de chocs thermiques par plasma d'arc pendant 15 s sur des échantillons avec et sans AlN. Les échantillons après essais sont présentés en **Figure 32** avec

à gauche un échantillon à base $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ et à droite un échantillon $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ avec 15 vol.% d' AlN . Weng *et al.* concluent que la présence d' AlN est bénéfique à la résistance aux chocs thermiques du fait de la formation d'un verre $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en surface. Ils estiment que durant les essais, les échantillons sont montés aux alentours de 2800 K en quelques secondes.

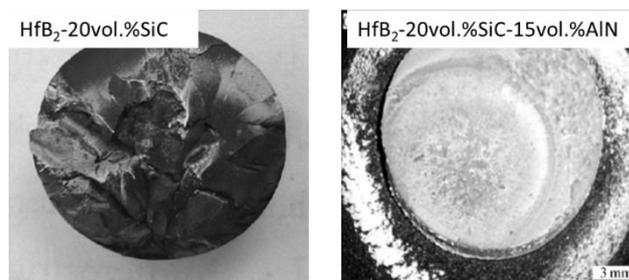


Figure 32. Échantillons de $\text{HfB}_2\text{-20 vol.}\%$ SiC et de $\text{HfB}_2\text{-20 vol.}\%$ SiC-15 vol.% AlN exposés pendant 15 s à un plasma d'arc pour un essai de choc thermique [70]

D'après certaines études, menées par Weng, Li ou encore Ouyang, l'incorporation d'une faible quantité d' AlN dans les systèmes à base de diborures amène une amélioration de la résistance à l'oxydation à haute température [64–66,69,70]. Cependant, aucune étude n'a été faite sur des composites où le SiC est totalement remplacé par de l' AlN . De plus, les seuls essais à très haute température répertoriés ont été réalisés sous torche oxyacétylénique qui est très peu représentative de l'atmosphère oxydante rencontrée lors de la rentrée atmosphérique.

VII. Choix des compositions – Bibliographie et calculs thermodynamiques

VII. 1. Bilan des compositions retenues d'après l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique a permis de dégager des candidats prometteurs pour des applications spatiales. Beaucoup de travaux portent sur les systèmes $(\text{HfB}_2/\text{ZrB}_2)\text{-SiC}$, en termes de frittage (HP ou SPS), mais aussi d'oxydation sur une gamme de températures allant jusqu'à plus de 2700 K, à différentes pressions partielles d'oxygène, sous air ou encore sous atmosphère dissociée. Cependant aucune étude ne concerne actuellement le frittage SPS et l'oxydation sous atmosphère dissociée jusqu'à 2600 K.

L'état des matériaux après oxydation en fonction de la composition et de la température est présenté en **Figure 33**. Il est important de noter que les échantillons présentés n'ont pas tous été oxydés dans les mêmes conditions étant donné qu'ils sont tirés de la littérature. Cependant, il est clairement visible que les échantillons contenant du SiC, pour des

températures très élevées de l'ordre de 2700-2900 K, sont extrêmement abimés après oxydation contrairement aux échantillons contenant de l'AlN pour des températures similaires. Le remplacement du SiC par de l'AlN pourrait donc être une piste intéressante pour identifier des compositions ayant une bonne tenue à l'oxydation à très haute température. Concernant les avantages du TaSi₂, les études sont partagées. Certaines, comme celle de Talmy ou de Gasch, tendent à montrer qu'il a un intérêt pour la protection des systèmes à haute température sous atmosphère oxydante [21,45]. Cependant, la **Figure 33** montre qu'il n'y pas d'étude dans la littérature aux alentours de la température de fusion de l'oxyde mixte Hf₆Ta₂O₁₇. De plus, beaucoup d'études ont mêlé le TaSi₂ et le SiC, les effets propres au TaSi₂ sont actuellement méconnus. Une étude de ce composé associé aux diborures serait donc à envisager.

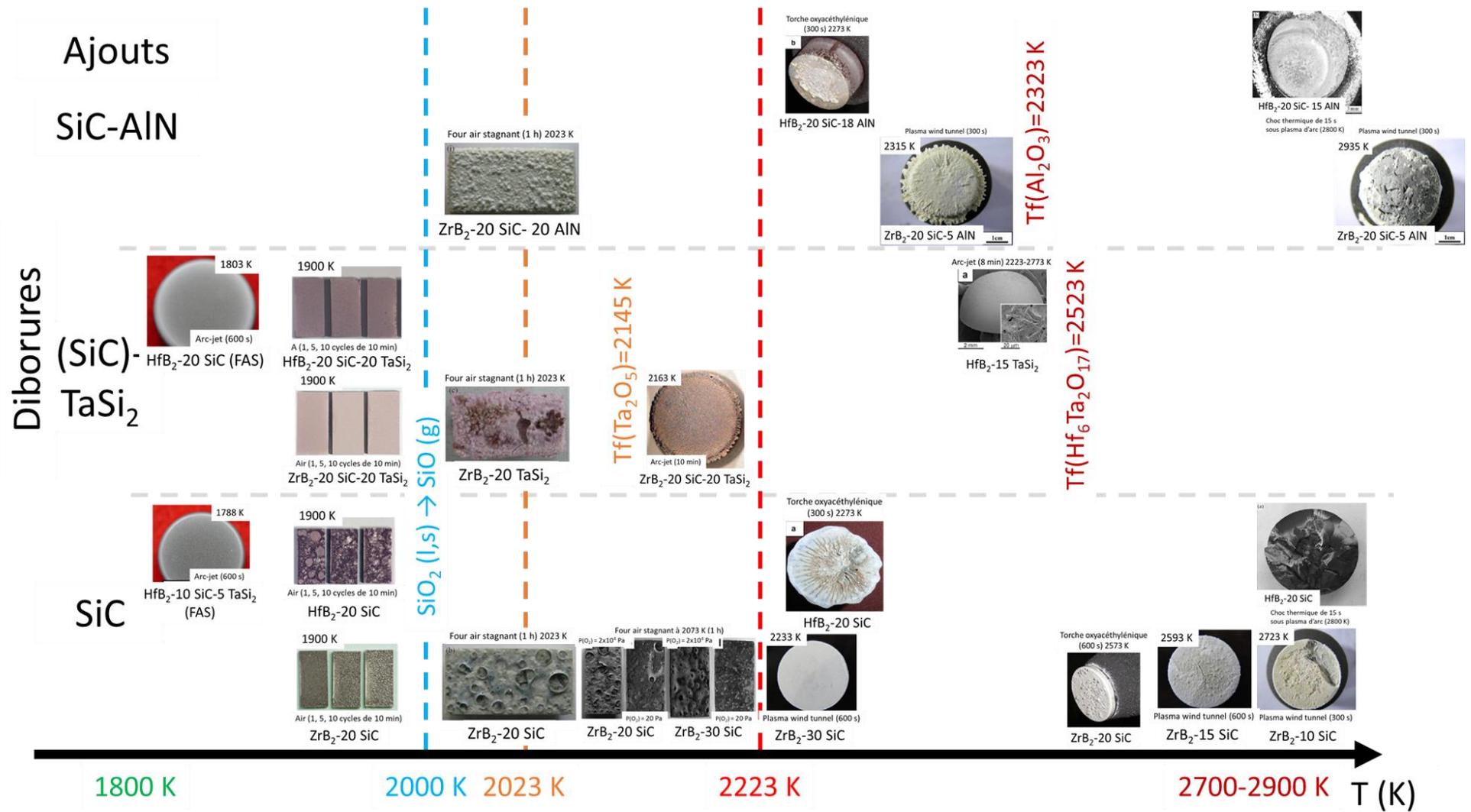


Figure 33. Échantillons après oxydation, en fonction de la température, issus de différentes études (quantités d'ajouts données en vol.%)

VII. 2. Étude thermodynamique

Après l'étude bibliographique, différents ajouts ont été sélectionnés dans ce travail afin d'être intégrés aux borures ZrB_2 et HfB_2 pour augmenter leur résistance à l'oxydation à haute température. Des calculs thermodynamiques ont été conduits sur les ajouts $TaSi_2$ et AlN . Ces calculs ont pour but de déterminer l'ajout le plus stable thermodynamiquement à haute température ainsi que celui qui forme les oxydes les plus réfractaires.

Dans ce travail, nous avons utilisé le logiciel HSC Chemistry v9 (Outotec, Finlande). Il regroupe notamment une base de données thermodynamiques et un moteur de minimisation de l'énergie de Gibbs du système. Tous les calculs ont été menés en fixant la pression totale, la composition initiale du système, et la température évolue entre des bornes définies. Ici, le volume est donc libre, sa valeur dépend du résultat de la minimisation. Il est nécessaire également de sélectionner, en plus des réactifs, les produits les plus probables à l'équilibre. Le moteur de minimisation va donc ajuster la composition de chacune des phases pour des conditions définies (P, T, composition initiale).

Les données thermodynamiques tabulées dans le logiciel sont la capacité calorifique à pression constante C_p , décrite sous la forme d'un polynôme de la température de la forme :

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3} + fT^3$$

On retrouve également l'enthalpie standard de formation à 298 K $\Delta_f H^\circ(298)$, ainsi que l'entropie standard $S^\circ(298)$.

L'enthalpie libre G d'une substance, peut être calculée, à pression constante, grâce à l'expression :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Le terme enthalpique peut être calculé à partir des données thermodynamiques :

$$\Delta H(T) = \Delta_f H(298,15) + \int_{298,15}^T C_p dT + \Delta_{tr} H$$

où $\Delta_{tr} H$ correspond à la chaleur latente de transformation lors du changement d'état d'agrégation.

De même, le terme entropique de la substance est défini par :

$$S = S(298,15) + \int_{298,15}^T \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{tr} H}{T_{tr}}$$

Contrairement à l'enthalpie qui est une grandeur relative (par rapport à un état de référence pris à 298,15K), l'entropie quant à elle est une grandeur absolue, $S(298)$ correspondant à l'intégration de C_P/T entre 0 et 298 K. Le troisième principe de la thermodynamique impose que $S(T = 0 \text{ K}) = 0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, de même $C_P(T = 0 \text{ K}) = 0 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On remarque ainsi que l'expression de l'enthalpie libre sera nécessairement un polynôme de la température, compte tenu de la dépendance au C_P exprimé sous forme polynomiale, que ce soit pour exprimer ΔH ou ΔS .

L'évolution de chaque substance (corps pur ou composé) en fonction de la température étant connue à partir de la base de données, l'étape de minimisation fera appel au potentiel chimique de chaque substance (que l'on assimilera à une phase), défini à la température T pour une pression P . L'état d'équilibre sera obtenu pour des proportions de phases minimisant l'enthalpie libre du système, égalisant tous les potentiels chimiques de chacune des phases considérées. Ainsi, la proportion de chaque phase sera déduite à l'équilibre thermodynamique dans les conditions de température et de pression fixées.

Les simulations de l'oxydation sont réalisées en considérant l'air comme un mélange de 80% de N_2 et de 20% d' O_2 . Bien qu'inerte, du diazote est introduit dans les simulations afin que la pression partielle d'oxygène corresponde à celle des essais expérimentaux. Une étude de l'oxydation des ajouts a été conduite afin de déterminer les phases présentes à l'équilibre à haute température. Pour cette étude, l'ajout est introduit en excès par rapport à la quantité d'oxygène. Les conditions initiales sont données dans le **Tableau 2**.

Tableau 2. Conditions initiales sélectionnées pour les simulations

	Nombre de moles (mol)
Ajout ($TaSi_2$, AlN)	10
O (g)	4
N_2 (g)	8

Les résultats présentés ici sont donnés pour une pression totale de 1000 Pa et pour des températures comprises entre 1000 et 2500 K à l'exception du $TaSi_2$. En effet, les données thermodynamiques fournies par le logiciel pour le $TaSi_2$ s'arrêtent à 2000 K.

Le TaSi_2 a une température de fusion relativement élevée, 2473 K. Ce composé est donc relativement réfractaire. Cependant, il contient du silicium qui pourrait être préjudiciable du fait de son oxydation autour de 2000 K.

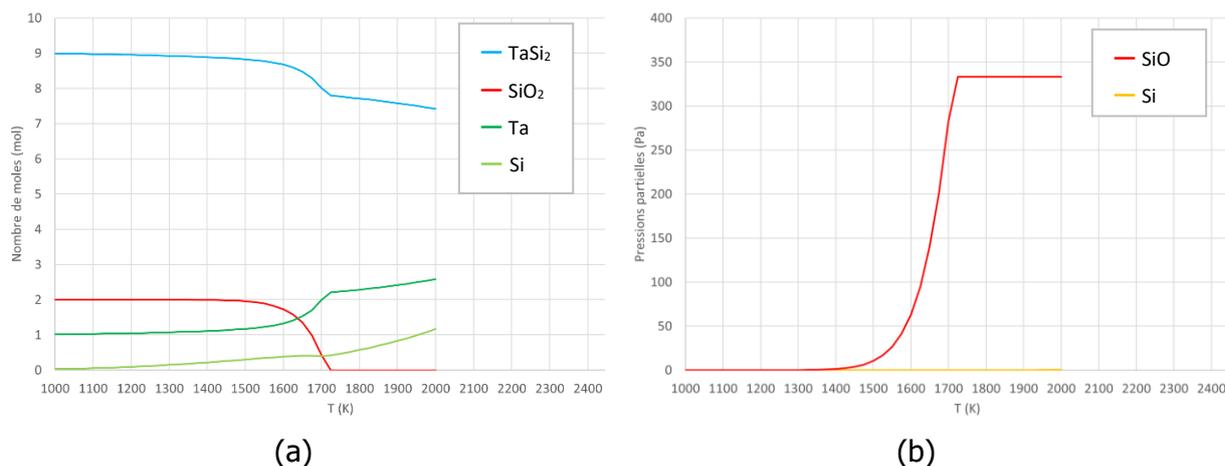


Figure 34. Oxydation de TaSi_2 : (a) Solides formés et (b) gaz formés

L'étude des mécanismes d'oxydation du TaSi_2 a été conduite sur une plage de 1000 à 2000 K (**Figure 34**). Elle a révélé que le tantale et le silicium présent dans le TaSi_2 initialement se dissociait en température. Il semble que l'oxyde de tantale, Ta_2O_5 , soit moins stable thermodynamiquement que le tantale sous sa forme élémentaire. D'un autre côté, le silicium forme du SiO_2 . Cette formation de silice pourrait être préjudiciable pour le composé du fait de la vaporisation de cette dernière autour de 1700 K à 1000 Pa. Cependant, il faut étudier le système associé aux borures afin de conclure sur l'intérêt du TaSi_2 à haute température.

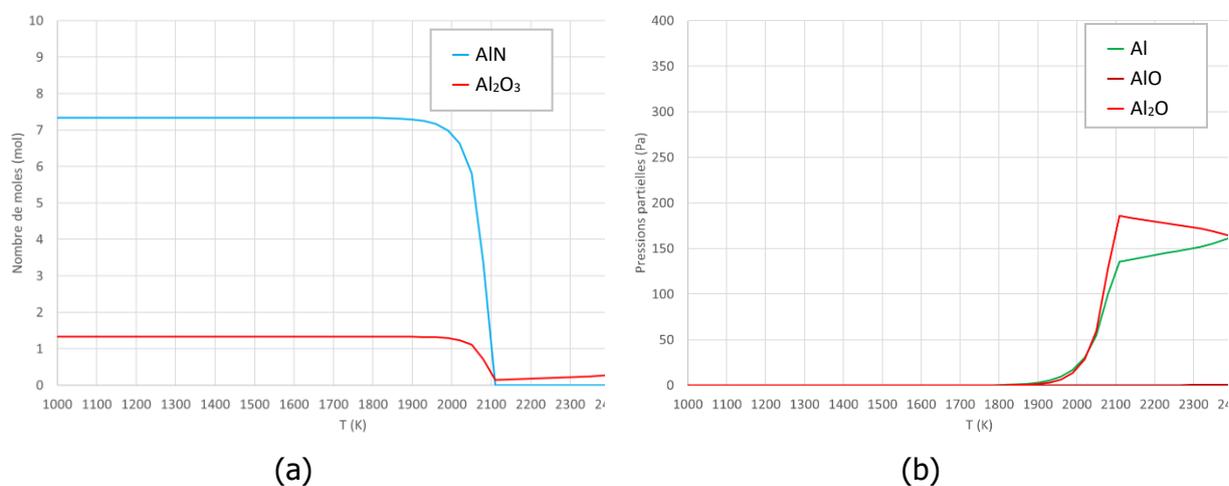


Figure 35. Oxydation d' AlN : (a) Solides formés et (b) gaz formés

Le nitrure d'aluminium (AlN) a une température de décomposition de 2473 K. Son oxyde le plus courant est Al_2O_3 , qui est un composé très réfractaire dont la température de fusion est de 2323 K. La simulation de l'oxydation d'AlN à 1000 Pa (**Figure 35**) a montré la formation d' Al_2O_3 . La formation d'un tel oxyde pourrait être donc bénéfique à la protection de l'intégrité du matériau. Il faudrait donc le tester en conditions réelles afin d'étudier la cinétique de cette réaction.

VIII. Conclusion sur le choix des compositions et démarche scientifique

Suite à cette étude bibliographique, il apparaît que la plupart des céramiques ultra-réfractaires étudiées pour des applications spatiales sont des diborures de métaux de transition notamment ZrB_2 ou HfB_2 . Cependant, leur résistance à l'oxydation, sans ajout, est limitée à très haute température. Différents ajouts ont donc été étudiés en vue d'améliorer la résistance à l'oxydation de ces UHTCs. Le carbure de silicium compte parmi les ajouts les plus répandus. Mais, au-delà de 2000 K, la présence de SiC est néfaste pour le matériau car la silice formée par oxydation se vaporise, entraînant une dégradation des propriétés du matériau. Bon nombre de caractérisations de ces matériaux ont été faites à des températures inférieures à celles d'utilisation notamment en ce qui concerne l'oxydation. Ces essais ne sont donc pas représentatifs de ce que ces matériaux subiront lors de leur usage, notamment lors de la rentrée atmosphérique.

Très peu d'études d'oxydation à haute température ont été réalisées sur des matériaux à base de diborures contenant du TaSi_2 ou de l'AlN, ce dernier étant toujours associé au SiC dans la littérature. Les études portant sur le TaSi_2 sont plus nombreuses mais ont été menées à des températures relativement basses ou dans des atmosphères qui ne sont pas représentatives d'une rentrée atmosphérique (avec notamment l'utilisation de torches oxyacétyléniques). De plus, il est, dans la majeure partie des cas, associé au SiC et ses mécanismes d'oxydation sont encore à l'état d'ébauche, notamment avec l'apparition d'un oxyde mixte sous certaines conditions. Concernant l'AlN, toutes les études d'oxydation relevées dans cette synthèse l'associent au SiC. Les effets décorrélés de cet ajout sont donc inconnus à ce jour en termes de frittage et d'oxydation. Ces matériaux sont donc une bonne piste pour le début des investigations. Afin de représenter au mieux leurs conditions d'utilisation, les matériaux denses obtenus seront étudiés à des températures élevées, jusqu'à 2600 K.

Cette thèse commencera par l'étude de l'oxydation des composites contenant du SiC – dans des conditions définies proches d'une rentrée atmosphérique – pour servir de référence vis-à-vis de la résistance à l'oxydation par rapport à de nouvelles compositions. Ensuite, le SiC sera remplacé par du TaSi₂, afin de s'affranchir progressivement du silicium, qui pourrait permettre la formation d'une couche vitreuse protectrice. De plus, le TaSi₂ permet la formation d'un oxyde mixte réfractaire avec le Hf et le Zr. Enfin, l'AlN sera choisi pour remplacer le SiC et pour retirer totalement le silicium de la composition des composites. L'introduction d'AlN a amélioré la résistance à l'oxydation de composites (Hf/Zr)B₂-SiC d'après la littérature. Toutes les compositions étudiées seront frittées par SPS afin de limiter le grossissement granulaire, la porosité, tout en permettant d'obtenir des microstructures comparables.

Chapitre II : Matières premières, méthodes expérimentales et élaboration des composites

I. Introduction

Ce deuxième chapitre présente, dans un premier temps, les matières premières sous forme pulvérulente utilisées ainsi que le dispositif de frittage SPS. Par la suite, la méthodologie d'élaboration des différents composites ainsi que leurs caractérisations post-frittage seront détaillées. Puis, les moyens solaires seront présentés avec, d'une part, le dispositif d'oxydation permettant de reproduire partiellement les conditions de rentrée atmosphérique (MESOX) et, d'autre part, le réacteur MEDIASE utilisé pour mesurer l'émissivité normale spectrale des échantillons à haute température sous atmosphère oxydante. Enfin, les techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse seront brièvement décrites.

II. Matières premières et préparation des poudres

L'élaboration des échantillons comporte plusieurs étapes. La première d'entre elles repose sur la préparation des poudres, notamment le mélange et l'éventuel broyage. L'étape de frittage flash par courant pulsé avec des conditions optimisées est ensuite réalisée sur les mélanges de poudres. Enfin, un polissage est réalisé afin de rendre les échantillons utilisables pour différentes caractérisations et essais d'oxydation.

Pour élaborer les composites, des poudres commerciales de diborures (ZrB_2 et HfB_2) ont été utilisées ainsi que différents types d'ajouts (SiC , $TaSi_2$ et AlN). Les caractéristiques précisées par les fournisseurs des différentes poudres sont détaillées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Données fournisseurs des poudres commerciales

	Fournisseur (Pays)	D_{50} (μm)	Pureté (%)	Masse volumique (g/cm^3)
ZrB₂	H.C. Stark (G)	5,7	97	6
HfB₂	abcr (G)	22	99,5	11
SiC	H.C. Stark (G)	1,2	> 98,5	3,2
TaSi₂	abcr (G)	7,5	99	9,3
AlN	Höganäs (S)	1,4	99	3,2

Afin d'obtenir des microstructures comparables notamment par rapport à de précédents travaux, des tailles de particules spécifiques sont visées et certaines poudres nécessitent une

étape de broyage. La taille de particules visée correspond à un diamètre médian D_{50} de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$ pour les borures et un D_{50} de $1\ \mu\text{m}$ pour les différents ajouts. D'après Zapata-Solvas *et al.* [14], ce rapport de taille pour HfB_2 et SiC améliore la densification lors du frittage et donc la résistance à l'oxydation du fait de l'absence de porosités. De plus, Piriou a également utilisé ce rapport de taille pour densifier des composites $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ et $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ [30].

Des analyses ont été réalisées sur toutes les poudres afin de détecter d'éventuelles phases secondaires qui pourraient être préjudiciables lors du frittage et de quantifier le taux d' O_2 . Bien qu'en quantité trop élevée, la présence d'oxygène soit préjudiciable à une bonne densification, une petite quantité permet toutefois de favoriser la densification notamment avec l'apparition d'une phase vitreuse ou liquide en température. Cette phase permet d'accommoder l'organisation des grains et de faciliter la diffusion d'espèces nécessaire au frittage, notamment en réduisant la porosité par l'établissement des joints de grains parfaitement définis sur toute la circonférence des grains.

II. 1. Caractérisations des poudres de borures

Dans cette étude, deux poudres de diborure ont été utilisées pour élaborer les composites. Le **Figure 36** présente les diffractogrammes X des deux poudres HfB_2 et ZrB_2 telles qu'elles ont été utilisées lors du frittage.

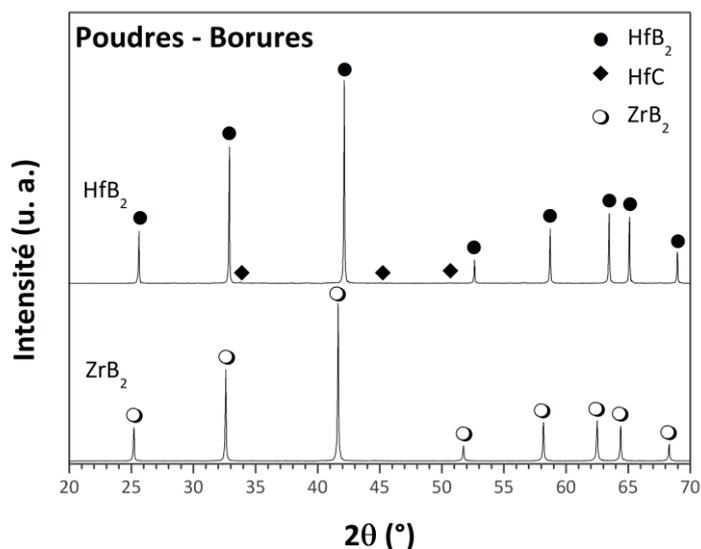


Figure 36. Diffractogrammes X de la poudre de ZrB_2 et de celle d' HfB_2 après broyage

a. Poudre ZrB₂

La poudre de ZrB₂ présente une structure hexagonale (groupe d'espace n° 191, P6/mmm). La diffraction des rayons X (DRX) révèle que la poudre de ZrB₂ (ICDD 034-0423) ne contient pas de phase secondaire. Cependant, des analyses chimiques complémentaires (par IGA, pour Instrumental Gas Analysis) démontrent la présence de 0,071 m.% C et 0,056 m.% O pouvant correspondre aux phases ZrC (1,12 m.%) et ZrO₂ (0,65 m.%) respectivement [30]. Le diamètre médian D₅₀ de cette poudre se trouve autour de 5 µm. La taille des particules est celle souhaitée. L'étape de broyage n'est donc pas nécessaire pour cette poudre, elle est utilisée telle quelle. Seule une étape de mélange avec l'ajout est réalisée.

b. Poudre HfB₂

Le diborure d'hafnium, HfB₂, présente également une structure hexagonale (même groupe d'espace que ZrB₂). En plus de HfB₂ (ICDD 065-8678), une phase secondaire a été détectée par DRX. Il s'agit du carbure d'hafnium HfC (ICDD 065-7113), présent en quantité négligeable. Concernant la distribution granulométrique initiale, elle est relativement grossière avec un diamètre médian D₅₀ autour 22 µm. Cette poudre nécessite donc un broyage afin d'avoir une granulométrie équivalente à celle de la poudre de ZrB₂. Le broyage au broyeur planétaire est privilégié dans cette étude car il permet de réduire rapidement la taille des grains en restant en voie sèche. Le broyage et le mélange des poudres se fait à l'aide du broyeur planétaire PULVERISETTE 6, dans une jarre en carbure de tungstène (WC) avec des billes de 10 mm du même matériau. La quantité de billes introduite est calculée avec un ratio massique poudre/bille de 1/15. La poudre HfB₂ est broyée avec le cycle suivant : 1 min à 200 tr/min et 5 min de pause. Ce cycle est répété 5 fois pour obtenir la granulométrie souhaitée (D₅₀ = 5,4 µm). Ensuite, les poudres sont introduites dans les quantités calculées pour obtenir la composition souhaitée et sont mélangées, toujours au moyen du broyeur planétaire, à l'aide du cycle suivant : 1 min à 100 tr/min et 5 min de pause.

II. 2. Caractérisations des poudres correspondant aux ajouts

L'influence de trois ajouts a été étudiée dans cette thèse. Les diffractogrammes X des poudres initiales de SiC, TaSi₂ et AlN sont présentés en **Figure 37**. Cette section détaille les analyses réalisées sur les différentes poudres ainsi que les traitements nécessaires avant le frittage comme le broyage.

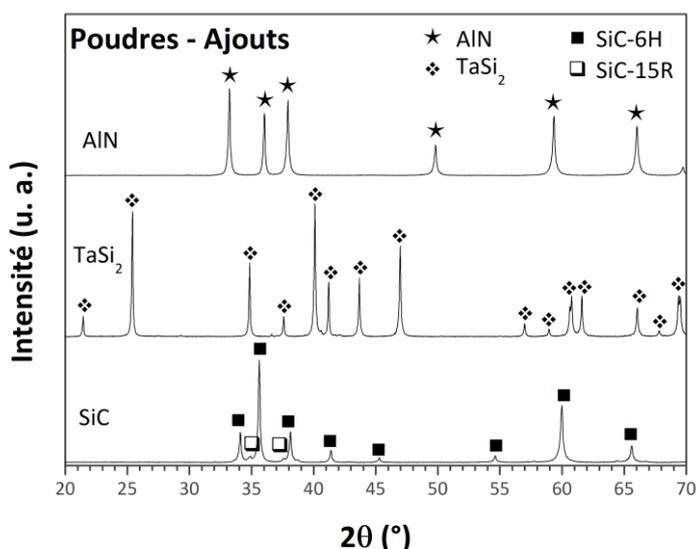


Figure 37. Diffractogrammes X des poudres initiales correspondant aux ajouts de SiC, TaSi₂ et AlN

a. Poudre SiC

La poudre de carbure de silicium SiC UF10 présente des raies de diffraction de deux polytypes : le 6H de structure hexagonale (ICDD 075-8314) et le 15R de structure rhomboédrique (ICDD 049-1429). 0,957 m.% O a été détecté grâce à des analyses élémentaires [30]. Le diamètre médian D₅₀ de cette poudre est de 1,2 µm, elle est donc utilisée telle quelle.

b. Poudre TaSi₂

Le diffractogramme X de la poudre de disiliciure de tantale TaSi₂ présente uniquement les raies propres à la structure cristalline hexagonale du TaSi₂ (ICDD 072-6186). La poudre de TaSi₂ est relativement grossière avec un D₅₀ de 7,5 µm et un D₉₀ de 40,5 µm, il faut donc la broyer. Un suivi de broyage (**Figure 38**) a été réalisé sur 3 h avec le même protocole de broyage que pour la poudre HfB₂. Il en résulte qu'au-delà de 1,5 h, le temps de broyage supplémentaire ne permet pas de diminuer significativement le D₅₀, c'est donc le temps de broyage qui a été retenu. Cependant, le broyage de 1,5 h a tout de même permis de recentrer la taille des particules autour de 6,5 µm.

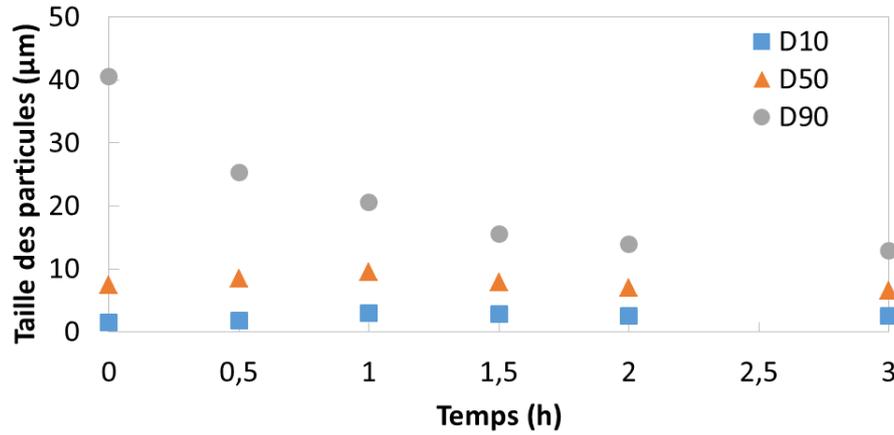


Figure 38. Suivi granulométrique du broyage de la poudre de TaSi₂

c. Poudre AlN

Le diffractogramme X de la poudre AlN présente seulement les pics caractéristiques du nitrure d'aluminium hexagonal (ICDD 079-2497). La poudre ayant un D₅₀ de 1,4 µm, elle a été utilisée telle quelle pour l'étape de frittage.

II. 3. Protocole de mélanges des poudres avant frittage

La préparation des mélanges de poudres avant l'étape de frittage se fait à partir des poudres préalablement broyées pour HfB₂ et TaSi₂ et à partir des poudres brutes pour ZrB₂, SiC et AlN. Le mélange est réalisé en introduisant la quantité d'ajout correspondant à la composition du mélange désirée. Le cycle de mélange est ici réduit à 1 min à 100 tr/min et 5 min de pause.

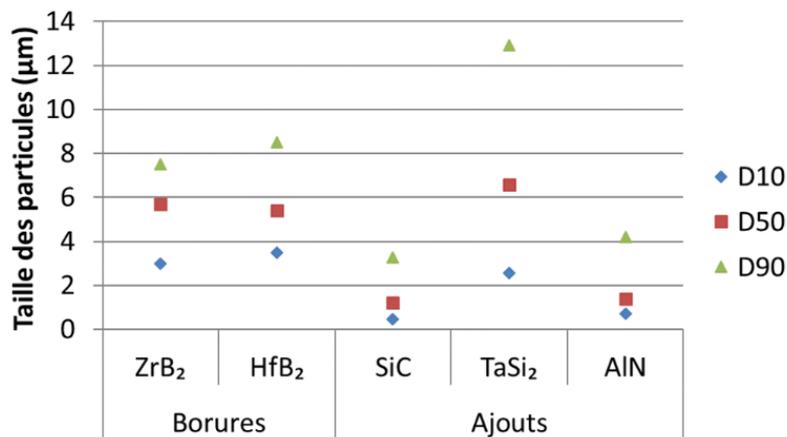


Figure 39. Distribution granulométrique des différentes poudres utilisées pour le frittage (après broyage pour HfB₂ et TaSi₂)

La **Figure 39** recense les distributions granulométriques des différentes poudres utilisées pour le frittage. Les deux borures ont des granulométries relativement équivalentes tout comme le SiC et l'AlN. Le TaSi₂ a une taille de grains plus grossière même après le broyage mais il a été utilisé tel quel pour le frittage.

Les différentes caractérisations sur les poudres montrent qu'elles sont pures à l'exception HfB₂ où HfC a été trouvé en quantité négligeable. De plus, les étapes de broyage pour certaines poudres n'ont pas engendré de pollution au WC, ce résultat a été confirmé par des analyses par WDXRF réalisées par Piriou [30]. Concernant la granulométrie des poudres avant frittage, les deux diborures utilisés ont un D₅₀ équivalent autour de 5 µm et les ajouts SiC et AlN ont un D₅₀ très similaire, autour de 1 µm. Seul le TaSi₂ n'a pas la granulométrie désirée même après broyage. A ce stade, les poudres sont prêtes pour l'étape de frittage.

III. Dispositif de frittage SPS

Le frittage flash par courant pulsé ou Spark Plasma Sintering (SPS) a été retenu afin d'obtenir des matériaux totalement denses tout en limitant le grossissement des grains. En effet, les traitements thermiques sont bien plus courts et à des températures parfois plus faibles qu'avec une méthode de frittage conventionnel.

Le SPS consiste à introduire des précurseurs sous forme pulvérulente (4) dans une matrice en graphite (2), entre deux pistons (3) également en graphite (**Figure 40**). Le frittage est réalisé, dans notre cas, sous vide. Une pression uniaxiale est appliquée via les spacers (1) et un courant pulsé est transmis aux pistons via les spacers. Ce recours à un courant électrique permet d'atteindre des températures très élevées (jusqu'à 2300 K) très rapidement (jusqu'à 600 K/min). Ici, les températures de frittage n'excèdent pas 2000 K et la rampe de montée en température est de 100 K/min. Le contrôle de la température peut être fait soit par pyrométrie infrarouge soit à l'aide d'un thermocouple. Dans cette étude, l'utilisation du pyromètre a été privilégiée étant donné les très hautes températures de frittage visées.

Cette méthode de frittage présente de nombreux intérêts. En effet, elle permet de contrôler la microstructure grâce à la rapidité du frittage et l'obtention de matériaux denses. De plus, l'utilisation d'un courant pulsé permet de diminuer les temps de frittage par rapport à un frittage plus conventionnel, comme le pressage à chaud (HP).

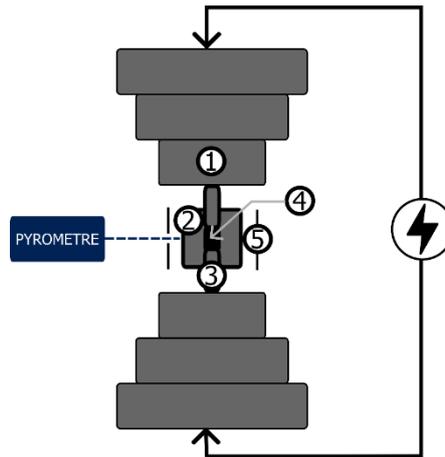


Figure 40. Dispositif SPS : 1 – Spacer en graphite, 2 – Matrice en graphite, 3 – Piston en graphite – 4 Poudre – 5 Chemise en feutrine

Le dispositif utilisé pour cette étude est le système Dr. Sinter SPS 825 (Fuji, Japon). Deux diamètres internes de matrice ont été choisis pour produire des échantillons. Le diamètre de 13 mm est destiné aux études d'oxydation et le diamètre 25 mm sert aux mesures d'émissivité à haute température sous atmosphère contrôlée. La poudre, préalablement mélangée dans les bonnes proportions, est chargée dans la matrice cylindrique en graphite chemisée de Papyex® et refermée par deux pistons. Le Papyex® permet le déplacement aisé des pistons lors du processus de frittage et réduit les réactions chimiques avec la matrice. Une fois les pistons placés, la matrice est pré-compactée à 1 tonne à l'aide d'une presse manuelle. La température, contrôlée par pyrométrie infra-rouge sur le bord extérieur de la matrice, est augmentée par des impulsions de courant électrique ($t_{on} = 12$ ms, $t_{off} = 2$ ms) jusqu'à atteindre la température de frittage désirée.

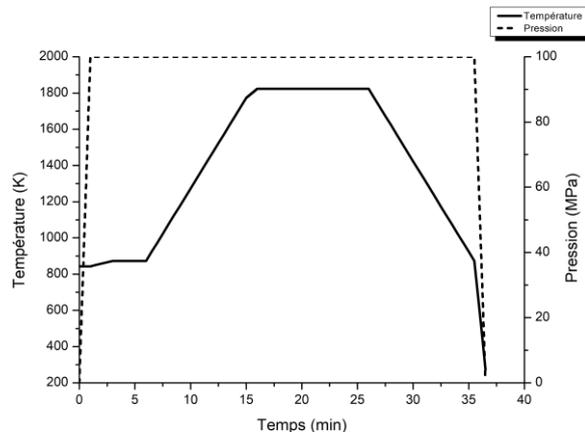


Figure 41. Cycle SPS typique

Le cycle thermique correspondant à l'échantillon souhaité est appliqué. Les cycles sont très similaires, où une charge de 100 MPa est appliquée pendant toute la durée du traitement, la rampe de montée et descente en température est de 100 K/min et la durée de palier est fixée à 10 min (**Figure 41**). Seule la température de palier varie selon la composition. Ces conditions de frittage, optimisées par Piriou pour les composites contenant du SiC, permettent d'obtenir des microstructures contrôlées et des échantillons parfaitement denses [30]. L'application d'une pression sur la matrice couplée à des cycles de frittage courts permet un contrôle de la microstructure du fait du faible grossissement granulaire inhérent à la méthode SPS.

IV. Polissage et mesure de masse volumique par poussée d'Archimède

Suite au frittage, les échantillons sont recouverts d'une couche de Papyex®. Il faut donc réaliser un polissage afin de totalement le retirer. Un polissage humide est effectué avec des disques diamantés de différentes tailles de grains dans l'ordre suivant : P80, P120, P220, P500, P1000, P2000, P4000. Les 2 surfaces ainsi que la tranche sont soumises à ce polissage.

Une fois l'étape de polissage réalisée, la densité de chaque échantillon est mesurée avec la méthode de la poussée d'Archimède dans l'éthanol absolu. Les échantillons sont préalablement mis à l'étuve à 373 K durant une nuit afin de s'assurer qu'il n'y ait plus d'eau résiduelle suite au polissage. Trois masses sont relevées : la masse sèche (m_1), la masse humide (m_2) et la masse immergée (m_3). La masse sèche est mesurée en premier, après avoir sorti les échantillons de l'étuve et attendu qu'ils soient à température ambiante. Ensuite, les échantillons sont immergés dans l'éthanol avec un dispositif permettant de faire le vide afin que l'éthanol vienne remplir toutes les porosités ouvertes éventuellement présentes. La masse humide est mesurée en pesant l'échantillon directement sorti de l'éthanol après avoir essuyé la surface. Enfin la masse immergée est mesurée à l'aide d'une balance hydrostatique en utilisant de l'éthanol au lieu de l'eau.

$$\rho_{\text{app}} = \rho_{\text{éthanol}} \times \frac{m_1}{m_3 - m_2}$$

La densité relative est ensuite définie comme étant le rapport entre la densité mesurée (ρ_{app}) et la densité théorique. La densité théorique est calculée à l'aide d'une loi de mélange à partir des masses volumiques des différents constituants, en supposant l'absence de réaction entre eux. La densité relative des échantillons est une donnée importante dans cette étude car la

présence de porosité résiduelle peut favoriser l'oxydation en augmentant la surface d'échange avec l'atmosphère très oxydante. Elle a donc été mesurée sur tous les composites.

V. Élaboration des échantillons

Trois ajouts en association avec les diborures ont été préalablement sélectionnés : SiC, TaSi₂ et AlN. Le **Tableau 4** synthétise les dénominations adoptées pour les différents composites en fonction du type (S pour SiC, A pour AlN et T pour TaSi₂) et de la proportion d'ajout ainsi que de la nature du diborure (Z pour ZrB₂ et H pour HfB₂). Les courbes de frittage ainsi que les caractéristiques (notamment la microstructure et les phases présentes) des échantillons obtenus sont détaillées dans cette partie.

Tableau 4. Dénominations des différents composites étudiés

Type d'ajout	Dénominations	vol.% ZrB ₂ /HfB ₂	vol.% ajout
SiC	H80S20	80	20
	H70S30	70	30
	Z80S20	80	20
	Z70S30	70	30
TaSi ₂	H80T20	80	20
	Z80T20	80	20
AlN	H80A20	80	20
	H70A30	70	30
	Z80A20	80	20
	Z70A30	70	30

V. 1. Méthode d'interprétation des courbes de frittage

Les courbes de frittage incluant le déplacement et la vitesse de retrait sur la montée en température du cycle SPS ont été interprétées afin de connaître les températures apparentes de frittage pour chaque type d'échantillon. Ces courbes permettent d'apprendre plusieurs choses sur les conditions de frittage choisies. Tout d'abord, si la durée du palier en température est suffisante, la courbe de déplacement doit atteindre un plateau à la fin du palier de température, caractérisant le fait que le retrait au sein de l'échantillon est équivalent à la dilatation. L'obtention de ce palier permet d'affirmer que le maximum de densification dans les conditions définies est atteint. Ensuite, la température apparente de frittage est définie par le

point d'inflexion sur la courbe de déplacement lors de la rampe de température. En calculant la dérivée du déplacement par rapport au temps en fonction de la température, un maximum peut être repéré et il correspond au point d'inflexion. En ce point, la vitesse maximale de retrait est atteinte. Enfin, il faut s'assurer que la densité relative est maximale pour déterminer si les conditions choisies sont adéquates pour obtenir des échantillons denses et au besoin les rectifier.

V. 2. Composites contenant du SiC

Les conditions de frittage optimisées par Piriou ont été reproduites afin de poursuivre l'étude d'oxydation initiée dans le cadre de sa thèse [30]. Des résultats identiques à ceux obtenus durant sa thèse ont été trouvés. Les principaux résultats sur les échantillons H80S20, Z80S20, H70S30 et Z70S30 avec les conditions de frittage optimisées sont synthétisés dans cette section. D'autres nuances, avec des proportions complémentaires de SiC (de 0 à 30 vol.% par pas de 5 vol.%), avaient été réalisés dans le cadre de sa thèse.

a. Composites avec 20 vol.% d'ajout SiC

Après l'étude de l'influence de différents paramètres comme la pression appliquée sur la matrice, la durée du palier en température ainsi que la température de palier, des conditions optimisées ont été dégagées par Piriou [30]. Pour toutes les compositions, une pression de 100 MPa est appliquée sur la matrice et le palier de température dure 10 min. Seule la température de palier varie selon la composition.

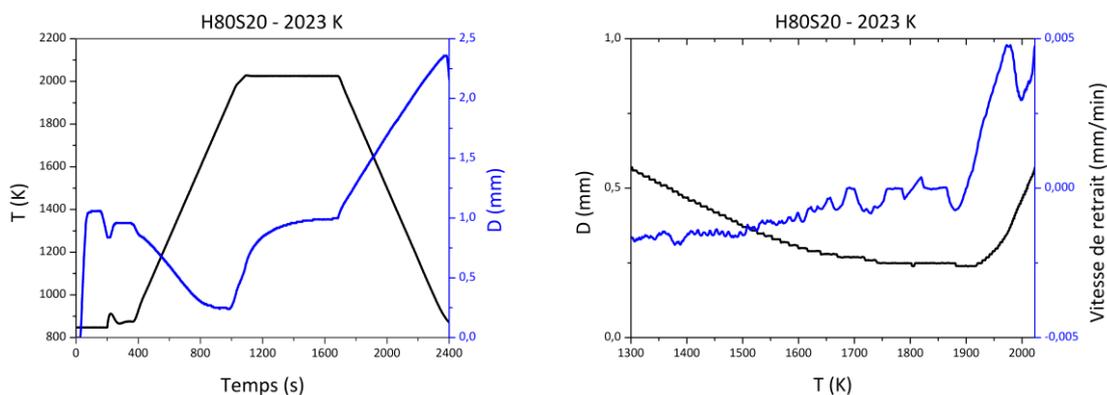


Figure 42. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite H80S20 (Densité relative 100 %)

La **Figure 42** présente le cycle de frittage optimisé et les courbes de retrait pour le composite H80S20. La température de palier imposée est de 2023 K pour une température apparente de frittage de 1980 K. Ces conditions permettent d'obtenir des échantillons 100 % denses. De

plus, le déplacement forme un plateau à la fin du palier signifiant que la densification maximale est atteinte.

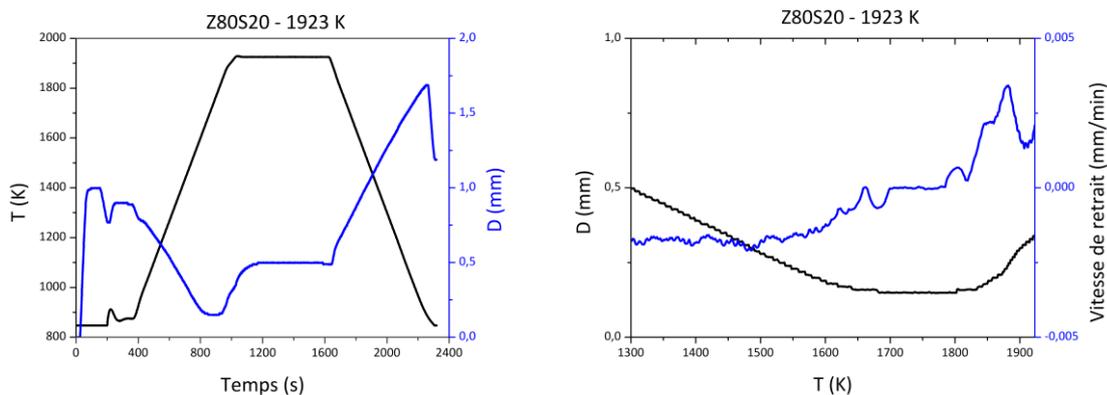


Figure 43. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite Z80S20 (Densité relative 100 %)

Des résultats similaires sont obtenus pour Z80S20, avec une température imposée de 1923 K et une température apparente de frittage de 1880 K (**Figure 43**). On note une température de frittage plus faible pour ce composite Z80S20 comparativement à celle du composite H80S20. En effet, le ZrB_2 seul à une température de frittage plus faible d'environ 100 K par rapport à HfB_2 , respectivement égales à 1951 K et 2063 K. Cette tendance se retrouve donc sur les composites.

b. Composites avec 30 vol.% d'ajout SiC

Des résultats similaires à ceux avec 20 vol.% de SiC ont été obtenus avec 30 vol.% excepté au niveau des températures de frittage qui ont diminué du fait de la plus grande proportion de SiC dans les composites, toujours sur la base des conditions optimales de frittage rapportées par Piriou [30].

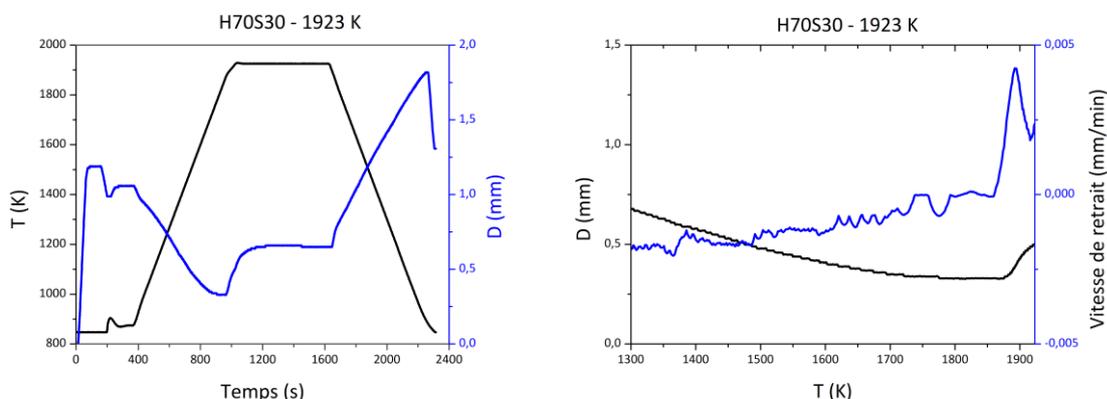


Figure 44. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite H70S30 (Densité relative 100 %)

La **Figure 44** présente le cycle de frittage optimisé et les courbes de retrait pour le composite H80S20. La température de palier imposée est de 1923 K pour une température apparente de frittage de 1890 K.

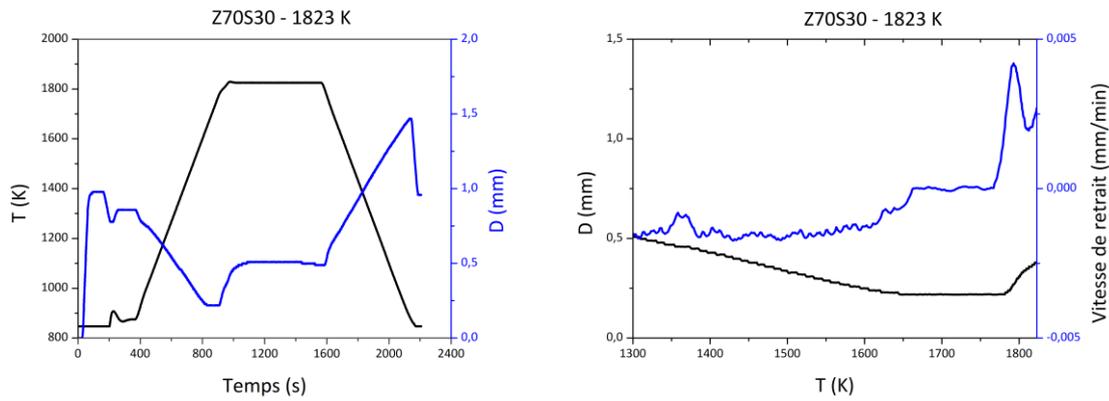


Figure 45. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite Z70S30 (Densité relative 100 %)

Des résultats similaires sont obtenus pour Z70S30, la température imposée est inférieure (1823 K) ainsi que la température apparente de frittage de 1790 K (**Figure 45**).

c. Caractérisations après frittage SiC

Des analyses par DRX ont été effectuées afin d'identifier les phases présentes, d'une part, et des observations MEB ont été réalisées afin de discerner leur distribution ainsi que la taille des grains, d'autre part.

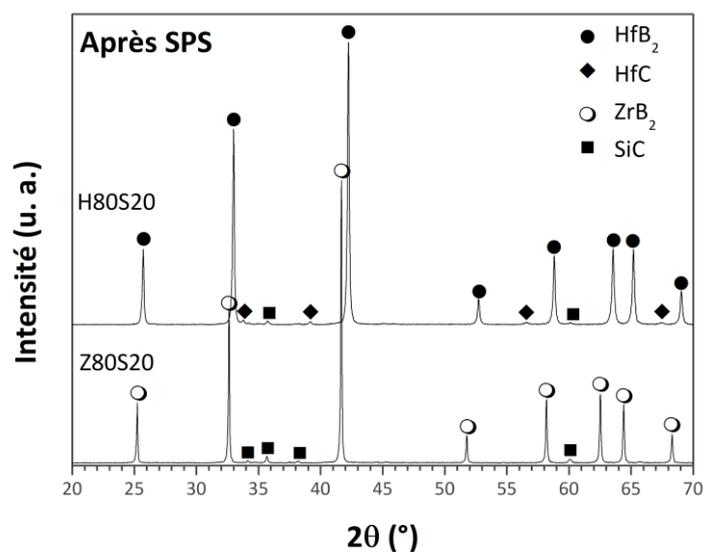


Figure 46. Diffractogrammes X après frittage de H80S20 et Z80S20

Les diffractogrammes X des nuances H80S20 et Z80S20 sont présentés en **Figure 46**. Sur celui de Z80S20, les seuls pics visibles correspondent à ceux du ZrB_2 et du SiC. Pour le composite H80S20, en plus des pics du diborure et du carbure de silicium, des pics du carbure d'hafnium sont identifiés. Ces pics étaient déjà présents dans la poudre de départ et sont toujours présents après frittage mais HfC est présente en faible quantité.

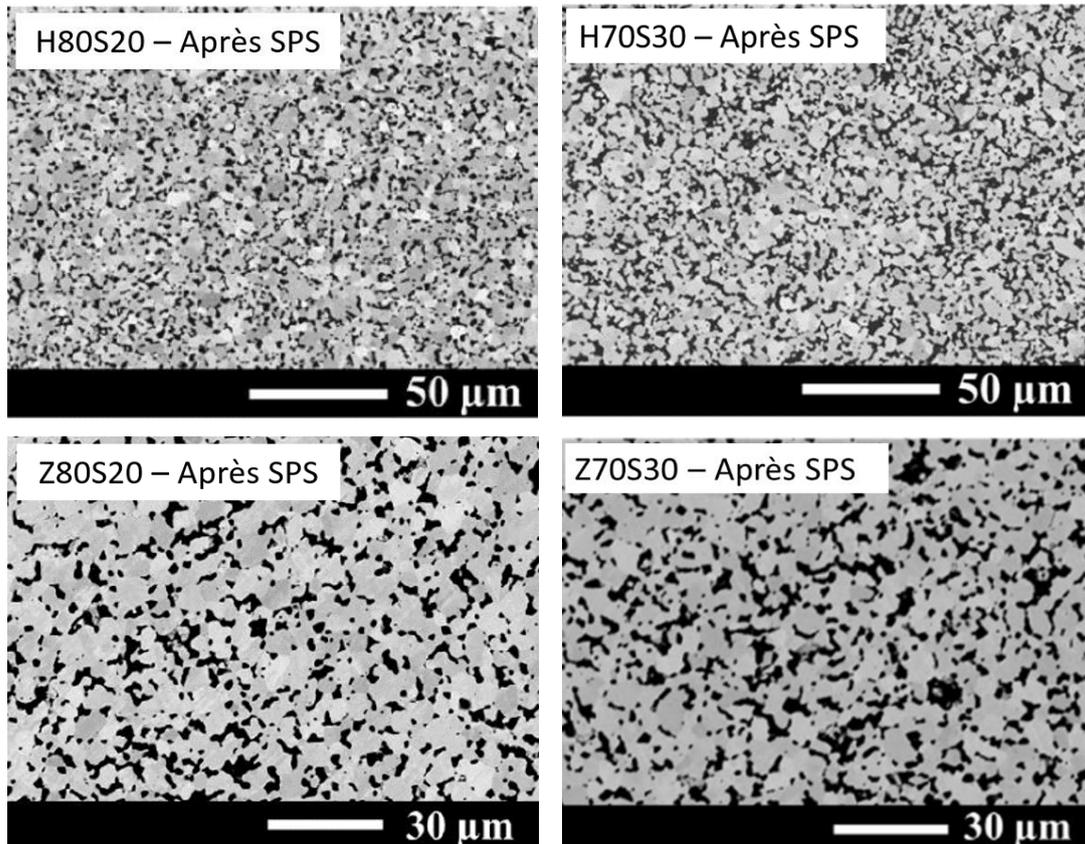


Figure 47. Microstructures des massifs frittés H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30

Les micrographies MEB (**Figure 47**) présentent les microstructures de surface des échantillons H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30 polis miroir. Les grains de couleur plus claire correspondent aux diborures tandis que les grains de couleur foncée correspondent au carbure de silicium de masse molaire plus faible.

En résumé, tous les cycles de frittage restent très similaires avec une charge de 100 MPa appliquée sur la matrice et 10 min de temps de palier. La température de palier est le seul paramètre qui varie. Les températures de frittage et donc les températures de palier imposées diminuent avec l'augmentation de la quantité de SiC dans les composites. Globalement, les températures de frittage sont plus élevées pour les échantillons à base HfB_2 . La microstructure

obtenue pour chaque composite est caractérisée par une distribution homogène des phases (borures et carbure de silicium) et aucun grossissement granulaire n'a été observé.

V. 3. Composites contenant TaSi₂

Afin de définir les conditions de frittage permettant d'obtenir des échantillons denses avec du TaSi₂, des conditions identiques à celles du SiC ont tout d'abord été appliquées. Cependant, des phénomènes de vaporisation se sont produits pour les composites H80T20 et Z80T20 et les échantillons n'ont pas pu être extraits correctement de la matrice. Les températures de palier ont donc été abaissées à 1873 K pour H80T20 et à 1823 K pour Z80T20 avec toujours 100 MPa de pression appliquée sur la matrice lors du cycle de frittage.

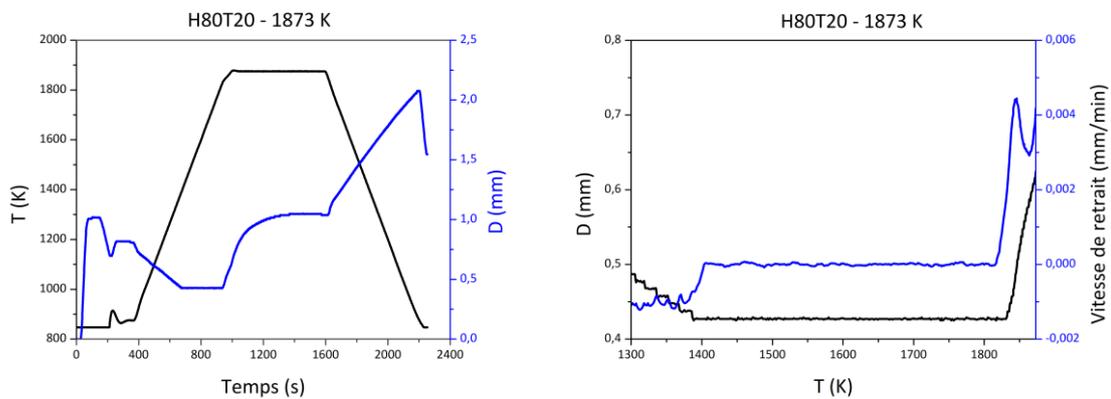


Figure 48. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite H80T20 (Densité relative 100 %)

La **Figure 48** présente les courbes de frittage et de retrait pour H80T20 à une température de palier de 1873 K. Après frittage, une mesure de densité a été réalisée et l'échantillon présentait une densité relative de 100 %. Sur la figure de gauche, un plateau horizontal apparaît à la fin du palier appliqué attestant que le maximum de densification a été atteint dans ces conditions particulières, le palier de 10 min est donc suffisant. La figure de droite présente le déplacement et la vitesse de retrait en fonction de la température sur la rampe du cycle de frittage. Le maximum de vitesse de retrait est atteint à 1845 K ce qui correspond à la température apparente de frittage.

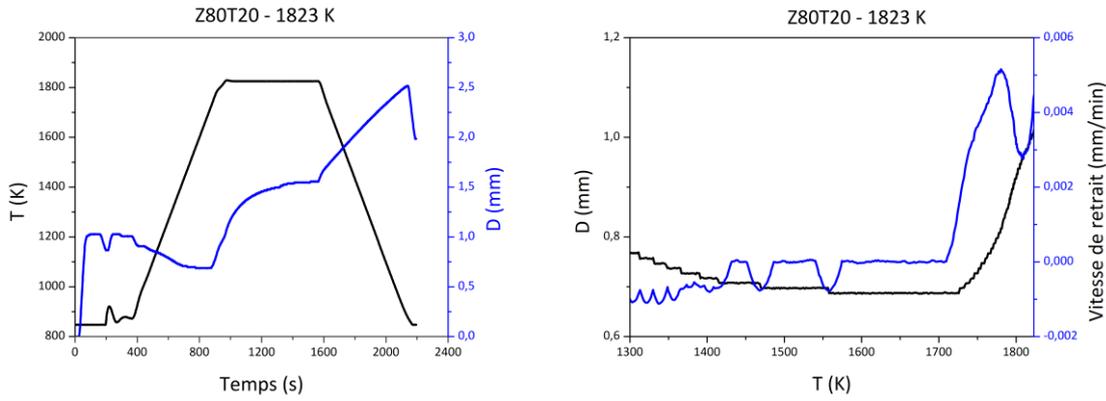


Figure 49. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite Z80T20 (Densité relative 100 %)

La **Figure 49** présente les courbes de frittage et de retrait pour Z80T20 à une température de palier de 1823 K. Après frittage, une mesure de densité a été réalisée et l'échantillon présentait lui aussi une densité relative de 100 %. Globalement les conclusions sont les mêmes que pour la nuance H80T20 à l'exception de la température de frittage qui est de 1780 K pour ce composite.

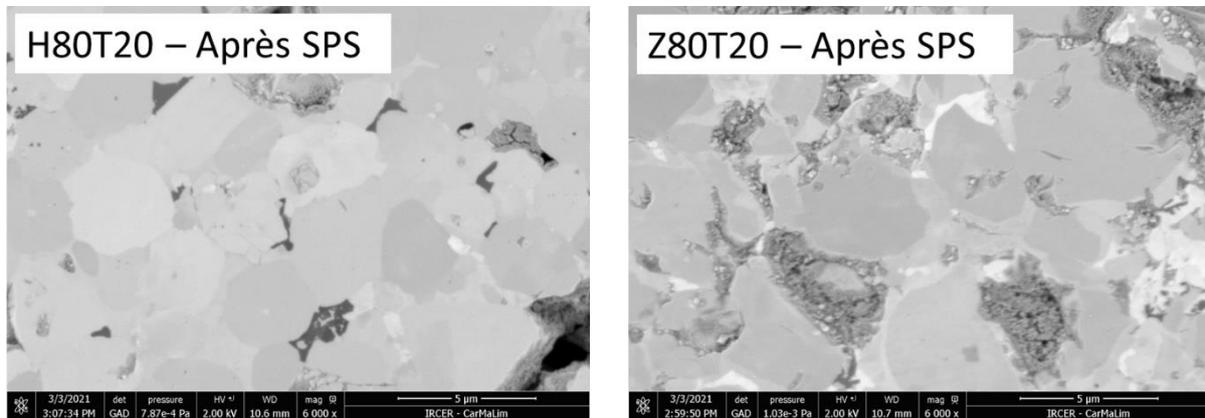


Figure 50. Microstructures des massifs frittés H80T20 et Z80T20 après polissage

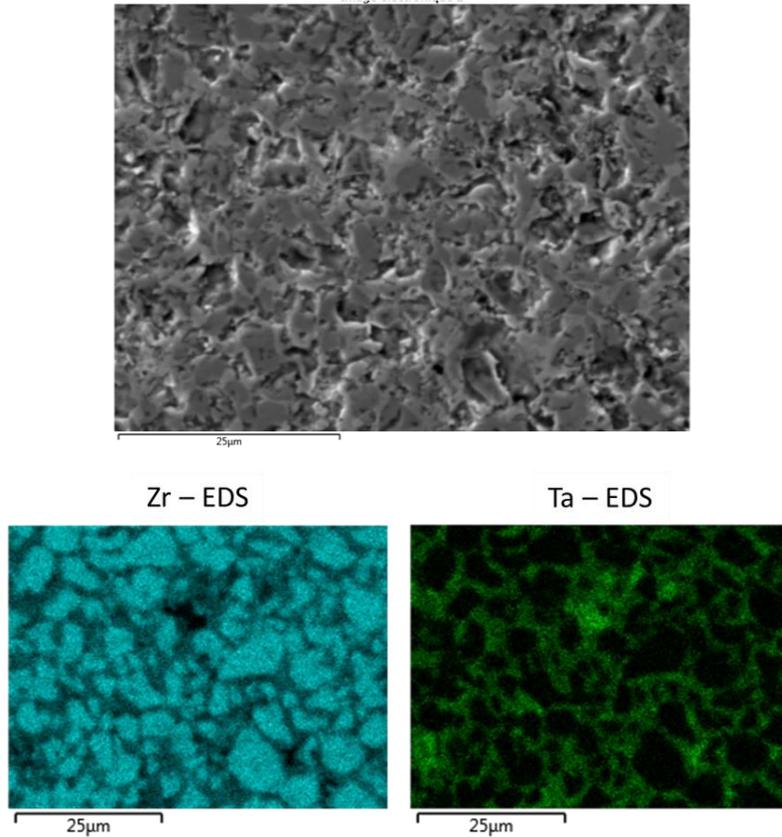


Figure 51. Cartographie EDS d'un échantillon Z80T20 après frittage SPS

Afin de caractériser les microstructures après frittage, des observations MEB ont été réalisées sur des échantillons polis miroir en surface. Les images obtenues pour les échantillons H80T20 et Z80T20 sont présentées en **Figure 50**. Les grains de HfB_2 et de ZrB_2 ont des tailles relativement similaires. Les grains de diborures sont entourés de TaSi_2 , possiblement passé par un état liquide (**Figure 51**). L'apparition d'un liquide favoriserait le frittage et pourrait donc expliquer la diminution des températures de frittage mais aussi la vaporisation observée à plus haute température.

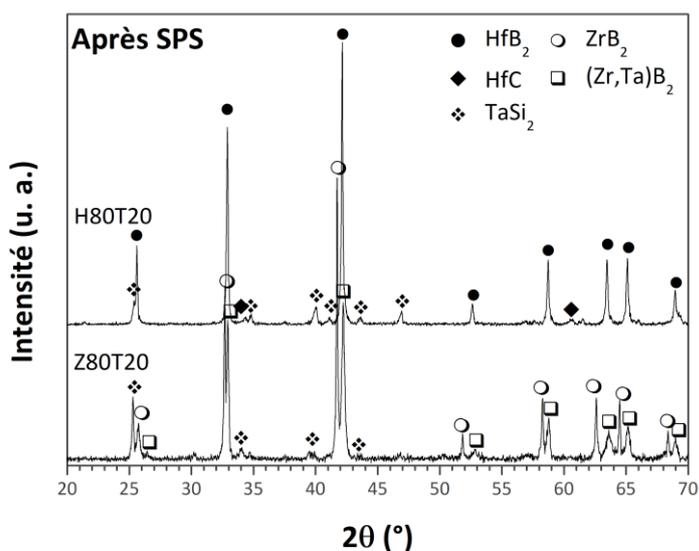


Figure 52. Diffractogrammes X après frittage de H80T20 et Z80T20

Les analyses DRX après frittage (**Figure 52**) révèlent la présence d'une solution solide $(Zr,Ta)B_2$ (ICDD 089-3919) avec un dédoublement des pics de type borures dû à l'introduction de tantale dans réseau cristallin principalement pour Z80T20. La formation d'une solution solide peut être à l'origine d'un frittage plus efficace et pourrait expliquer la diminution des températures de frittage comparées à celles du SiC. Pour les composés H80T20, un léger élargissement à la base des pics du diborure pourrait être le signe qu'une faible quantité de tantale s'est inséré dans le réseau HfB_2 . On peut noter le fait que les rayons atomiques de Zr (155 Å), de Hf (155 Å) et de Ta (145 Å) sont très proches, que les borures ont la même structure cristalline (système hexagonal, $P6/mmm$), et qu'une solution solide est par conséquent hautement probable.

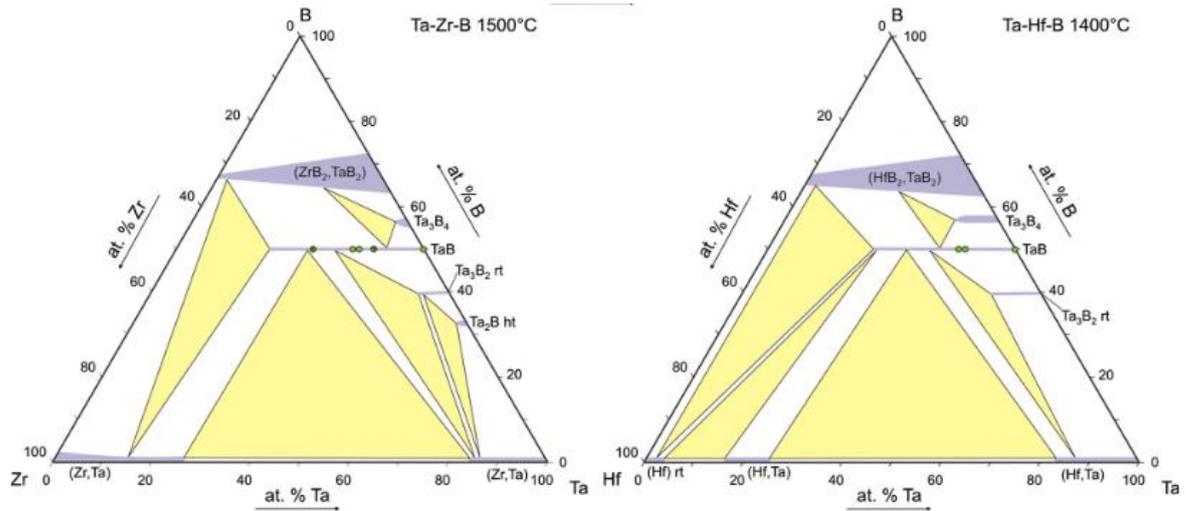


Figure 53. Sections isothermes Zr-Ta-B et Hf-Ta-B [73]

De plus, d'après les diagrammes de phases de Failamani *et al.* des systèmes Zr-Ta-B et Hf-Ta-B, une solution solide existe à 1773 K pour le système contenant du zirconium et à 1673 K pour celui contenant de l'hafnium [73]. Elle est visible en violet sur la **Figure 53**. Il est donc possible qu'une solution solide se soit formée lors du frittage des matériaux contenant du TaSi₂.

Pour conclure sur le frittage des composites avec TaSi₂, le remplacement du SiC par du TaSi₂ a conduit à la diminution des températures imposées ainsi que des températures de frittage. Le composé H80T20 a une température imposée de 1873 K et une température apparente de frittage de 1845 K. Dans le cas du composé Z80T20, la température imposée est de 1823 K et la température apparente de frittage de 1780 K. L'introduction de TaSi₂ a également conduit à la formation d'une solution solide lors du frittage (Zr ou Hf, Ta)B₂. Elle est plus visible pour les composites à base ZrB₂. Des composites denses ont pu être obtenus par frittage SPS ce qui à ce jour n'avait pas été vu dans la littérature, où tous les composites à base borure contenant du TaSi₂ avaient été frittés par HP [45, 46, 48].

V. 4. Composites contenant AlN

Dans le cas de l'ajout AlN, des composites avec 2 proportions, 20 et 30 vol.%, ont été réalisés. Les résultats de frittage sur ces deux nuances sont présentés dans cette section. Les composites H80A20 et Z80A20 ont fait l'objet d'une étude plus poussée que les composites H70A30 et Z70A30. Aucune donnée n'existe actuellement sur le frittage de tels composites. Seuls quelques auteurs comme Naisiri *et al.*, Ouyang *et al.* ou Weng *et al.* ont fritté des

composites (ZrB_2 ou HfB_2)-SiC-AlN par PS, par pressage à froid suivi d'un frittage dans un four haute température ou par HP respectivement [66, 71, 74].

a. Composites avec 20 vol.% d'ajout AlN

Afin de trouver les conditions de frittage permettant d'obtenir des échantillons denses avec AlN, des conditions identiques à celle du SiC ont été appliquées.

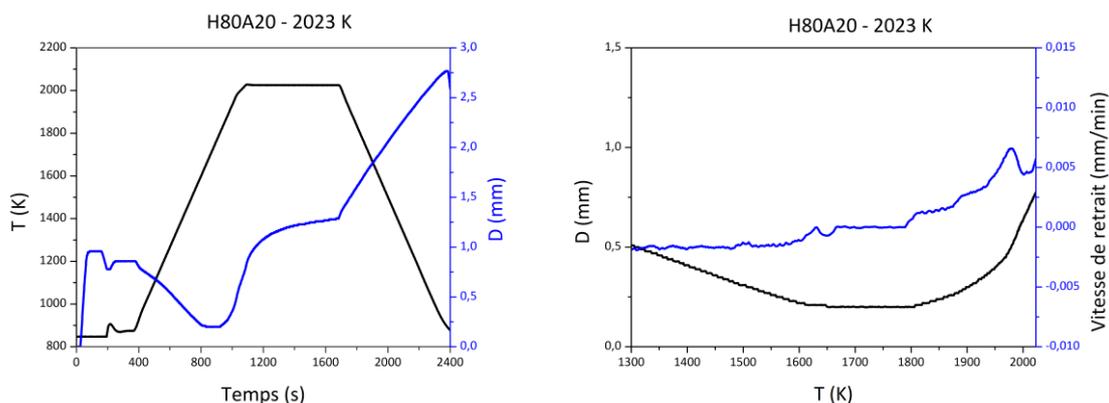


Figure 54. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite H80A20 (Densité relative 100 %)

Le cycle de frittage imposé pour la nuance H80A20, identique à celui de H80S20, a permis d'obtenir des échantillons 100 % denses. La **Figure 54** présente les courbes de frittage et de retrait pour H80A20 avec un palier à 2023 K et une température apparente de frittage à 1980 K. Cette température de frittage est très similaire à celle de l'échantillon H80S20. Le palier à la température de frittage semble légèrement trop court. En effet, lors de la descente en température le palier n'est pas tout à fait horizontal. Il faudrait envisager d'ajouter quelques minutes pour s'assurer que le frittage soit optimal. Il semblerait que le nitrure d'aluminium ait le même effet bénéfique sur le frittage que le carbure de silicium.

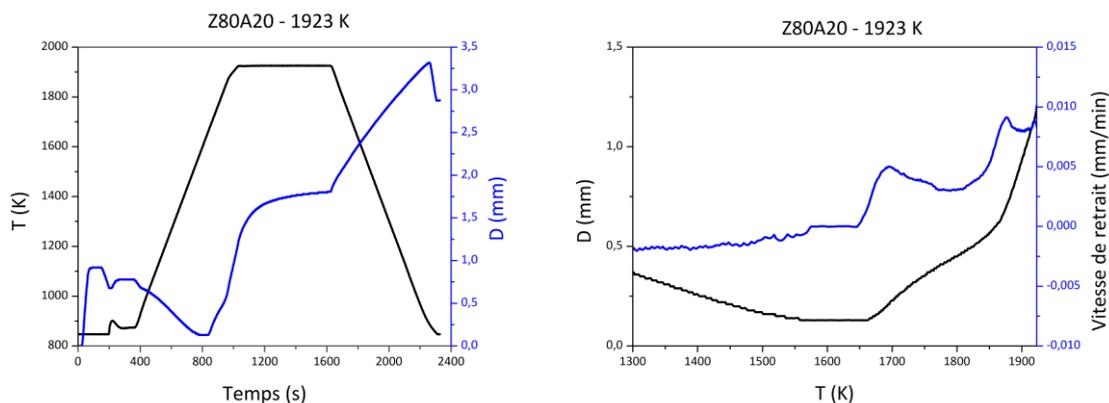


Figure 55. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite Z80A20 (Densité relative 99 %)

Concernant la nuance Z80A20, la température de palier imposée est de 1923 K et la température apparente de frittage de 1876 K pour une densité relative de 99 % (**Figure 55**). Comme dans le cas de du composite H80A20, cette température de frittage est très comparable à l'homologue contenant du SiC.

Pour conclure sur les composites avec 20 vol.% d'ajout, la substitution du SiC par AlN amène à des températures de frittage quasiment identiques. Du point de vue du frittage, le nitrure d'aluminium est donc une bonne alternative au carbure de silicium pour les échantillons avec 20 vol.% d'ajout.

b. Composites avec 30 vol.% d'ajout AlN

Comme dans le cas des composites avec 20 vol.% AlN, des conditions de frittage identiques à celles des échantillons contenant du SiC, H70S30 et Z70S30, ont été appliquées aux nuances H70A30 et Z70A30.

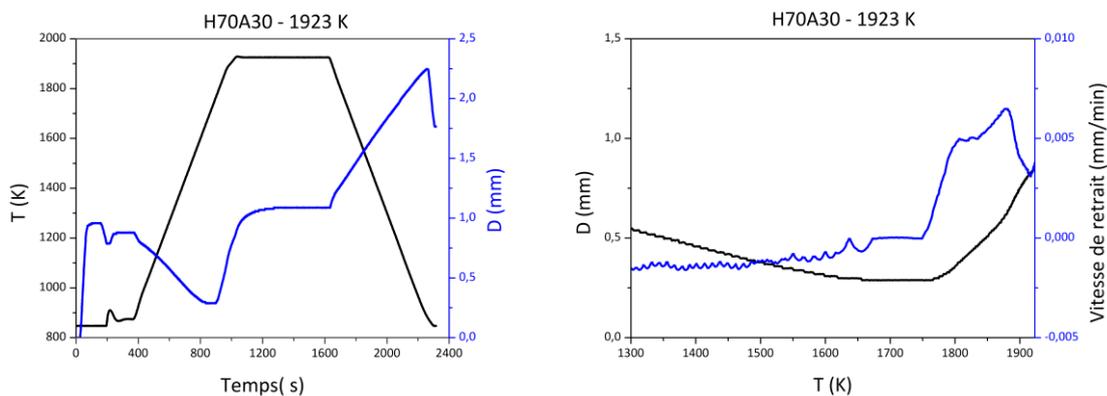


Figure 56. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite H70A30 (Densité relative 97 %)

La **Figure 56** présente le cycle de frittage et les courbes de retrait pour l'échantillon H70A30. Pour une température imposée de 1923 K, le maximum de vitesse de retrait est atteint à 1880 K. Cependant, dans ces conditions les échantillons obtenus ont une densité relative de 97 %. La température de frittage doit certainement dépasser la température de palier imposée ici de 1923 K.

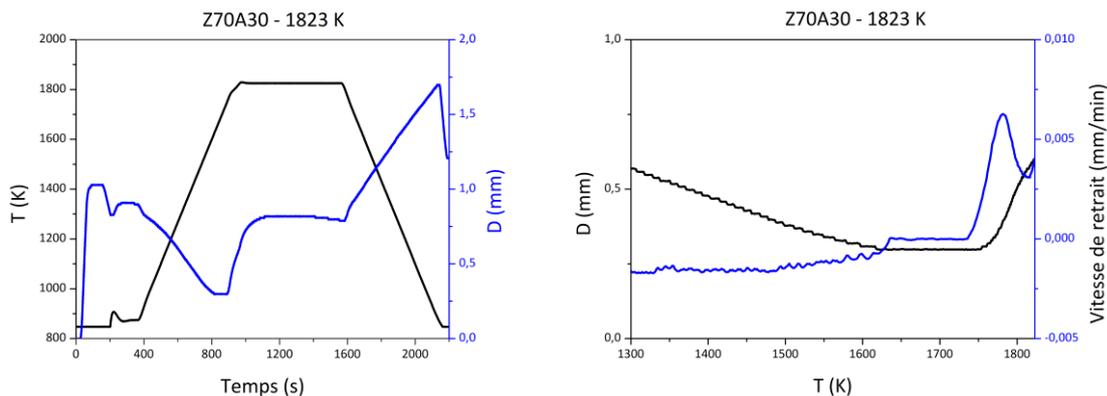


Figure 57. Cycle de frittage et courbes de retrait du composite Z70A30 (Densité relative 90 %)

Des conclusions similaires peuvent être faites sur la nuance Z70A30, avec une densité relative de 90 % pour une température imposée de 1823 K (**Figure 57**). D'autres essais à plus hautes températures seraient à réaliser pour obtenir des échantillons 100 % denses sur les nuances contenant 30 vol.% AlN.

c. Caractérisations après frittage (composites AlN)

Des analyses par DRX ont été réalisées sur tous les composites afin d'identifier les phases présentes après frittage. Des observations MEB ont également été faites pour étudier les microstructures.

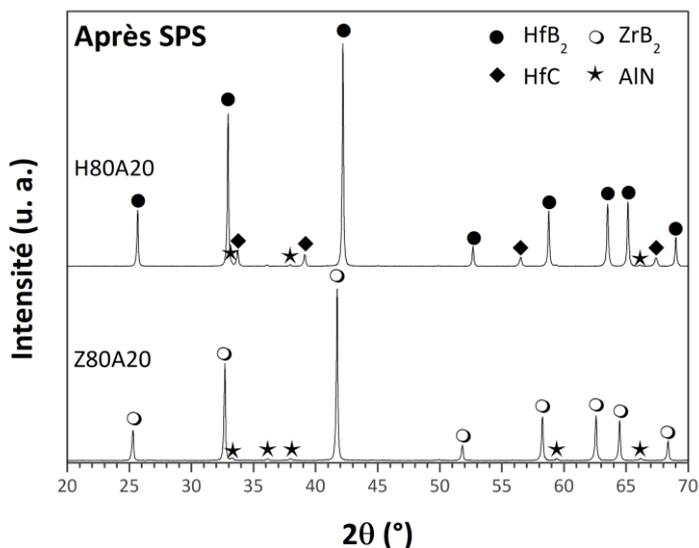


Figure 58. Diffractogrammes X après frittage de H80A20 et Z80A20

La **Figure 58** présente les diffractogrammes X obtenus pour H80A20 et Z80A20. La nuance H80A20 présente les pics caractéristiques de HfB_2 (ICDD 038-1398), de HfC (ICDD 039-1491) du fait de sa présence dans la poudre initiale ainsi que de AlN (ICDD 079-2497). La nuance Z80A20 présente seulement les pics des phases ZrB_2 (ICDD 034-0423) et AlN . Des résultats similaires ont été observés pour les composites H70A30 et Z70A30 avec des pics de plus grande intensité pour la phase AlN .

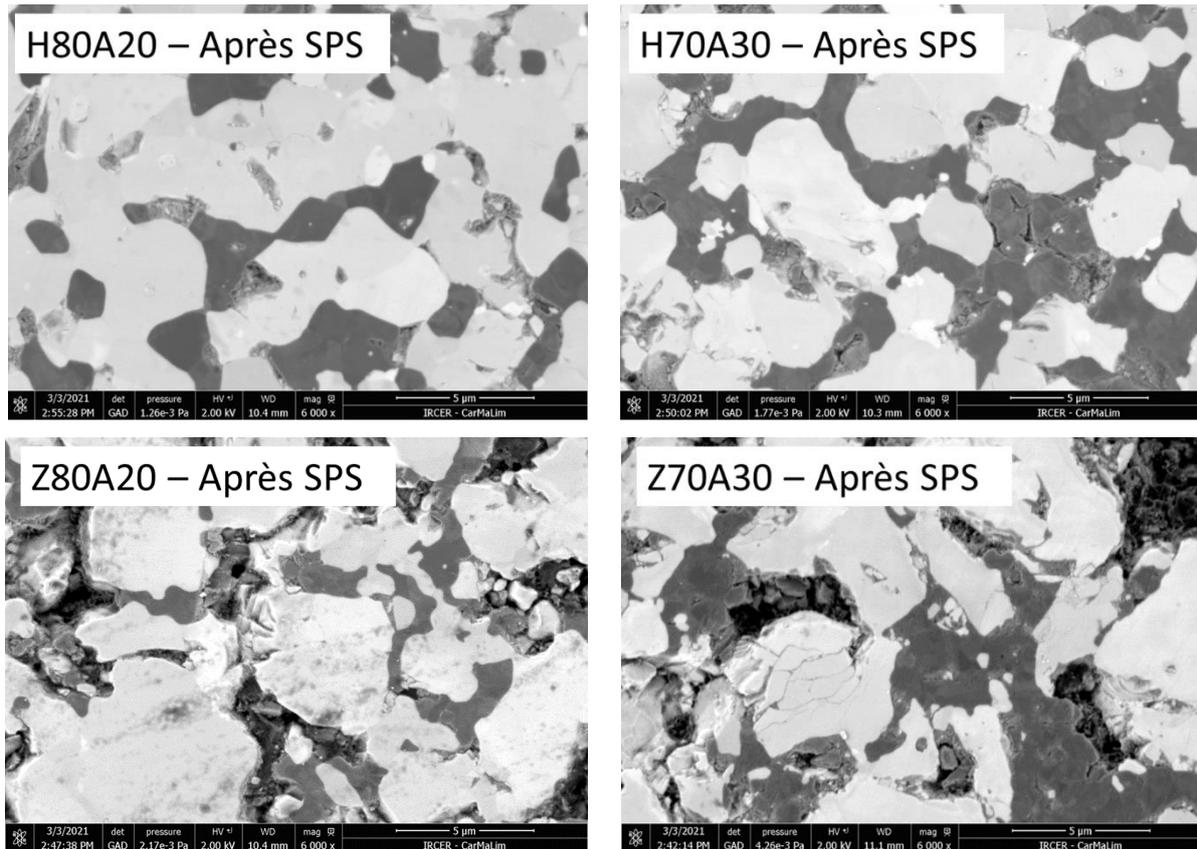


Figure 59. Microstructures des massifs frittés H80A20, H70A30, Z80A20 et Z70A30

Les microstructures après frittage ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les images obtenues sont présentées en **Figure 59** pour toutes les compositions retenues dans cette étude. Les grains de couleur claire sont du diborure (d'hafnium ou de zirconium) et les grains de couleur plus foncée correspondent à AlN . Aucune phase additionnelle n'a été détectée par DRX après frittage. De plus, les grains de nitrure d'aluminium semblent répartis uniformément entre les grains de diborure. Aucun grossissement granulaire n'a été observé à l'issue du frittage.

V. 5. Composites pour les mesures d'émissivité

Des conditions de frittage identiques ont été appliquées pour produire des échantillons de 25 mm de diamètre. En effet, dans la thèse de Piriou, il a été montré que pour obtenir des échantillons denses de ce diamètre, les mêmes conditions de frittage devaient être adoptées sur les composites contenant du SiC [30]. Seules les compositions contenant 20 vol.% d'ajout ont été frittées. Les mêmes protocoles de préparation d'échantillons et de polissage ont été employés. Ces échantillons ont été pré-oxydés avant les mesures d'émissivité.

VI. Dispositif expérimental pour l'oxydation sous plasma d'air (MESOX)

L'oxydation à haute température des échantillons a été réalisée à l'aide du réacteur MESOX (Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation) placé au foyer du four solaire à concentration d'Odeillo de 6 kW [75,76]. L'ensemble four solaire et réacteur d'oxydation est visible en **Figure 60**. Il est composé d'un héliostat (A) qui renvoie les rayons du soleil vers un concentrateur parabolique à facettes (B). La régulation de la température se fait manuellement via un obturateur à pâles (C). Les mesures optiques de température sont enregistrées sur la face insolée de l'échantillon (1) par un pyromètre monochromatique à 5 μm (D) via un jeu de miroirs (E,F). Un plasma d'air est généré par micro-ondes (300 W) (G) dans le tube en quartz (2).

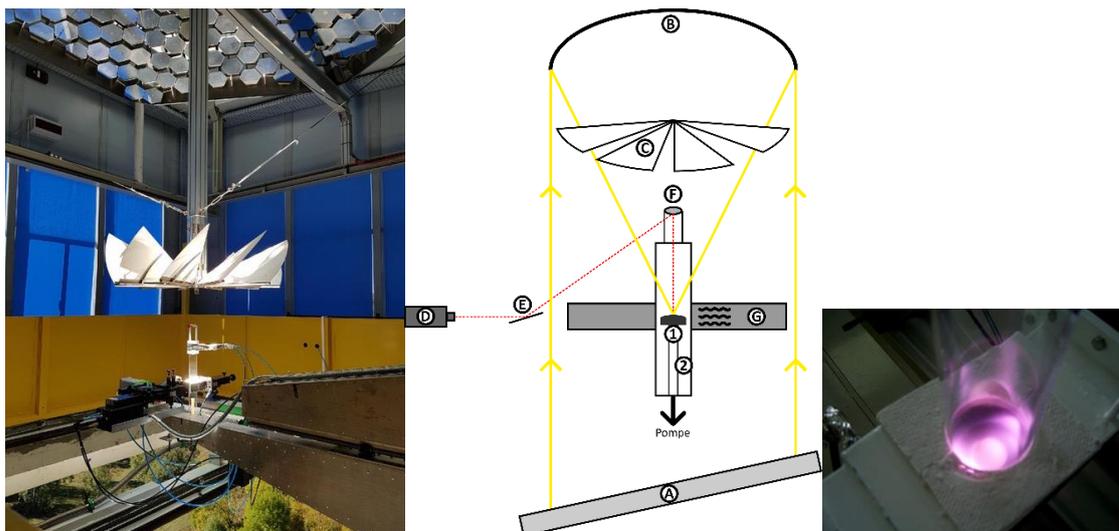


Figure 60. Photo et schéma du dispositif MESOX couplé au four solaire de 6 kW (à gauche et au milieu) et photo d'un échantillon entouré de plasma d'air (à droite)

Les paramètres expérimentaux ont été choisis afin de reproduire partiellement les conditions de rentrée atmosphérique, en générant un plasma d'air contenant environ 70-80% d'oxygène atomique [77]. La pression totale d'air dans le réacteur est fixée à 1000 Pa, ceci représentant une pression rencontrée lors de la phase de rentrée atmosphérique entre 80 et 60 km d'altitude où la dissociation de l'oxygène atomique se produit en raison de la vitesse du véhicule. Pour chaque échantillon étudié, le plasma est allumé à température ambiante puis la montée en température de l'échantillon ne dure que quelques dizaines de secondes pour atteindre un palier à la température visée, maintenu durant 300 s. Ensuite l'échantillon est refroidi très rapidement par obturation du rayonnement solaire concentré et arrêt du plasma.

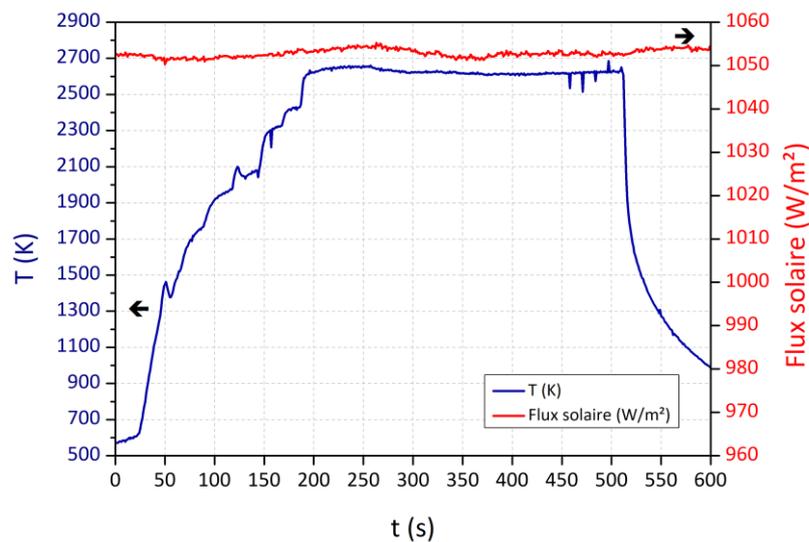


Figure 61. Exemple d'un profil de température en fonction du temps avec le flux solaire direct pour un essai

Pour les essais avec le dispositif MESOX, la température est mesurée avec un pyromètre monochromatique de longueur d'onde $5 \mu m$, aveugle au rayonnement solaire. Le flux solaire est également enregistré. Un profil de température typique d'une expérience est présenté en **Figure 61**, avec en bleu la température et en rouge le flux solaire incident au même moment. La montée en température ne dure que quelques dizaines de secondes pour atteindre le plateau à la température visée pendant 300 s, ici autour de 2600 K. À la fin de ce plateau, l'obturateur est fermé brutalement et le plasma est arrêté entraînant une diminution rapide de la température.

Tableau 5. Émissivité normale à 5 µm en fonction de la composition chimique de la surface oxydée

Ajout	Température	Composites HfB ₂	Composites ZrB ₂
SiC	T < 2000 K (HfO ₂ ou ZrO ₂ + SiO ₂)	0,85	0,80
	T > 2000 K (HfO ₂ ou ZrO ₂)	0,80	0,75
TaSi ₂	T < 2145 K (HfO ₂ ou ZrO ₂ + Ta ₂ O ₅)	0,85	0,80
	T > 2145 K (HfO ₂ ou ZrO ₂)	0,80	0,75
AlN	T < 2325 K (HfO ₂ ou ZrO ₂ + Al ₂ O ₃)	0,80	0,80
	T > 2325 K (HfO ₂ ou ZrO ₂)	0,80	0,75

Étant donné le fait que la mesure de la température est une mesure monochromatique, les valeurs d'émissivité normale à 5 µm pour chaque type de composition étudiée sont nécessaires. L'émissivité est dépendante de plusieurs facteurs, notamment de la température, la composition chimique ou encore l'état de surface. Le **Tableau 5** recense les valeurs d'émissivité normale à 5 µm en fonction de la nature chimique des surfaces et de la température qui ont été utilisées pour la correction de température [78–82].

VII. Dispositif expérimental de mesure d'émissivité à haute température (MEDIASE)

L'émissivité totale hémisphérique est une caractéristique importante pour des applications aérospatiales. Des mesures d'émissivité à basse pression (1000 Pa) sur des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air ont été réalisées à l'aide du dispositif expérimental MEDIASE placé au foyer du four solaire de 1 MW (**Figure 62**) et schématisé en **Figure 63** [83–85]. La méthode directe utilisée au laboratoire PROMES-CNRS est celle qui correspond directement à la définition de l'émissivité : la luminance spectrale directionnelle (L'_λ) du matériau est mesurée ainsi que sa température pour calculer la luminance spectrale du corps noir (L^0_λ) à la même température. Le rapport des radiances donne l'émissivité spectrale directionnelle.

$$\varepsilon'_\lambda = L'_\lambda / L^0_\lambda$$



Figure 62. Grand four solaire d'Odeillo

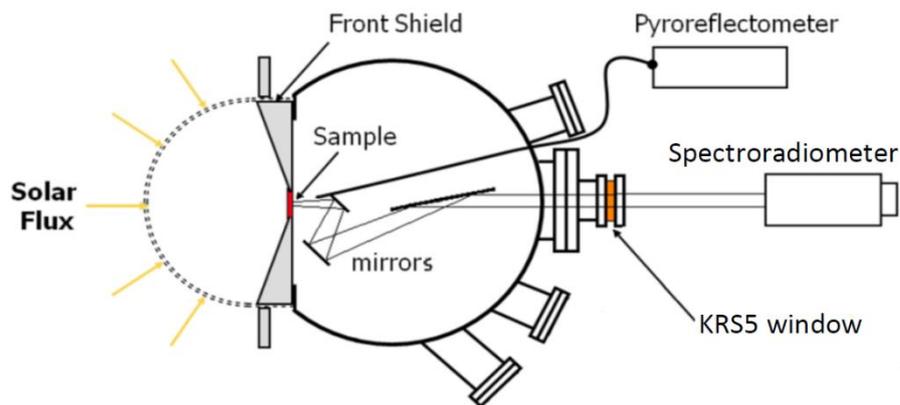


Figure 63. Schéma du dispositif MEDIASE [86,87]

Dans cette étude, en raison de la taille des échantillons (25 mm de diamètre), seule l'émissivité spectrale normale a été mesurée et l'émissivité totale a été calculée. Le réacteur MEDIASE permet la mesure directe de l'émissivité spectrale à très haute température sous atmosphère contrôlée. Des mesures d'émissivité spectrale normale sur une bande 1,4 – 14 μm , à des températures allant jusqu'à 2000 K sous atmosphère contrôlée ont donc été réalisées.

VIII. Caractérisation des matériaux

Afin d'appréhender les différents mécanismes de frittage et d'oxydation, différents types d'analyse ont été conduits dans cette thèse, notamment structurales, chimiques, et cristallographiques.

VIII. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse X dispersive en énergie (EDS)

L'observation des microstructures de surface après frittage a été réalisée avec le microscope électronique à balayage (MEB) FEI Quanta 200 FEG de l'IRCER à Limoges en mode environnemental à haute pression (ici 100 Pa dans la chambre) avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés (détecteur GAD). Pour les surfaces ainsi que les sections des échantillons oxydés, le MEB Hitachi S-4500 SEM-FEG de PROMES a été employé, associé à un détecteur EDS.

VIII. 2. Analyses cristallographiques par diffraction des rayons X (DRX)

L'identification de phases a été réalisée par diffraction des rayons X au laboratoire PROMES avec l'appareil PANanalytical X'Pert Pro diffractometer MPD (θ - θ), avec une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA (Raie $K\alpha$ du cuivre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été acquis sur une plage 2θ de 20 à 90°. Les diffractogrammes sont ensuite traités et analysés à l'aide du logiciel High Score Plus permettant d'identifier les différentes phases via une base de données (PDF4+, ICDD).

VIII. 3. Spectroscopie Raman

Les acquisitions de spectres Raman ont été effectuées à l'aide du spectromètre micro-Raman du laboratoire PROMES (LabRAM_HR_Evolution, HORIBA Scientific, France). Les spectres Raman ont été collectés le long de la section transverse des échantillons oxydés, tous les 10 μm , de 0 à 1000 μm . Un laser de longueur d'onde 633 nm a été utilisé pour les échantillons de ZrB_2 -SiC à cause du phénomène de luminescence dû à la présence de zircon. Dans la couche non oxydée, composée de diborure et de SiC, les spectres Raman ont été obtenus uniquement pour la phase SiC puisque les phases ZrB_2 et HfB_2 ne sont pas visibles en Raman dans nos conditions d'analyse.

IX. Conclusion

Les matières premières commerciales utilisées pour l'élaboration des différents composites ont été caractérisées et broyées pour certaines. Différents composites ont été frittés avec 20 ou 30 vol.% d'ajouts. Les conditions de frittage ont été adaptées en fonction de la quantité et du type d'ajout. Le **Tableau 6** regroupe les températures imposées, les températures de frittage apparentes et les densités relatives obtenues pour chaque nuance.

Tableau 6. Densités relatives, températures imposées et apparentes de frittage pour chaque composite étudié

Composites	T _{imposée} (K)	T _{frittage} (K)	Densité relative (%)
H80S20	2023	1988	100
H70S30	1923	1868	100
Z80S20	1923	1870	100
Z70S30	1823	1773	100
H80T20	1873	1845	100
Z80T20	1823	1780	100
H80A20	2023	1980	99
H70A30	1923	1880	97
Z80A20	1923	1876	99
Z70A30	1823	1780	90

Tous les composites ont été frittés par SPS. L'utilisation de ce mode de frittage est une première pour les ajouts TaSi₂ et AlN. Les températures de frittage sont plus élevées pour les composites à base HfB₂ que pour ceux à base de ZrB₂. De plus, l'ajout TaSi₂ a permis de réduire considérablement les températures de frittage par rapport au SiC à volume d'ajout identique, certainement grâce à l'apparition d'une phase liquide entre les grains qui a favorisé le frittage. L'utilisation d'AlN a permis d'obtenir des températures de frittage très similaires à celles du SiC. De plus, à ce jour, aucun composite contenant un diborure (d'hafnium ou de zirconium) n'avait été fritté avec uniquement AlN comme ajout. La plupart des composites étudiés atteignent une densité relative de 99-100 % avec des conditions de frittage adaptées. Seules les nuances H70A30 (97 %) et Z70A30 (90 %) ne sont pas totalement denses. Cette densité pourrait être améliorée par l'augmentation des températures imposées lors du cycle de frittage.

Le frittage SPS dans les conditions détaillées précédemment a permis d'obtenir des composites denses pour les essais d'oxydation. De plus, des échantillons de diamètres plus élevés ont également été frittés pour des mesures d'émissivité. Les différents moyens solaires mis en œuvre pour les essais d'oxydation (MESOX) et pour les mesures d'émissivités spectrales en ambiance contrôlée et en température (MEDIASE) ont été détaillés. Les moyens de caractérisations – MEB, DRX et spectroscopie Raman – ont été exposés dans ce chapitre.

Chapitre III :

Étude de l'oxydation des

systèmes (Hf/Zr)B₂-SiC

I. Introduction

Suite à l'étude bibliographique, il apparait que de nombreux articles associent du SiC au HfB₂ ou au ZrB₂ pour améliorer la résistance à l'oxydation à haute température de ces matériaux. Cependant, au-delà de 2000 K, le SiC n'a plus d'effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation du fait de l'oxydation active de celui-ci qui dégrade fortement le matériau. La plupart des études d'oxydation répertoriées dans le chapitre I n'ont été réalisées qu'à quelques températures avec seulement quelques essais et dans des atmosphères peu représentatives d'une rentrée atmosphérique (oxygène moléculaire ou atmosphères complexes dans le cas des torches).

Ce troisième chapitre a pour but d'étudier le comportement à l'oxydation les composites (Hf/Zr)B₂-SiC de 1750 à 2600 K dans les conditions fixées dans cette thèse qui visent à reproduire partiellement les conditions d'une rentrée atmosphérique. Afin de balayer une large gamme de température, plusieurs échantillons identiques ($\Phi = 13$ mm) de la même nuance ont été oxydés à basse pression (1000 Pa de pression totale), sous une atmosphère d'oxygène dissociée pendant 300 s à la température de palier. En effet, aucune étude n'avait été faite dans ces conditions et sur une gamme de température aussi large. Les essais réalisés dans ce chapitre servent de référence pour qualifier la résistance à l'oxydation des autres ajouts (TaSi₂ et AlN) étudiés par la suite.

II. Oxydation des systèmes (Hf/Zr)B₂-SiC et caractérisation des échantillons après oxydation

Cette première partie est consacrée aux études d'oxydation sur les composites à base de (Hf/Zr)B₂ contenant 20 et 30 vol.% de SiC ainsi qu'aux caractérisations réalisées sur les échantillons après oxydation.

Les conditions d'essai pour chaque échantillon (température et durée du palier, masse avant et après essai, différence de masse et variation de masse par unité de surface et de temps) sont détaillées dans le **Tableau 7** pour les échantillons à base HfB₂ et dans le **Tableau 8** pour les échantillons à base ZrB₂. Afin de quantifier la variation de masse des échantillons les uns par rapport aux autres, celle-ci a été rapportée à la surface insolée – disque et circonférence de chaque échantillon – ainsi qu'à la durée du palier.

Tableau 7. Numéro d'échantillon, température, masses avant et après essai, différence de masse, durée du palier, variation de masse pour chaque échantillon à base HfB₂

	N°	T (K)	m avant (g)	m après (g)	$\Delta m/m$ (%)	t palier (s)	$\Delta m/S t$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{s}$)
H80S20	13	1770	3,2207	3,2216	0,03	300	1,25
	14	1920	3,2239	3,2255	0,05	300	2,17
	16	2000	3,1871	3,1816	-0,17	280	-7,92
	17	2060	3,3558	3,3392	-0,49	310	-21,45
	15	2125	3,2361	3,2187	-0,54	300	-23,88
	21	2195	3,1159	3,0970	-0,61	310	-25,09
	22	2240	3,1338	3,1190	-0,47	300	-20,50
	19	2390	2,9907	2,9365	-1,81	310	-73,95
	20	2400	3,4391	3,3854	-1,56	300	-70,02
H70S30	13	1760	3,2296	3,2304	0,02	310	1,02
	14	1885	3,0991	3,1012	0,07	300	2,85
	16	1910	3,0495	3,0465	-0,10	300	-4,03
	15	2030	3,0387	3,0154	-0,77	330	-28,73
	18	2265	3,1709	3,1472	-0,75	330	-28,76
	17	2480	2,9632	2,8987	-2,18	305	-83,06

Tableau 8. Numéro d'échantillon, température, masses avant et après essai, durée du palier, différence de masse, variation de masse pour chaque échantillon à base ZrB₂

	N°	T (K)	m avant (g)	m après (g)	$\Delta m/m$ (%)	t palier (s)	$\Delta m/S t$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{s}$)
Z80S20	12	1800	1,7841	1,7886	0,25	300	6,30
	13	1940	1,8961	1,9012	0,27	315	6,73
	11	2040	2,0205	2,0097	-0,53	310	-13,86
	2	2045	2,0046	1,9952	-0,47	310	-12,07
	15	2130	1,8668	1,8578	-0,48	315	-11,56
	9	2145	2,0155	2,0051	-0,52	310	-13,31
	18	2175	1,8504	1,8424	-0,43	290	-11,12
	19	2270	1,9454	1,9336	-0,61	300	-15,75
	17	2360	1,4895	1,4631	-1,77	300	-36,23
	16	2630	1,5510	1,4987	-3,37	310	-68,73
Z70S30	11	1780	1,4635	1,4681	0,31	315	5,90
	12	1945	1,7207	1,7254	-0,27	310	6,36
	14	2050	1,6586	1,6406	-1,09	305	-24,64
	9	2100	1,5448	1,5232	-1,40	310	-28,83
	13	2200	1,8092	1,7813	-1,54	310	-35,41
	18	2240	1,2517	1,2262	-2,04	305	-35,81
	17	2370	1,7279	1,6854	-2,46	310	-52,53
	16	2620	1,3871	1,3054	-5,89	300	-113,60

La variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de la température sur la plage 1750 à 2600 K est présentée en **Figure 64** pour les nuances H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30. Chaque point représente un échantillon ayant subi un cycle d'oxydation de 300 s à une température donnée. Toutes les nuances étudiées ici semblent avoir un comportement à l'oxydation similaire de 1750 à 2600 K avec quatre comportements distincts en termes de variation de masse sur la gamme de température. Ces quatre segments de variation de masse et les mécanismes d'oxydation associés seront détaillés par la suite.

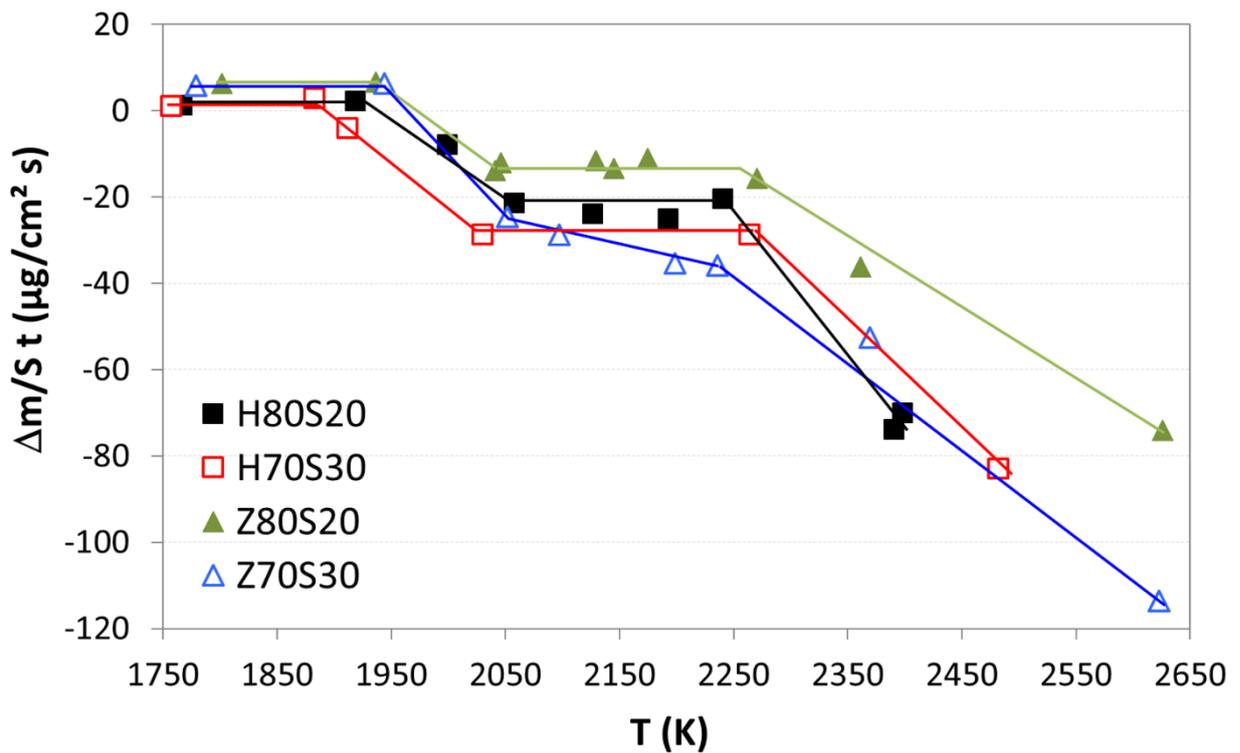


Figure 64. Variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de la température des différents composites après les essais d'oxydation sur la gamme 1750 à 2600 K

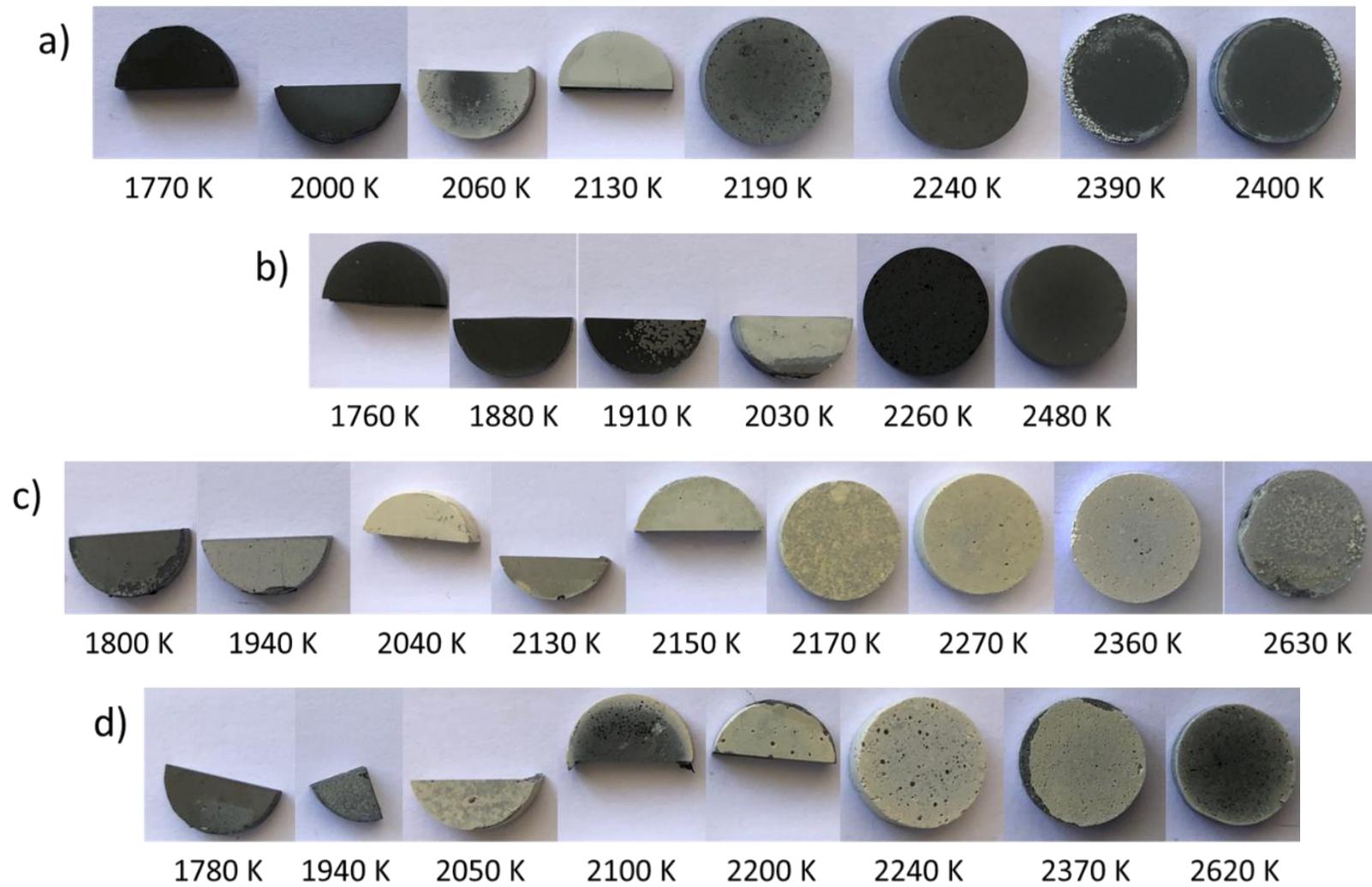


Figure 65. Photos des échantillons après oxydation : a) H80S20, b) H70S30, c) Z80S20 et d) Z70S30

Les vues macroscopiques des nuances H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30 après oxydation sont présentées en **Figure 65**. Une couche d'oxyde est formée en surface et aux températures les plus élevées, les échantillons semblent présenter des porosités visibles à l'œil nu au-delà de 2100 K. Bien que les surfaces des échantillons commencent à être sévèrement abimées aux températures maximales, les échantillons sont dans un état correct après 300 s sous une atmosphère très réactive sur toute la plage de température.

Des analyses par DRX, des images MEB ainsi que de la spectroscopie Raman ont été réalisées sur les échantillons après oxydation afin d'appréhender les mécanismes d'oxydation.

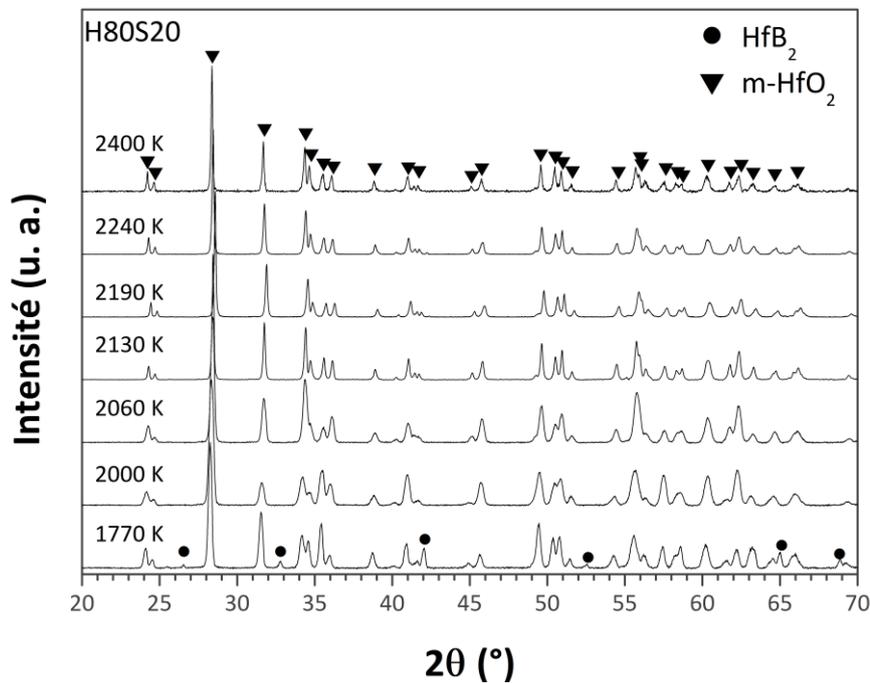


Figure 66. Diffractogrammes X des échantillons H80S20 après oxydation de 1770 à 2400 K

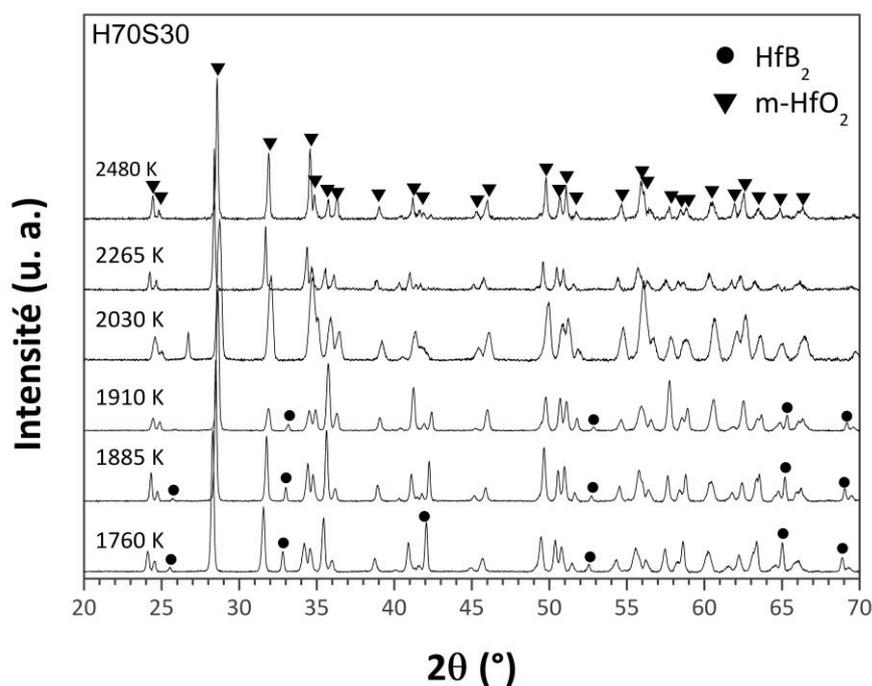


Figure 67. Diffractogrammes X des échantillons H70S30 après oxydation de 1760 à 2480 K

Les **Figure 66** et **Figure 67** présentent les diffractogrammes X des nuances H80S20 et H70S30 respectivement sur toute la gamme de température étudiée. A toutes les températures, de 1770 à 2400 K pour H80S20 et de 1760 à 2480 K pour H70S30, la phase majoritaire identifiée est l'hafnie monoclinique (m-HfO₂, ICDD 074-1506). A plus basse température, à 1770 K pour H80S20 et à 1760 K et à 1910 K pour H70S30, des pics caractéristiques du diborure d'hafnium (HfB₂ ICDD 038-1398) sont également visibles. Cette observation résulte de la finesse de la couche d'oxyde à ces températures permettant aux rayons X d'atteindre le diborure sous la couche d'oxyde.

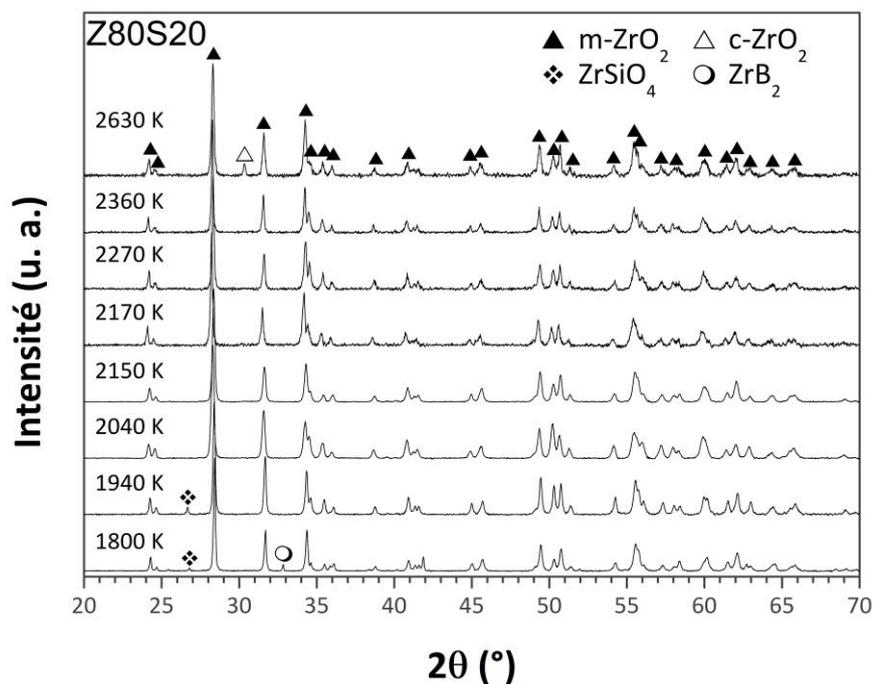


Figure 68. Diffractogrammes X des échantillons Z80S20 après oxydation de 1800 à 2630 K

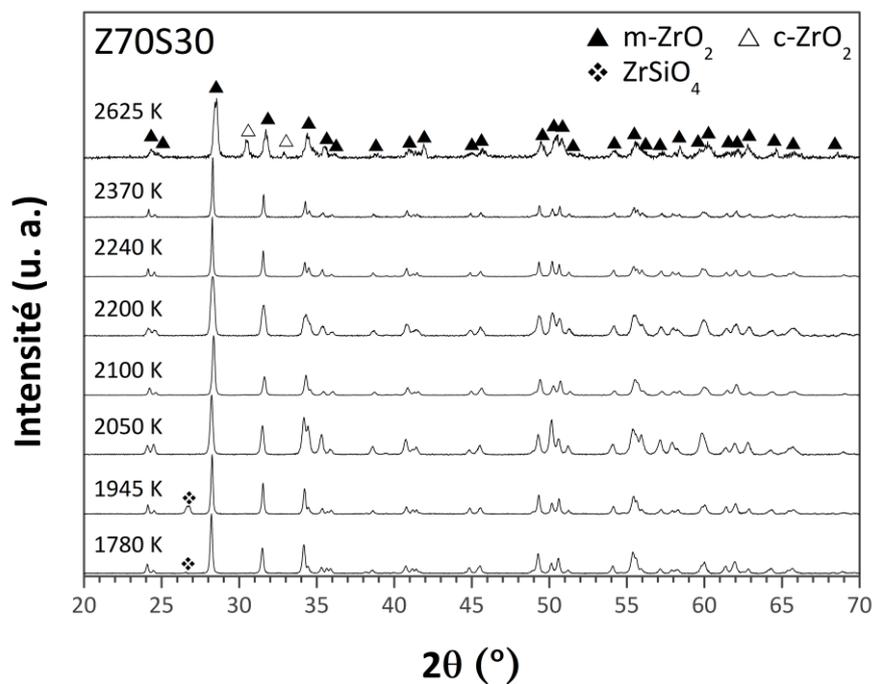


Figure 69. Diffractogrammes X des échantillons Z70S30 après oxydation de 1780 à 2625 K

L'identification de phases par DRX (**Figure 68** et **Figure 69**) montre, pour les nuances Z80S20 et Z70S30 jusqu'à 1940 K environ, que la phase majoritaire après oxydation est la zircone monoclinique (m-ZrO₂, ICDD 083-0943) mais du zircon (ZrSiO₄, ICDD 012-0251) est également détecté en faible proportion. Ensuite, de 2040 à 2360 K, pour les deux nuances, seule la phase monoclinique m-ZrO₂ est détectée. Enfin à la température maximale (autour de 2630 K), la phase m-ZrO₂ est majoritairement présente ainsi qu'une faible quantité de la phase cubique c-ZrO₂ (ICCD 072-2742). Des lacunes d'oxygène ont pu se créer durant le processus d'oxydation sous plasma d'air, entraînant la stabilisation d'une petite proportion de zircone cubique [88–90].

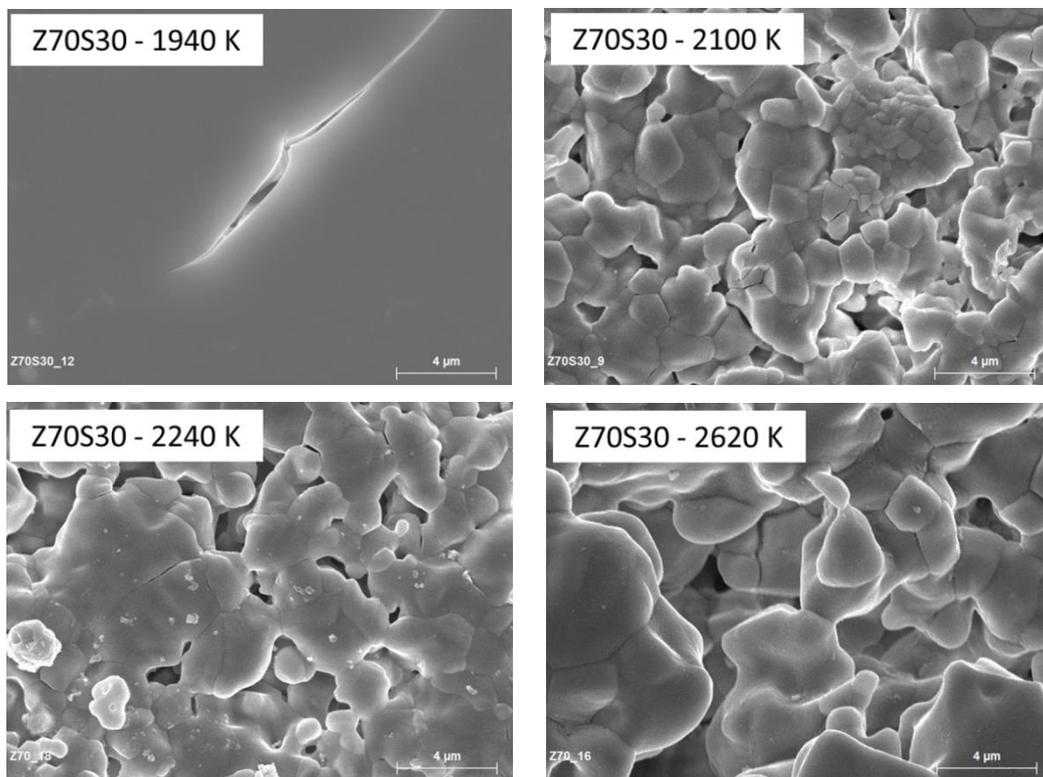


Figure 70. Images MEB des surfaces pour quatre échantillons de Z70S30 oxydés entre 1940 et 2620 K

Des micrographies MEB ont été réalisées sur les surfaces et sur les sections transverses de tous les échantillons oxydés afin d'observer l'évolution des microstructures et des épaisseurs oxydées en fonction de la température. Les surfaces de quatre échantillons de Z70S30 oxydés entre 1940 à 2620 K sont présentées en **Figure 70** et les sections correspondantes sont présentées en **Figure 71**. En surface, à 1940 K, une phase vitreuse recouvre l'échantillon. Dès 2100 K, seuls des cristaux de zircone restent visibles avec de nombreuses porosités en

surface. La taille des cristaux a augmenté avec la température. Sur les échantillons oxydés à 2100 K et 2240 K, des grains de petite taille se mêlent avec des grains de taille plus importante ce qui atteste qu'un phénomène de coalescence des grains est à l'œuvre. À 2620 K, seuls de gros grains sont visibles.

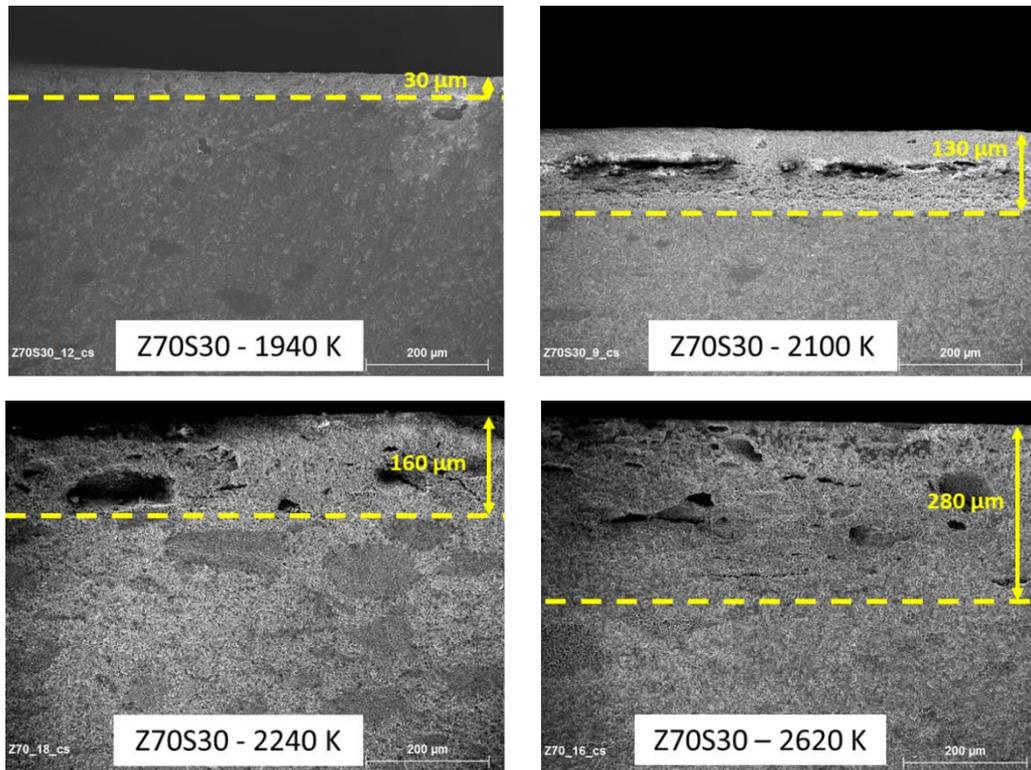


Figure 71. Images MEB des sections pour quatre échantillons de Z70S30 oxydés entre 1940 et 2620 K

Sur la **Figure 71**, à 1940 K (environ 30 µm), l'épaisseur oxydée est très faible du fait de la présence de la phase vitreuse en surface. A partir de 2100 K, les épaisseurs oxydées commencent à être significatives. Elles augmentent avec la température en passant de 2100 à 2620 K et semblent de plus en plus dégradées notamment avec l'apparition de grosses porosités dans la couche oxydée.

Des mécanismes d'oxydation sont proposés dans la section suivante pour expliquer les différentes observations précédemment détaillées.

III. Mécanismes d'oxydation proposés

Le profil de variation de masse en fonction de la température est découpé en quatre segments observés expérimentalement dans la **Figure 64**. Ces quatre segments sont désignés par :

- Le segment A, de 1750 à 1950 K, défini par le faible gain de masse observé,
- Le segment B, de 1950 à 2050 K, correspondant à la première perte de masse significative,
- Le segment C, de 2050 à 2250 K, caractérisé par la présence d'un plateau de perte de masse constante,
- Le segment D, de 2250 K jusqu'à la température maximale atteinte pour chaque nuance, correspond à une deuxième perte de masse très importante.

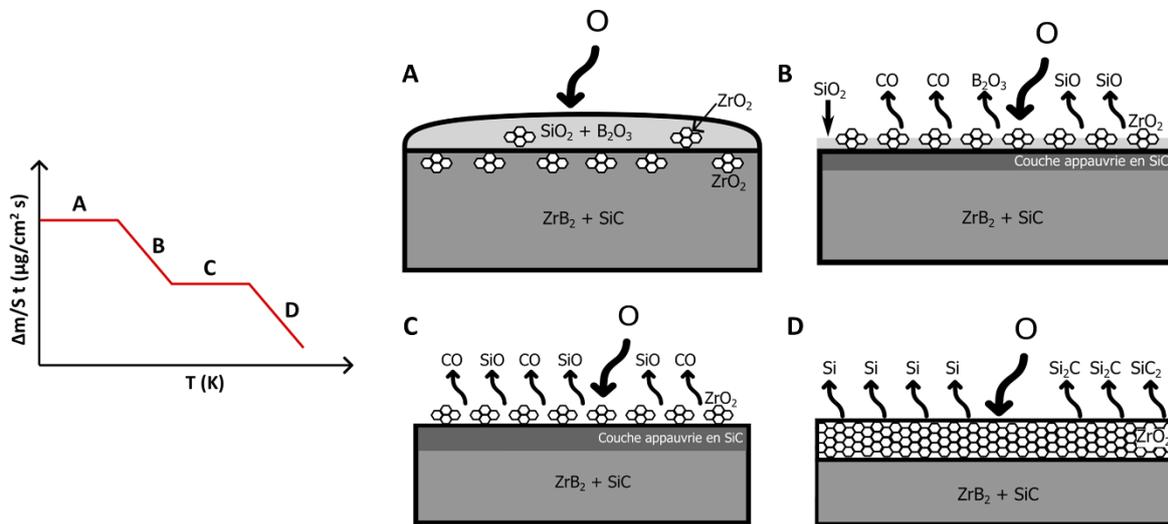


Figure 72. Profil de variation de masse schématique en fonction de la température et mécanismes d'oxydation proposés (Segments A à D) pour les systèmes (Hf/Zr)B₂-SiC de 1750 à 2600 K

Une proposition des mécanismes d'oxydation est donnée dans la suite de cette section et s'appuie sur la **Figure 72** qui présente le profil schématique de la variation de masse en fonction de la température ainsi que les réactions d'oxydation impliquées pour les quatre segments.

III. 1. Segment A – De 1750 K à 1950 K

Les composites oxydés du segment A, de 1750 à 1950 K, présentent un faible gain de masse sur cette plage de température. Il est légèrement plus élevé pour les deux nuances à base de ZrB_2 que pour celles à base de HfB_2 .

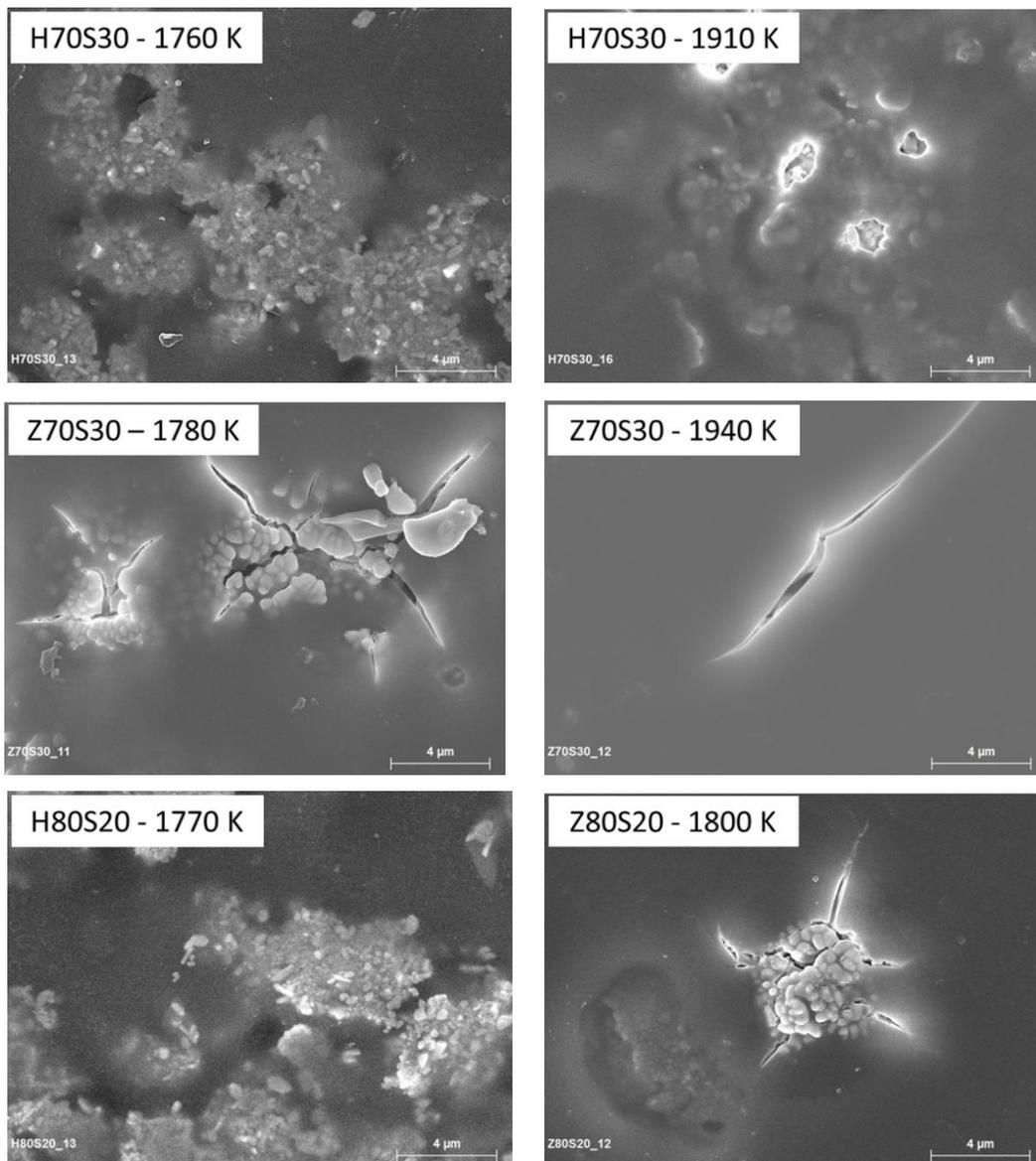
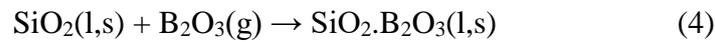
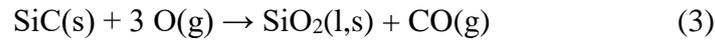
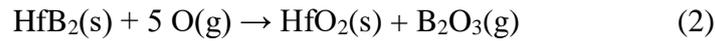
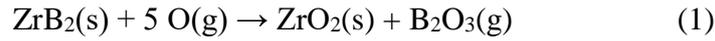


Figure 73. Images MEB des surfaces pour les échantillons oxydés du segment A

Les images MEB de toutes les nuances entre 1750 et 1950 K, en **Figure 73**, montrent une phase vitreuse recouvrant des groupes de cristaux isolés de ZrO₂ ou de HfO₂. Quelques porosités sont visibles pour les températures autour de 1900 K pour les nuances H70S30 et Z70S30. La présence d'hafnie ou de zircone monoclinique en surface est confirmée par les analyses par DRX précédemment détaillées. De plus, des fissures sont visibles en surface dues à un refroidissement rapide en fin d'essai et elles sont typiques d'un verre borosilicaté. Quatre équations peuvent décrire les phénomènes d'oxydation de ce segment qui conduisent au faible gain de masse observé. Tout d'abord, les diborures d'hafnium ou de zirconium s'oxydent respectivement en hafnie ou en zircone, et cette oxydation est accompagnée d'un

dégagement de B₂O₃ gazeux (Eq. 1 et 2). Parallèlement, à ces températures, l'oxydation passive du SiC en silice intervient entraînant le dégagement de CO(g) (Eq. 3). La silice ainsi formée peut interagir avec une faible quantité de B₂O₃(g) formant ainsi un verre borosilicaté en surface (Eq. 4). Même s'il y a une vaporisation de certains produits (CO et B₂O₃), la formation d'oxydes plus lourds conduit globalement à un léger gain de masse.



III. 2. Segment B – De 1950 à 2050 K

À partir de 1950 K, une première perte de masse significative est observée. Deux nouveaux phénomènes d'oxydation sont à l'œuvre sur cette gamme de température. La vaporisation du verre borosilicaté – de la silice d'une part et de l'oxyde de bore dissous d'autre part – intervient en suivant la réaction 5. Parallèlement, une oxydation active du SiC se produit, selon la réaction 6, sous forme de SiO (g) et CO (g) en quantité identique.

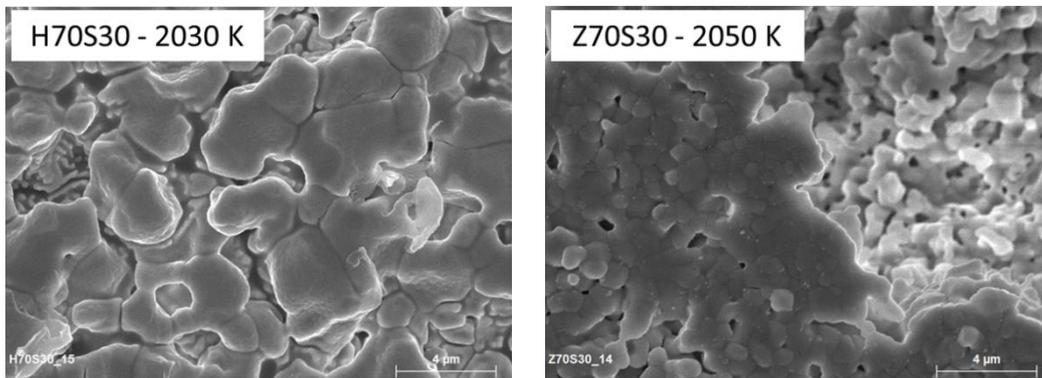
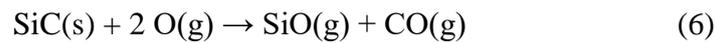
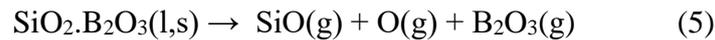


Figure 74. Images MEB de surface pour les échantillons oxydés H70S30 et Z70S30 sur le segment B

La vaporisation partielle de la silice et/ou l'oxydation active du SiC sont clairement identifiables sur la **Figure 74** avec l'apparition de porosités sur les surfaces de H70S30 à 2030 K et de Z70S30 à 2050 K. En effet, sur ces surfaces, les cristaux d'oxyde d'hafnium (ou de zirconium) sont présents sur la couche d'extrême surface avec une phase vitreuse visible entre les grains.

III. 3. Segment C – De 2050 à 2250 K

De 2050 à 2250 K, la perte de masse mesurée est constante pour la plupart des échantillons. Un plateau de perte de masse apparaît donc sur cette gamme de température quelle que soit la quantité de SiC ou le type de diborure (hafnium ou zirconium). La perte de masse est plus importante pour les échantillons contenant 30 vol.% de SiC (H70S30 et Z70S30) sur cet intervalle, ce qui suggère que le carbure de silicium pourrait être responsable de ce comportement singulier.

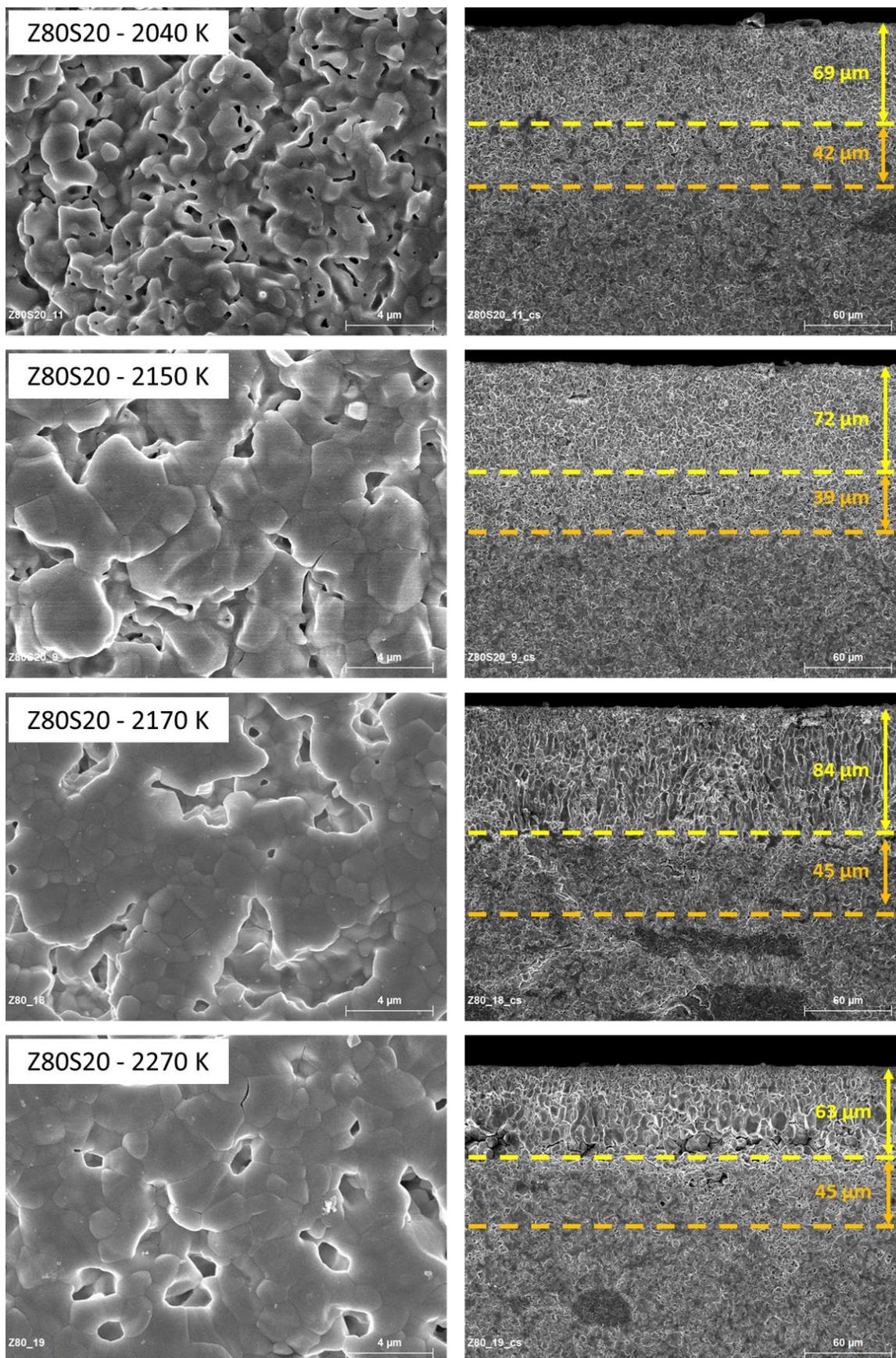


Figure 75. Images MEB des surfaces et des sections correspondantes de quatre échantillons de Z80S20 oxydés entre 2040 et 2270 K (Plateau C)

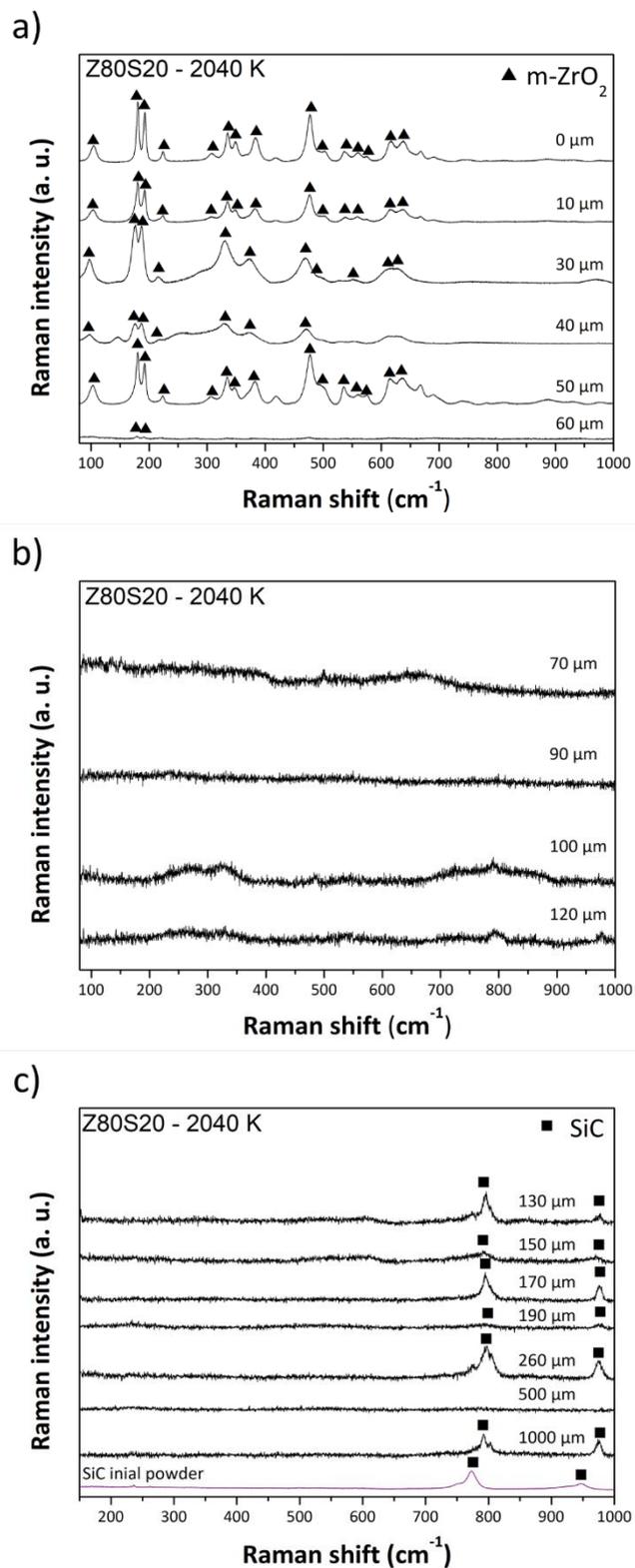


Figure 76. Spectres Raman pour un échantillon Z80S20 oxydé à 2040 K obtenus le long de la section de 0 (surface) à 1000 μm dans l'échantillon (Plateau C)

Pour illustrer les mécanismes d'oxydation impliqués au niveau du plateau C, le composite Z80S20 a été utilisé comme exemple. La **Figure 75** présente les images MEB des surfaces pour quatre échantillons de la nuance Z80S20 oxydés de 2040 à 2270 K correspondant à quatre températures du plateau C. Le dernier échantillon, oxydé à 2270 K, est à la limite avec le segment D. Sur ce plateau C, des microstructures similaires sont observées pour tous les échantillons du début à la fin du plateau : une surface poreuse avec des cristaux de ZrO₂. Les diffractogrammes X montrent que l'unique phase présente en surface est m-ZrO₂. Une croissance des grains de ZrO₂ est observée avec l'augmentation de la température jusqu'à 2270 K.

Des images MEB des sections transverses des échantillons ont été réalisées pour appréhender les mécanismes d'oxydation mis en jeu sur cette plage de température. La **Figure 75** montre les sections des échantillons oxydés à quatre températures sur le plateau C pour le Z80S20.

La totalité de la zone oxydée peut être décomposée en deux couches d'aspect et de composition différentes. Des analyses par spectroscopie Raman ont été conduites afin d'identifier la nature de ces couches. Des spectres Raman ont été enregistrés le long d'un axe vertical, à différentes profondeurs sur la section de l'échantillon Z80S20 oxydé à 2040 K. Ils sont présentés en **Figure 76**. La couche supérieure, de 0 (surface) à 60 μm , est composée de m-ZrO₂ (**Figure 76 a**). En effet, la phase m-ZrO₂ présente 18 pics caractéristiques des modes de vibration actifs en Raman, mais seuls 15 ont été observés expérimentalement [91,92]. A 102, 179, 190, 334, 347, 381, 476, 536 et 615 cm^{-1} , ce sont les pics du mode de vibration Ag qui sont visibles. A 223, 306, 501, 558, 576 et 637 cm^{-1} , des pics du mode de vibration Bg sont observés. De 70 à 120 μm , aucun signal n'est détecté car le ZrB₂ est inactif en Raman. Cette couche est donc composée uniquement de ZrB₂ et est totalement appauvrie en SiC sinon le signal de ce dernier serait visible (**Figure 76 b**). De 130 à 1000 μm , le signal attestant de la présence du SiC est visible. A partir de 130 μm l'échantillon est donc intact et n'a pas été atteint par l'oxydation (**Figure 76 c**) [93]. En effet, sur tous les spectres Raman de 130 à 1000 μm , deux pics dans la poudre de SiC initiale sont indexés. En résumé, de 2040 à 2150 K, la couche supérieure jusqu'à 60 μm est composée de ZrO₂. Puis, à partir de 70 μm , la seconde couche est appauvrie en SiC jusqu'à 130 μm pour enfin retrouver le composite intact. Les deux couches successives ont quasiment la même épaisseur sur les quatre échantillons, comme vu sur la **Figure 75**.

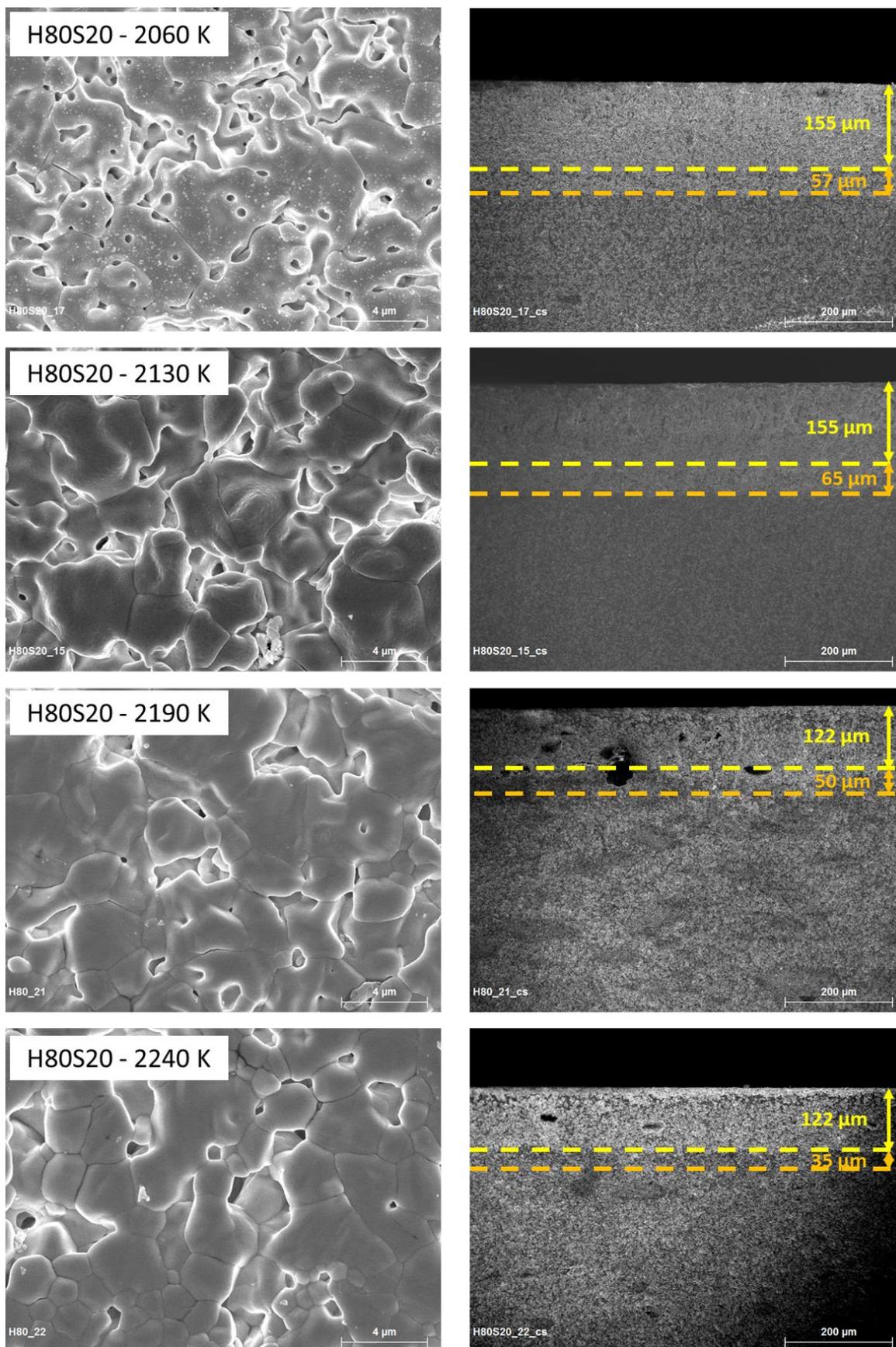


Figure 77. Images MEB des surfaces et des sections correspondantes de quatre échantillons de H80S20 oxydés entre 2060 et 2240 K (Plateau C)

La **Figure 77** présente les surfaces et les sections des échantillons H80S20 présents sur le plateau C. Des observations similaires à celles faites sur Z80S20 peuvent s'appliquer ici. En effet, concernant les surfaces sur ce plateau C, les grains d'hafnie grossissent avec l'augmentation de la température. Les épaisseurs oxydées sont globalement similaires avec des épaisseurs aux alentours de 200 μm à 2060 et 2130 K et de 160 μm jusqu'à 2250 K. Les épaisseurs oxydées semblent diminuer à la fin du plateau C, ceci étant certainement dû au fait que les cristaux d'hafnie sont plus gros à plus haute température. Les épaisseurs oxydées pour les échantillons de H80S20 sur le plateau C sont deux fois plus importantes que celles des Z80S20. Il semble donc que les composites à bases ZrB₂ aient une meilleure résistance à l'oxydation sur la base des épaisseurs oxydées. Des résultats de spectroscopie Raman similaires ont été obtenus pour les sections des échantillons de H80S20 sur ce plateau C, avec la présence de deux couches, la première composée de HfO₂ et la seconde composée uniquement de HfB₂ et totalement appauvrie en SiC. En effet, la **Figure 78** présente les spectres Raman obtenus le long de la section pour un échantillon H80S20 oxydé à 2130 K. Il apparaît que jusqu'à 60 μm , le spectre caractéristique de l'hafnie a été identifié. Les 15 pics des modes de vibration actif de la phase m-HfO₂ étant : 112, 135, 150, 167, 243, 257, 322, 335, 381, 397, 498, 522, 550, 581, 642, 674 et 776 cm^{-1} [92]. Ensuite, jusqu'à 250 μm , aucun signal n'est détecté ce qui correspond à la zone appauvrie en SiC. Enfin, à partir de 300 μm , les pics du SiC sont visibles attestant de la zone intacte du matériau. Des résultats similaires à ceux décrits précédemment ont été obtenus pour les composites H70S30 et Z70S30.

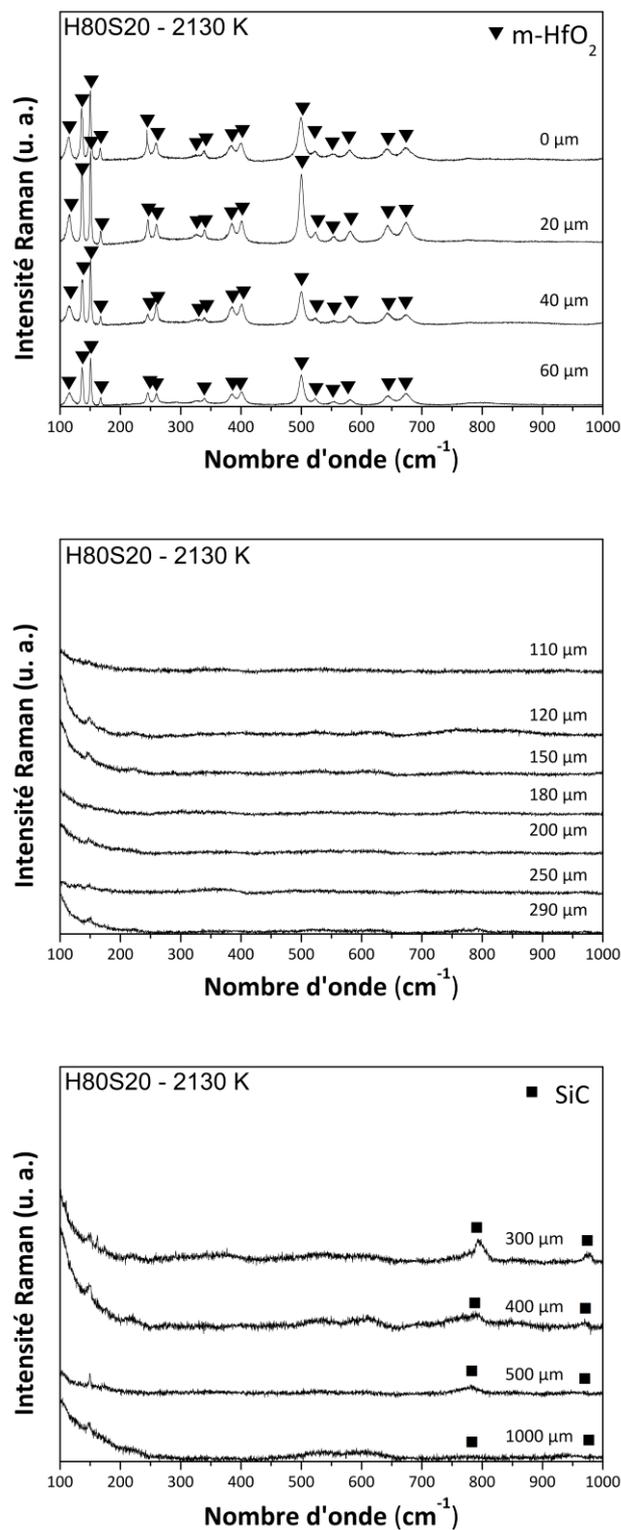


Figure 78. Spectres Raman pour un échantillon H80S20 oxydé à 2130 K obtenus le long de la section de 0 (surface) à 1000 μm dans l'échantillon (Plateau C)

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés avec le logiciel HSC Chemistry© sur l'oxydation du SiC seul. Le module Gem, basé sur la minimisation de l'énergie de Gibbs, a été utilisé pour la simulation. Du SiC est introduit en excès par rapport à la quantité d'oxygène afin qu'il ne soit pas consommé en totalité pour correspondre aux observations expérimentales. La **Figure 79** présente les constituants de la phase gazeuse formée lors de l'oxydation du SiC par de l'oxygène atomique à 1000 Pa. De 1600 à 2250 K, la réaction prédominante est la formation de SiO(g) et de CO(g) (Eq. 6). Au-delà de 2250 K, la réaction 7 devient prédominante et une plus grande quantité de SiC est consommée par rapport à l'oxygène introduit due à la formation d'espèces gazeuses qui consomment plus de SiC, la principale étant Si(g) suivie en plus faible proportion par Si₂C(g) et SiC₂(g) (Eq. 7). En effet, une mole de SiC est consommée pour deux moles d'oxygène atomique dans la réaction 6 contre quatre moles de SiC consommées pour une mole d'oxygène dans la réaction 7.

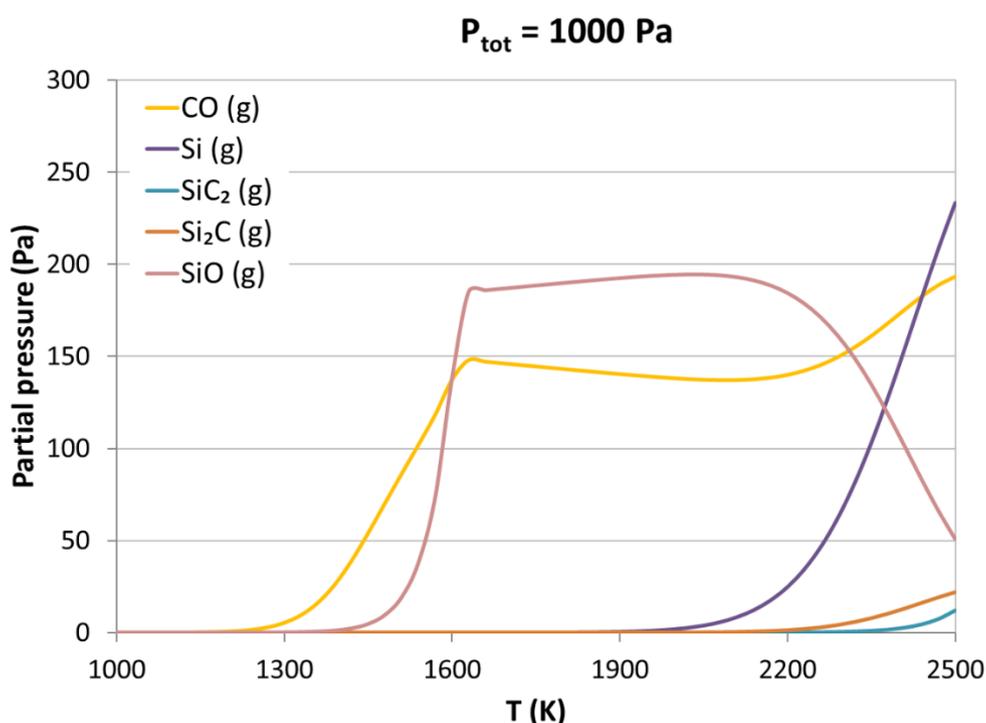
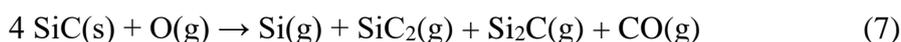


Figure 79. Constituants de la phase gazeuse issus des calculs thermodynamiques, formés lors de l'oxydation du SiC par de l'oxygène atomique à 1000 Pa de pression totale sur la plage de température 1000 à 2500 K

Le composite Z70S30 est le seul à ne pas présenter pas de plateau franc sur le segment C contrairement aux autres composites. Une explication possible à cette observation serait l'association des deux phénomènes suivants :

- Premièrement, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone est plus élevé que dans l'hafnie selon Smith et al., ce qui favoriserait donc l'oxydation pour les matériaux à base ZrB₂ [94],
- Deuxièmement, la plus grande quantité de SiC dans Z70S30 conduit à une plus grande quantité de pores qui pourrait également accélérer la diffusion de l'oxygène à travers ces porosités conduisant également à une oxydation plus importante du matériau.

III. 4. Segment D – De 2250 K à T_{max}

Suite au plateau C, la perte de masse s'intensifie à partir de 2250 K attestant qu'une plus grande quantité du matériau est oxydée. La température maximale atteinte durant les essais d'oxydation diffère selon la composition initiale du matériau. En effet, elle est plus basse pour les matériaux à base HfB₂ que pour ceux à base ZrB₂. Les expériences solaires n'ont pas permis d'atteindre une température supérieure à 2400 K (H80S20) ou à 2480 K (H70S30) pour les composites HfB₂ contrairement à ceux à base ZrB₂ où des températures de l'ordre de 2630 K ont pu être atteintes. Une explication possible pourrait être que l'hafnie formée en surface par oxydation absorberait moins le rayonnement solaire que la zircone.

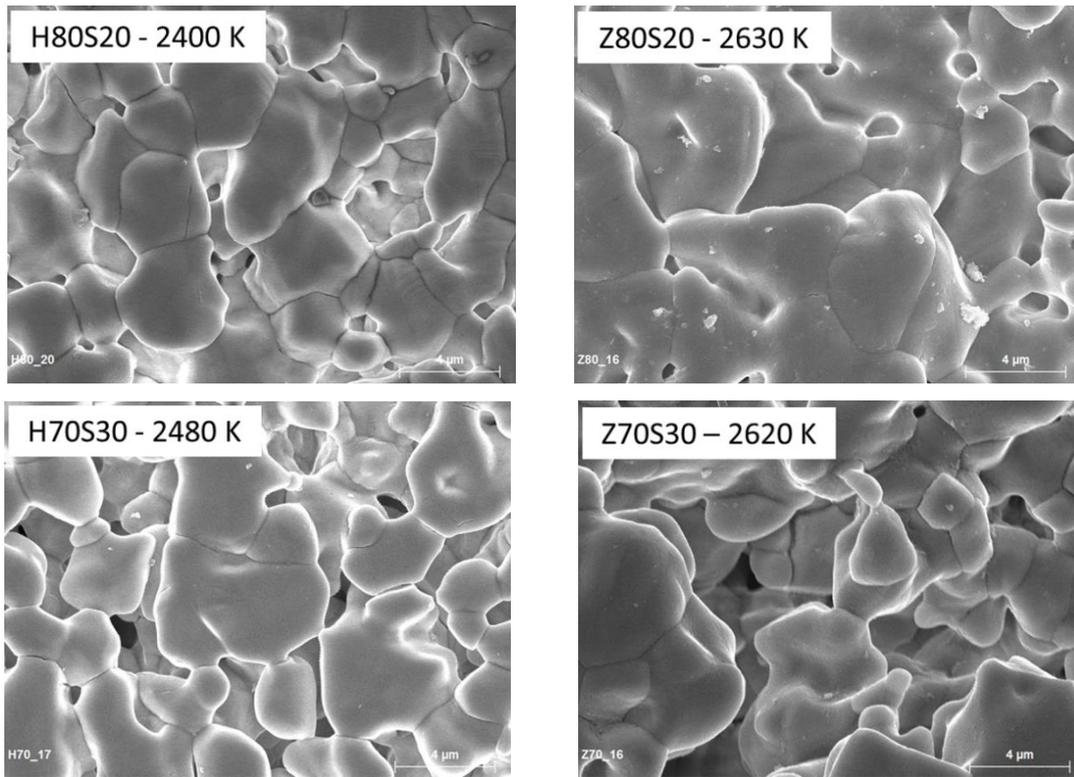


Figure 80. Images MEB des surfaces après oxydation des composites à la température maximale

A la température maximale atteinte, des microstructures de surfaces similaires sont observées pour tous les échantillons : une surface poreuse avec de gros cristaux d'oxyde (**Figure 80**). Les grains d'oxyde sont plus gros que ceux observés sur les échantillons du plateau C en raison de la température plus élevée qui favorise le grossissement des grains. Les diffractogrammes X indiquent une seule phase, pour les composites à base HfB₂, HfO₂ monoclinique. Pour les composites à base ZrB₂, une faible quantité de zircone cubique apparaît en phase secondaire en plus de la zircone monoclinique majoritaire.

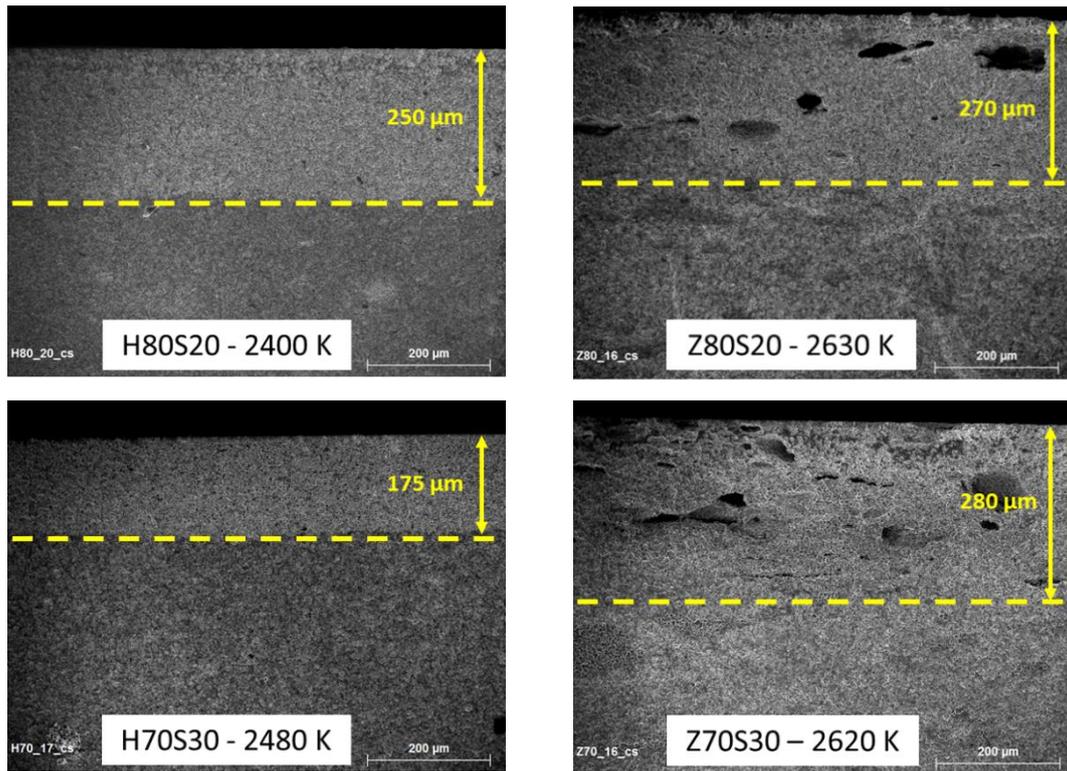


Figure 81. Images MEB des sections après oxydation des composites à la température maximale

La **Figure 81** présente les images MEB des tranches des échantillons H80S20, H70S30, Z80S20 et Z70S30 après oxydation à la température maximale atteinte pour chacun. Au niveau de température le plus élevé, les épaisseurs oxydées sont conséquentes. Les composites à base HfB₂ présentent une couche d'oxyde dense et compacte. Les composites à base ZrB₂ présentent une couche d'oxyde avec de grandes porosités certainement dues à une vaporisation rapide des grains de SiC. Du fait de la rapidité des phénomènes d'oxydation à ces températures, la vaporisation des grains de SiC n'est pas compensée par la croissance des grains de zircone et laissent donc de larges porosités dans la couche oxydée. Le Z70S30 présente la perte de masse la plus élevée de tous les composites et le composite Z80S20 la perte de masse la plus faible. Les pertes de masse des échantillons H80S20 et H70S30 sont également importantes bien que les températures d'oxydation atteintes soient seulement de l'ordre de 2400 K contrairement aux échantillons à base ZrB₂. Il apparaît donc clairement que le SiC ne protège pas efficacement de l'oxydation à très haute température.

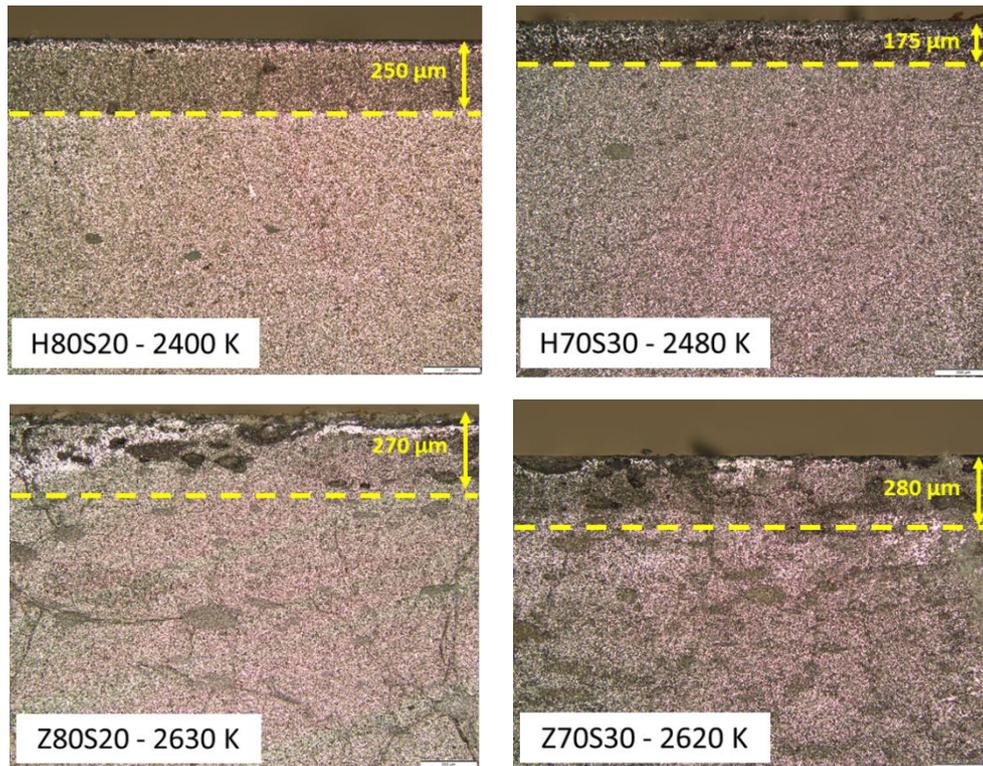


Figure 82. Images obtenues par microscopie optique des sections après oxydation des composites à la température maximale, pour les échantillons présentés en **Figure 81**

Contrairement aux tranches des échantillons du plateau C, une seule couche, composée de ZrO₂ ou de HfO₂, semble être visible sur les tranches des échantillons oxydés aux températures maximales. Afin de vérifier si une couche appauvrie en SiC n'est pas présente sur ces échantillons mais trop épaisse pour être détectée par MEB, des images à faible grossissement ont été réalisées par microscopie optique sur les mêmes tranches présentées en **Figure 81**. La **Figure 82** présente ces images avec un grossissement x 10. Sur chaque échantillon, une seule couche est visible et d'épaisseur identique à celle mesurée sur les images MEB. Il est possible que l'importante épaisseur de la couche d'oxyde formée à ces très hautes températures empêche la diffusion de l'oxygène en profondeur du matériau et il n'y a donc pas de couche appauvrie en SiC à ces niveaux de température.

IV. Conclusion

Les composites à base HfB₂ et ZrB₂ avec 20 ou 30 vol.% de SiC ont des comportements similaires à l'oxydation. Pour conclure, sur la plage de température 1750 à 2600 K, quatre mécanismes d'oxydation ont été identifiés. Le segment A, caractérisé par un léger gain de masse de 1750 à 1950 K, correspond à un début d'oxydation du diborure de zirconium (ou

d'hafnium) en zircon (ou hafnie) ainsi qu'à l'oxydation passive du SiC en silice entraînant la formation d'un verre borosilicaté en surface. Le segment B, défini par la première perte de masse importante, au-delà de 1950 K, a été identifié comme étant le passage à l'oxydation active du SiC et à la vaporisation de la silice formée en surface en SiO(g) et CO(g) (et B₂O₃(g) dûe à la vaporisation du verre borosilicaté). Le segment C, de 2050 à 2250 K, présente un comportement singulier caractérisé par un plateau de perte de masse, suivi d'une perte brutale notée segment D sur le schéma. Ces deux phénomènes – le plateau suivi d'une chute brutale de la masse – traduisent le passage d'une oxydation du SiC en SiO(g) et CO(g) (plateau C) à une oxydation d'une plus grande quantité de SiC en Si(g) et en plus faible proportion de Si₂C(g) et SiC₂(g) (segment D).

Aux températures maximales atteintes, les échantillons à base HfB₂ ont été oxydés à des températures plus faibles que ceux à base ZrB₂. Les expérimentations solaires n'ont pas permis d'aller au-delà de 2400 K pour H80S20 et 2480 K pour H70S30. Cependant, des pertes de masses très importantes ont été observées à ces températures. Concernant les échantillons à base ZrB₂, ils ont été oxydés jusqu'à 2600 K. Le composite Z70S30 a une perte de masse deux fois plus importante que le Z80S20 avec une épaisseur oxydée plus importante également. Le composite Z80S20 a présenté la plus faible perte de masse de toutes les nuances étudiées. Il semble donc avoir un meilleur comportement à l'oxydation. Il apparaît cependant que tous les échantillons ont eu des pertes de masse conséquentes et des épaisseurs oxydées importantes. A très haute température, ces matériaux ont été altérés par l'oxydation et la présence de SiC n'a pas été bénéfique à la résistance à l'oxydation.

Il apparaît donc que les composites contenant du SiC sont très sensibles à l'oxydation au-delà de 2000 K avec des pertes de masse pour tous les échantillons et l'apparition de porosités. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature, présentés dans le chapitre I. L'introduction de SiC dans les diborures pour améliorer la résistance à l'oxydation à très haute température n'est donc pas adaptée pour des applications dans des conditions de rentrée atmosphérique. D'autres types d'ajouts ont été étudiés par la suite en substitution du SiC afin d'améliorer les performances de ces matériaux à haute température. Tout d'abord, TaSi₂ sera utilisé en remplacement du SiC car d'après la littérature, il permet la formation d'un oxyde mixte qui recouvre la surface. Il pourrait donc protéger de l'oxydation en profondeur. Enfin, AlN sera étudié afin de s'affranchir totalement de la présence de silicium dans le matériau. Il apparaît dans la bibliographie que cet ajout a donné de bons résultats en oxydation à haute température mais il était toujours associé au SiC.

Chapitre IV : Étude de l'oxydation des systèmes (Hf/Zr)B₂-20 vol.% TaSi₂

I. Introduction

À la suite du chapitre I, il apparaît que l'introduction de Ta dans des borures comme le HfB₂ ou le ZrB₂ permet d'améliorer la résistance à l'oxydation à haute température de ces matériaux. Cependant, les études ne sont pas formelles sur cette conclusion et aucune étude n'a été faite sous oxygène atomique sur ces composés frittés par SPS sans ajout de SiC. De plus, le choix de la méthode de frittage avec des conditions adaptées a permis de garantir une densité maximale pour s'affranchir de l'impact de la porosité sur l'oxydation.

Ce quatrième chapitre a pour but d'étudier le comportement à l'oxydation les composites (Hf/Zr)B₂-TaSi₂ à haute température dans les mêmes conditions que celles du chapitre précédent. Le choix s'est porté sur les compositions avec 20 vol.% de TaSi₂ car les compositions avec 20 vol.% de SiC ont démontré une meilleure résistance à l'oxydation surtout celle à base de ZrB₂. Les résultats seront comparés à ceux du chapitre précédent pour déterminer si le TaSi₂ est une alternative au SiC pour améliorer la résistance à l'oxydation au-delà de 2000 K.

II. Oxydation des systèmes (Hf/Zr)B₂-20 vol.% TaSi₂ et caractérisation des échantillons après oxydation

Cette première partie est consacrée à l'étude de l'oxydation des composites (Hf/Zr)B₂ contenant 20 vol.% de TaSi₂ ainsi qu'aux caractérisations réalisées sur les échantillons après oxydation. Les conditions d'essai pour chaque échantillon de H80T20 et Z80T20 (température et durée du palier, masses avant et après essai, différence de masse et variation de masse par unité de surface et de temps) sont détaillées dans le **Tableau 9**.

Tableau 9. Numéro d'échantillon, température, masses avant et après essais, durée du palier, différence de masse, variation de masse pour chaque échantillon de H80T20 et de Z80T20

	N°	T (K)	m avant (g)	m après (g)	$\Delta m/m$ (%)	t palier (s)	$\Delta m/S t$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{s}$)
H80T20	1	1940	3,2296	3,2361	0,20	310	9,28
	7	2110	3,4832	3,4930	0,28	335	12,22
	2	2170	3,1363	3,1463	0,32	320	14,94
	8	2230	3,5676	3,5530	-0,41	310	-19,32
	4	2260	2,2379	2,2264	-0,51	415	-16,74
	5	2310	3,8750	3,8440	-0,80	290	-41,77
	9	2310	3,6336	3,6110	-0,62	310	-29,36
	10	2390	3,6236	3,6243	0,02	300	0,96
	3	2450	3,0144	3,0116	-0,09	300	-4,03
	Z80T20	1	1940	2,0434	2,0538	0,51	320
8		2040	2,1296	2,1382	0,40	320	11,58
2		2180	2,1313	2,1400	0,41	300	12,29
4		2360	1,9251	1,9173	-0,41	310	-10,51
11		2420	2,1351	2,1242	-0,51	270	-17,09
9		2500	2,1434	2,1155	-1,30	280	-41,85
7		2610	1,7035	1,6855	-1,06	305	-24,75

La variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de la température sur la plage 1940 à 2610 K est présentée en **Figure 83** pour les nuances H80T20 (densité relative 100 %) et Z80T20 (densité relative 100 %). Chaque point représente un échantillon ayant subi un cycle d'oxydation de 300 s environ à une température donnée. La **Figure 83** reporte aussi les résultats obtenus sur les homologues SiC, H80S20 et Z80S20. Les deux types de composites semblent avoir un comportement à l'oxydation similaire que l'on peut découper en trois zones sur la gamme de température. Ces trois segments de variation de masse et les mécanismes d'oxydation associés sont détaillés par la suite.

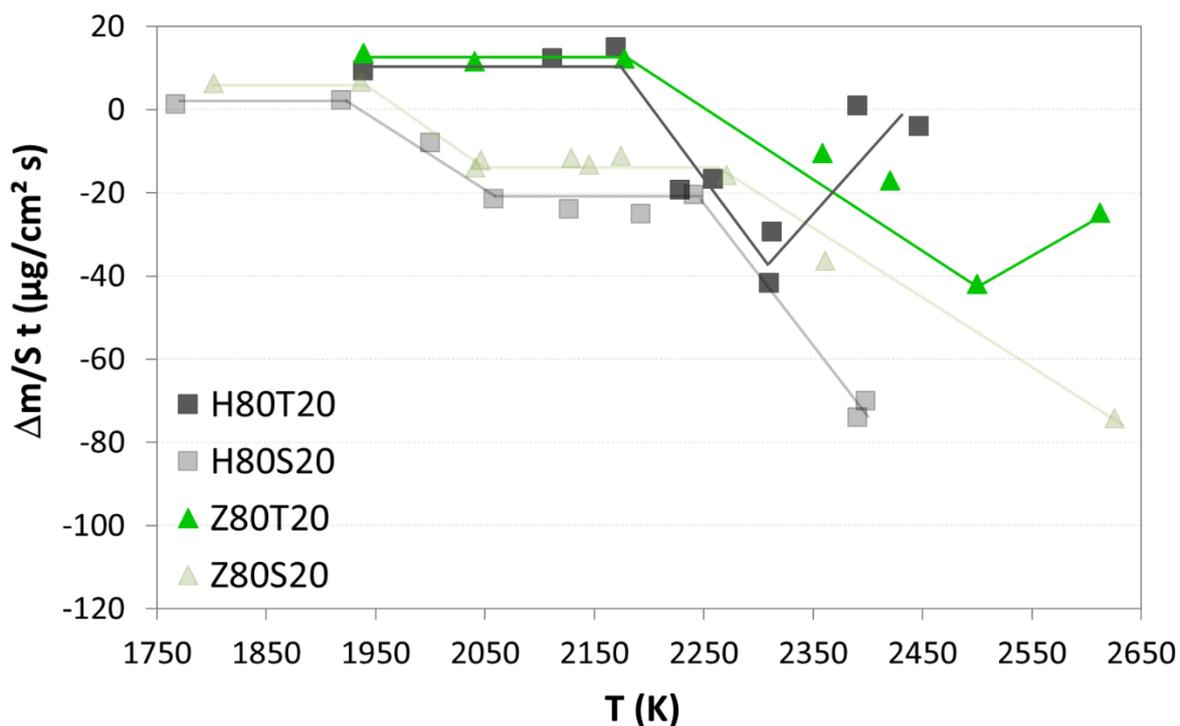


Figure 83. Variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de la température des composites H80T20 et Z80T20 après oxydation sur la gamme 1940 à 2600 K à 1000 Pa air (Plasma)

Les vues macroscopiques des échantillons de H80T20 et Z80T20 après oxydation à toutes les températures de la gamme étudiée sont présentées en **Figure 84**. Jusqu'à 2170 K, les surfaces semblent présenter une fine couche oxydée. A partir de 2390 K pour H80T20 et 2420 K pour Z80T20, les surfaces commencent à être sévèrement impactées par l'oxydation avec la formation d'amas d'oxydes. Les échantillons sont tout de même dans un état correct aux températures maximales : 2450 K pour H80T20 et 2610 K pour Z80T20.

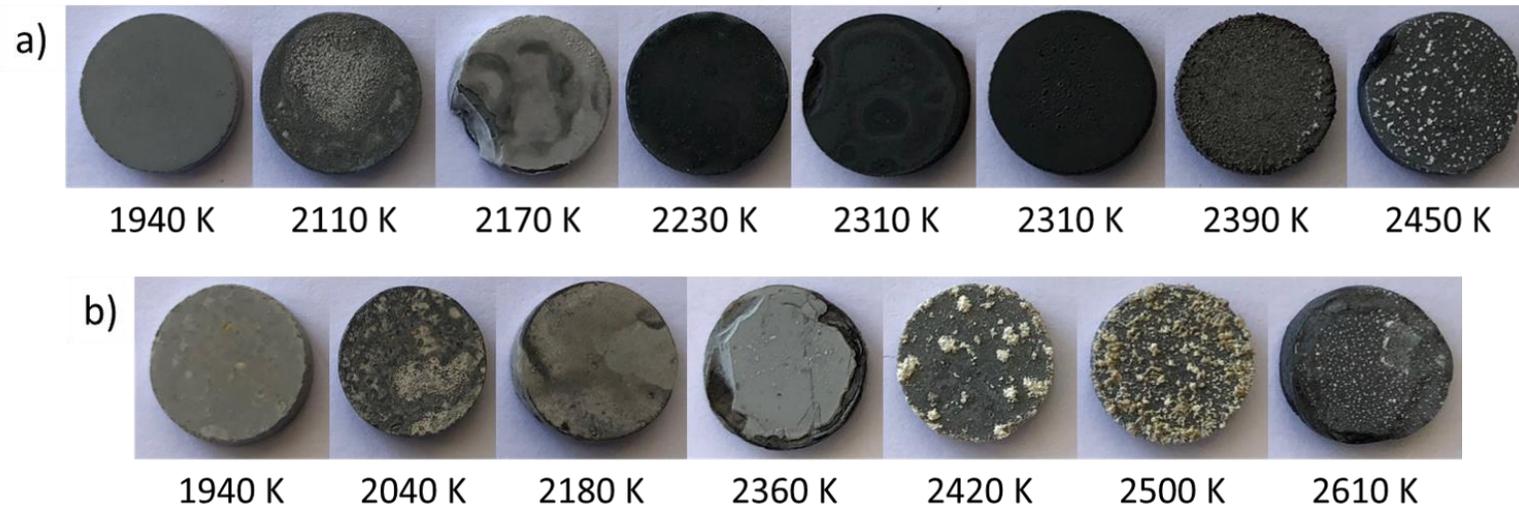


Figure 84. Photos des échantillons après oxydation : a) H80T20, b) Z80T20 sous 1000 Pa air (Plasma)

Les **Figure 85** et **Figure 86** présentent les diffractogrammes X après oxydation des nuances H80T20 de 1940 à 2450 K et Z80T20 de 1940 à 2610 K respectivement. De 1940 à 2180 K, la phase majoritaire identifiée est un oxyde mixte Hf₆Ta₂O₁₇ (ICDD 044-0998) ou Zr₆Ta₂O₁₇ (ICDD 042-0060). De 2260 à 2390 K pour H80T20 et 2360 à 2500 K pour Z80T20, les phases monocliniques, de l'hafnie et de la zircone respectivement, sont identifiées comme étant les phases majoritaires accompagnées des oxydes mixtes respectifs. La proportion de ces derniers diminue avec l'augmentation de la température. Aux températures maximales atteintes, 2450 K pour H80T20 et 2610 K pour Z80T20, la seule phase identifiée est m-HfO₂ ou m-ZrO₂ respectivement.

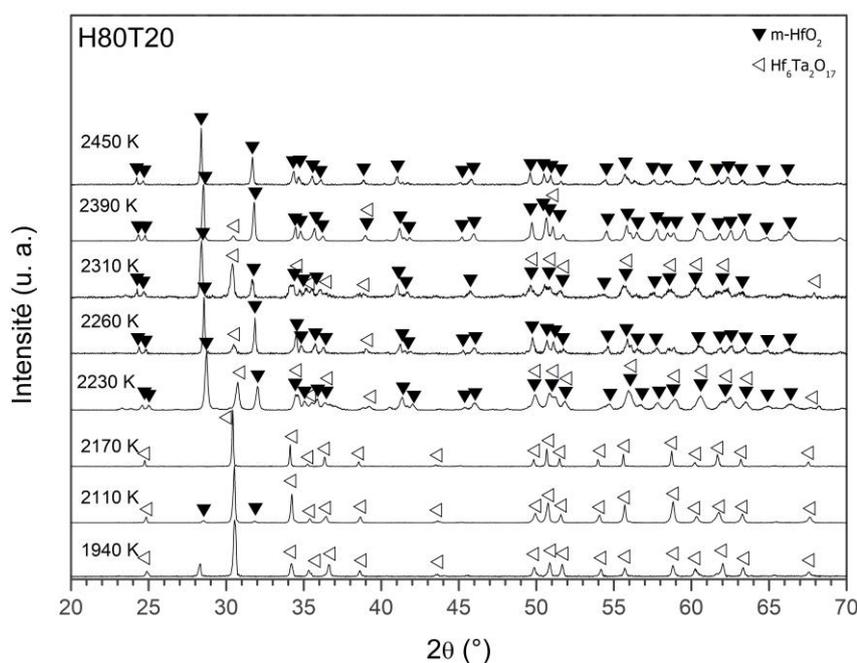


Figure 85. Diffractogrammes X des échantillons de H80T20 après oxydation sur la gamme de température 1940 à 2450 K

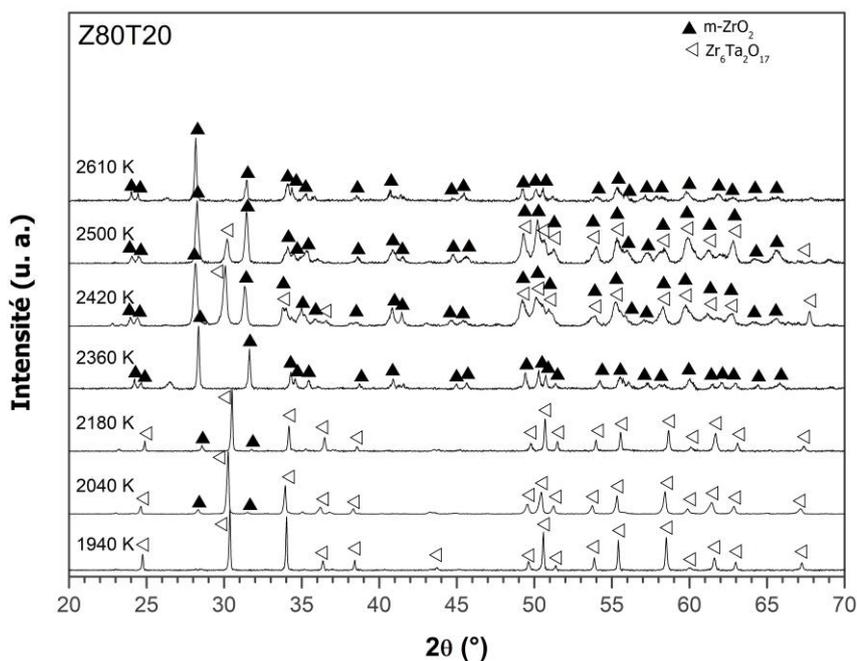


Figure 86. Diffractogrammes X des échantillons de Z80T20 après oxydation sur la gamme de température 1940 à 2610 K

Pour résumer, les phases identifiées par DRX après oxydation en fonction de la température et de la composition initiale sont présentées en **Figure 87**. Les phases identifiées sur les nuances H80T20 et Z80T20 sont sensiblement les mêmes mais les plages de températures diffèrent. Il apparaît que l'oxyde mixte $Zr_6Ta_2O_{17}$ est présent sur une plage plus étendue que $Hf_6Ta_2O_{17}$. Ce dernier n'est plus détecté à 2450 K alors que sa température de fusion de 2523 K n'a pas été dépassée. Quant à la température de fusion de l'oxyde mixte à base de Zr, elle n'est pas connue à ce jour mais étant donné qu'il a été détecté à 2500 K, il est raisonnable de penser qu'elle est supérieure à 2500 K.

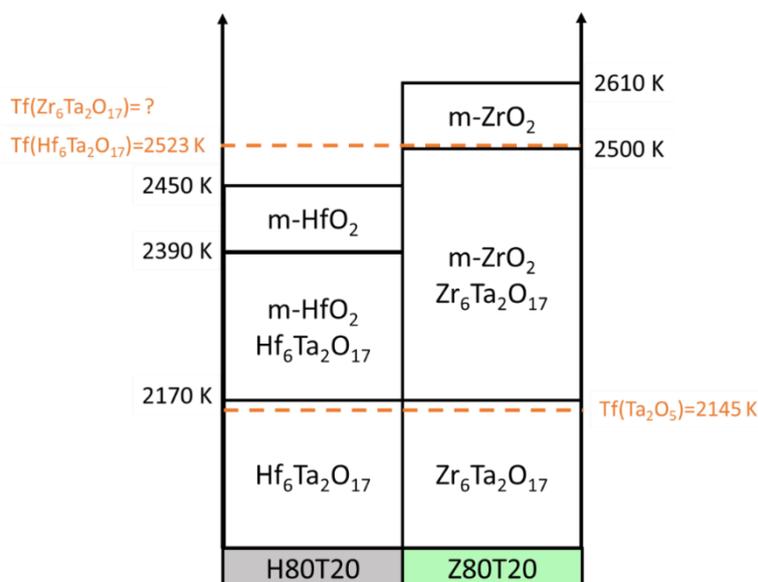


Figure 87. Schéma des phases identifiées par analyse par DRX après oxydation en fonction de la température pour H80T20 et Z80T20 (1000 Pa plasma d'air)

La structure cristalline complexe des oxyde mixte (Hf/Zr)₆Ta₂O₁₇ a été déterminée par DRX par Mc Comarck et Kriven [59]. Les oxydes mixtes à base Hf ou Zr associé au Ta ont la même structure cristalline. Elle est présentée en **Figure 88** et sa structure complexe donne une forme particulière aux cristaux ainsi formés.

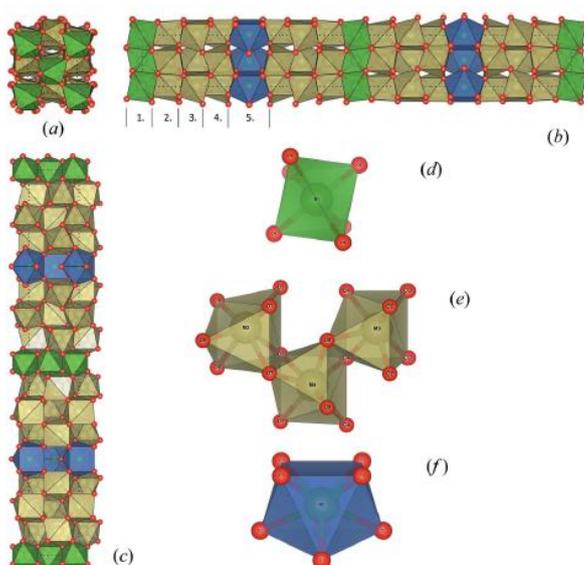


Figure 88. Structure cristalline des composés A₆B₂O₁₇ (A : Hf ou Zr et B : Ta) proposée par Mc Cormarck et Kriven : les atomes rouges étant les anions (O) et les atomes vert et marron correspondent aux cations (Hf ou Zr et Ta) [59]

L'évolution des microstructures de surface après oxydation est présentée en **Figure 89**. La nuance Z80T20 a été prise pour exemple car la plage de température étudiée est plus étendue. De 1940 à 2180 K, des cristaux de forme particulière, semblables à des plaquettes, sont visibles en surface. A 2040 K, une phase liquide recouvre ces cristaux et avec l'augmentation de la température, à 2180 K, ces cristaux en forme de plaquette sont toujours visibles mais les grains paraissent s'agréger. A 2420 K, les cristaux ont une forme différente. D'après les analyses par DRX, la surface est composée de zircone monoclinique et d'oxyde mixte. Ce constat pourrait expliquer la forme des cristaux qui correspondrait à des cristaux d'oxyde mixte mélangés avec des cristaux de zircone monoclinique. A 2500 K, la surface semble être fondue, les grains ne paraissent pas clairement définis et des fissures apparaissent. Enfin, à la température maximale atteinte, 2610 K, les grains de ZrO₂ – de forme caractéristique et identifiés par DRX – sont visibles en surface et collés les uns aux autres formant ainsi une couche d'oxyde relativement dense. Des observations similaires ont été faites sur les échantillons H80T20 avec la même progression dans le changement de microstructure de surface mais les niveaux de températures sont différents. Les images MEB de surface de ces derniers sont présentées dans la suite de ce chapitre. Les observations sont très similaires dans le cas des composites à base HfB₂ mais au-delà de la température de fusion du Ta₂O₅ (2145 K), les phénomènes d'oxydation semblent se produire à des températures plus basses que dans le cas des composites à base ZrB₂.

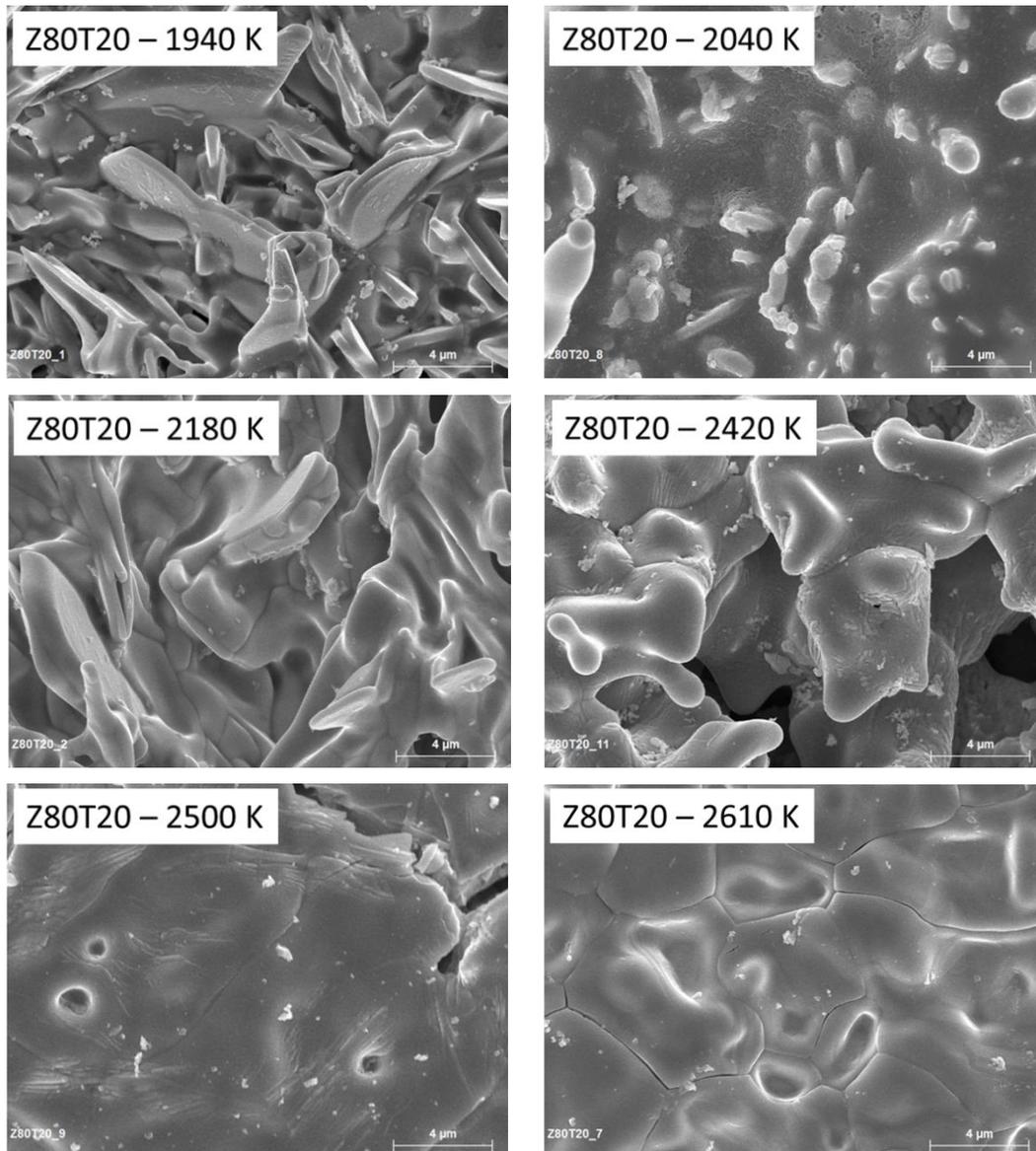


Figure 89. Images MEB des surfaces des échantillons de Z80T20 oxydés entre 1940 et 2610 K

Afin d'identifier la nature de la phase liquide qui s'est formée en surface à 2040 K, des analyses par EDS ont été réalisées. Un pointé sur la phase liquide a permis d'obtenir le spectre présenté en **Figure 90**. Il apparaît que cette phase est principalement composée de Ta et O avec une faible quantité de Zr. Il semble donc que ce soit du Ta₂O₅ fondu avec des cristaux d'oxyde mixte Zr₆Ta₂O₁₇ en dessous.

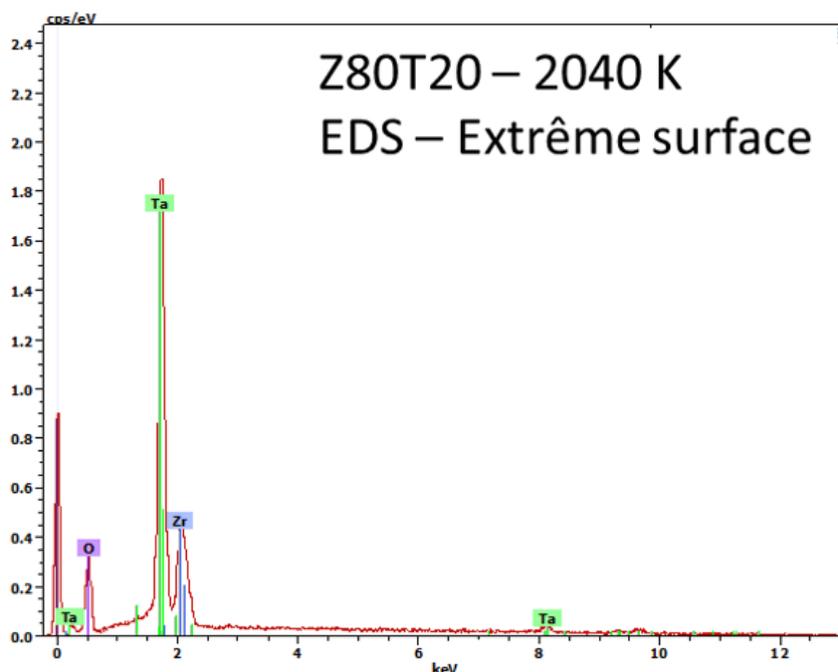


Figure 90. Spectre obtenu par analyse EDS de la phase présente en surface de l'échantillon Z80T20 oxydé à 2040 K

Afin d'identifier les mécanismes d'oxydation responsables des observations précédentes, les interprétations se sont basées sur des diagrammes de phases. La **Figure 91** présente un diagramme de phases ZrO₂-Ta₂O₅ théorique proposé par Bhattacharya *et al.* [95]. Il apparaît qu'aucune donnée thermodynamique n'est disponible pour l'oxyde mixte Zr₆Ta₂O₁₇ et il n'est donc pas présent sur ce diagramme. Cependant, nous l'avons observé expérimentalement sur une plage de température de 1940 à 2500 K. Les oxydes à base Hf et Zr ayant des comportements analogues (HfO₂ et ZrO₂), il est supposé dans cette étude qu'il en est de même pour les oxydes mixtes avec Ta. Les interprétations se baseront donc sur le diagramme expérimental HfO₂-Ta₂O₅ récemment établi par Mc Cormack *et al.* qui rapporte les domaines d'existence de l'oxyde mixte et qui est présenté par la suite [11].

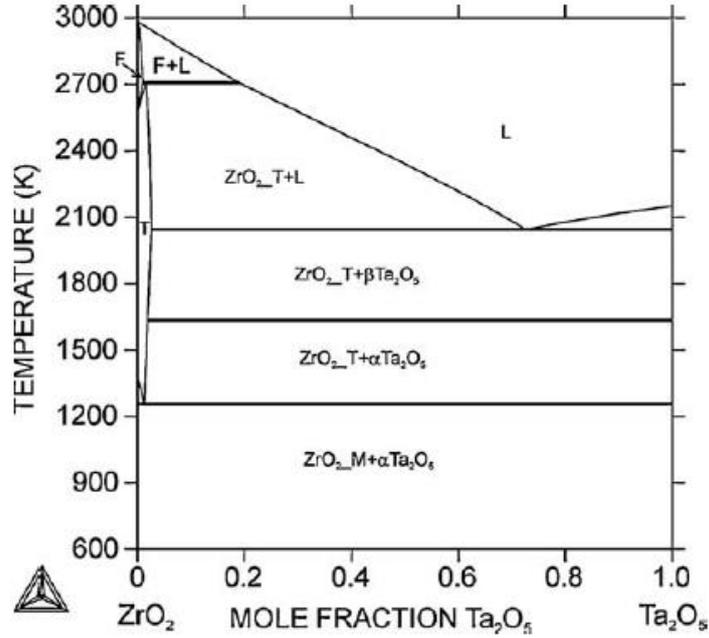


Figure 91. Diagramme de phases théorique ZrO₂-Ta₂O₅ [95]

III. Mécanismes d'oxydation proposés pour les composites (Hf/Zr)B₂-20 vol.% TaSi₂

L'interprétation des mécanismes d'oxydation proposés pour les composites (Hf/Zr)B₂-20 vol.% TaSi₂ repose sur le diagramme de phases HfO₂-Ta₂O₅. Pour identifier dans quelle partie du diagramme de phase se trouvent initialement les composites, il est supposé que les matériaux sont composés de 80 vol.% de diborure (HfB₂ ou ZrB₂) et de 20 vol.% de TaSi₂. Tous les calculs sont faits à partir de ces proportions. Le nombre de moles (Eq. 1) de chaque constituant est calculé pour en déduire la fraction molaire (Eq. 2). Le **Tableau 10** recense les masses volumiques et molaires de chaque constituant nécessaires à la conversion en fractions molaires.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{et} \quad M = \frac{m}{n} \quad \text{donc} \quad n = \frac{\rho \times V}{M} \quad (1)$$

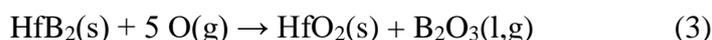
$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad (2)$$

Tableau 10. Masse volumique et masse molaire des composés HfB₂, ZrB₂, TaSi₂

	Masse volumique (g/cm ³)	Masse molaire (g/mol)
HfB ₂	11	200,11
ZrB ₂	6,1	112,85
TaSi ₂	9,16	237,12

III. 1. Calcul des fractions molaires de HfO₂/ZrO₂ et Ta₂O₅ issues de l'oxydation de H80T20 et Z80T20

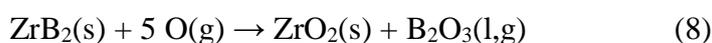
L'oxydation du HfB₂ produit du HfO₂ selon la réaction 3. Chaque mole de diborure produit une mole d'oxyde. Le TaSi₂ s'oxyde selon les réactions 4 ou 5 en fonction de la température. En effet, le silicium contenu dans le TaSi₂ peut s'oxyder soit sous forme de SiO₂(l,s) soit de SiO(g) selon la température. Cependant, étant donné que les températures les plus basses auxquelles les essais d'oxydation ont été faits sont de 1940 K pour H80T20 et pour Z80T20, la majeure partie du silicium s'est déjà vaporisée. Ce dernier ne sera donc pas considéré dans les mécanismes d'oxydation. D'après les deux réactions, il faut deux moles de TaSi₂ pour former une mole de Ta₂O₅. De ces réactions sont déduits les nombres de moles et donc les fractions molaires de HfO₂ et de Ta₂O₅, en considérant les proportions volumiques initiales, soit 0,74 de HfO₂ et donc 0,26 de Ta₂O₅ (Eq. 6 et 7).



$$V_{\text{HfB}_2} = 0,8 \quad \text{et} \quad n_{\text{HfB}_2} = n_{\text{HfO}_2} \quad \text{et} \quad x_{\text{HfO}_2} = 0,74 \quad (6)$$

$$V_{\text{TaSi}_2} = 0,2 \quad \text{et} \quad 2 n_{\text{TaSi}_2} = n_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \quad \text{et} \quad x_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 0,26 \quad (7)$$

Des calculs similaires ont été conduits pour les composites ZrB₂-TaSi₂. L'oxydation du ZrB₂ produit du ZrO₂ selon la réaction 8. La fraction molaire de ZrO₂ est donc de 0,73 (Eq. 9).



$$V_{\text{ZrB}_2} = 0,8 \quad \text{et} \quad n_{\text{ZrB}_2} = n_{\text{ZrO}_2} \quad \text{et} \quad x_{\text{ZrO}_2} = 0,73 \quad (9)$$

Cette fraction molaire a été reportée sur le diagramme de phases HfO₂-Ta₂O₅ présenté en **Figure 92**. Il est important de noter que le diagramme de phase sur lequel se basent les discussions a été établi à pression atmosphérique contrairement à notre étude qui a été faite à 1000 P. Par conséquent les températures peuvent être différentes dans notre étude. Les fractions molaires ZrO₂-Ta₂O₅ étant pratiquement identiques, les domaines du diagramme de phases impliqués dans l'explication des phénomènes d'oxydation le sont aussi. Toutes les explications se baseront sur la fraction molaire de HfO₂ i.e. 0,74. Les températures et les compositions des points invariants sont reportées dans le **Tableau 11**.

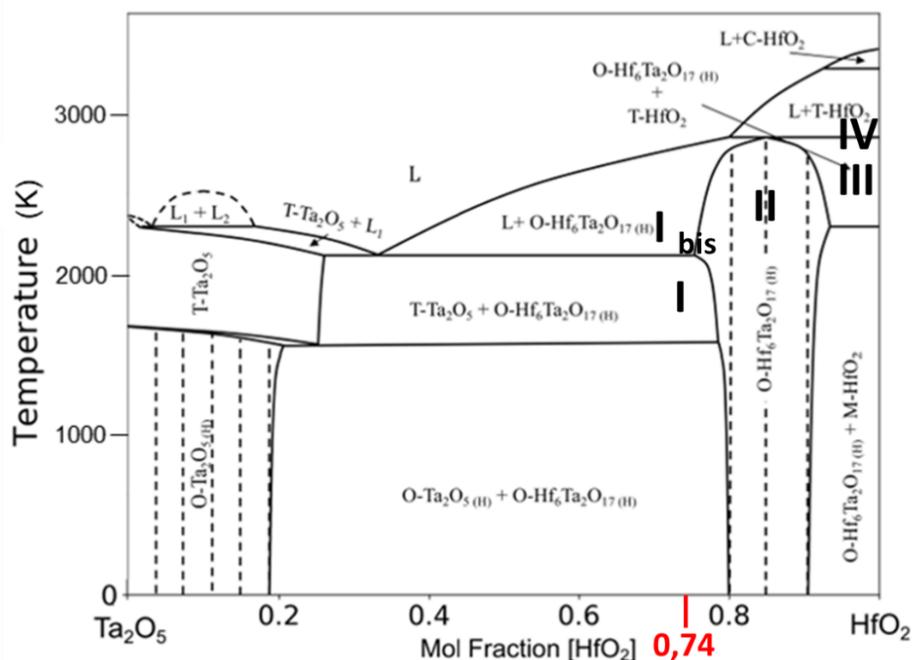


Figure 92. Diagramme de phases HfO₂-Ta₂O₅ avec les différents segments de variation de masse reportés [11]

Tableau 11. Températures des invariants données par Mc Cormarck *et al.* [11]

Point invariant	Composition [HfO ₂] (fraction molaire)	Température (K)
Monotectique	0,00 < [HfO ₂] < 0,05	2097 ± 36
Eutectique	[HfO ₂] ≈ 0,33 ± 0,03	2004 ± 34
Péritectique	[HfO ₂] ≈ 0,84 ± 0,03	2517±37
Eutectoïde	[HfO ₂] ≈ 0,24	~1573

La **Figure 93** détaille les trois segments de variation de masse et les quatre mécanismes d'oxydation associés. Ces mécanismes sont explicités dans les sections suivantes avec les images MEB correspondantes et des analyses par spectroscopie Raman. Les différents mécanismes d'oxydation ont été découpés en quatre segments selon la partie du diagramme de phases dans lequel ils se produisent.

Les quatre segments sont définis comme suit :

- Segment I et I_{bis} : de 1940 à 2110 K une légère prise de masse avec des cristaux en forme de plaquettes en surface sont visibles et une phase liquide est aussi observée en surface (Segment I_{bis}). La température eutectique donnée par Mc Cormack *et al.* pour l'apparition d'un liquide est 2004 K ± 34 [11]. La plus haute température à laquelle le liquide a été observé dans cette étude est 2110 K sur un échantillon H80T20. Le segment I_{bis} est donc défini de 2004 K (température d'apparition de la phase liquide) à 2110 K (température maximale à laquelle la phase liquide a été observée),
- Segment II : de 2110 à 2170 K : ce segment est caractérisé par une légère prise de masse et la disparition de la phase liquide,
- Segment III : de 2170 à T_{III}, ce segment est défini par une perte de masse plus ou moins importante selon la composition initiale ainsi que la coexistence de l'oxyde mixte et des oxydes monocliniques en surface. Les deux températures, 2310 K pour H80T20 et 2500 K pour Z80T20, sont désignées par T_{III} par la suite étant donné que les mêmes réactions y sont associées mais la température à laquelle elles se produisent diffèrent selon la composition,
- Segment IV : de T_{III} à T_{max}, ce segment correspond à une reprise de masse et à la disparition complète de l'oxyde mixte en surface laissant place à de l'hafnie ou de la zircone.

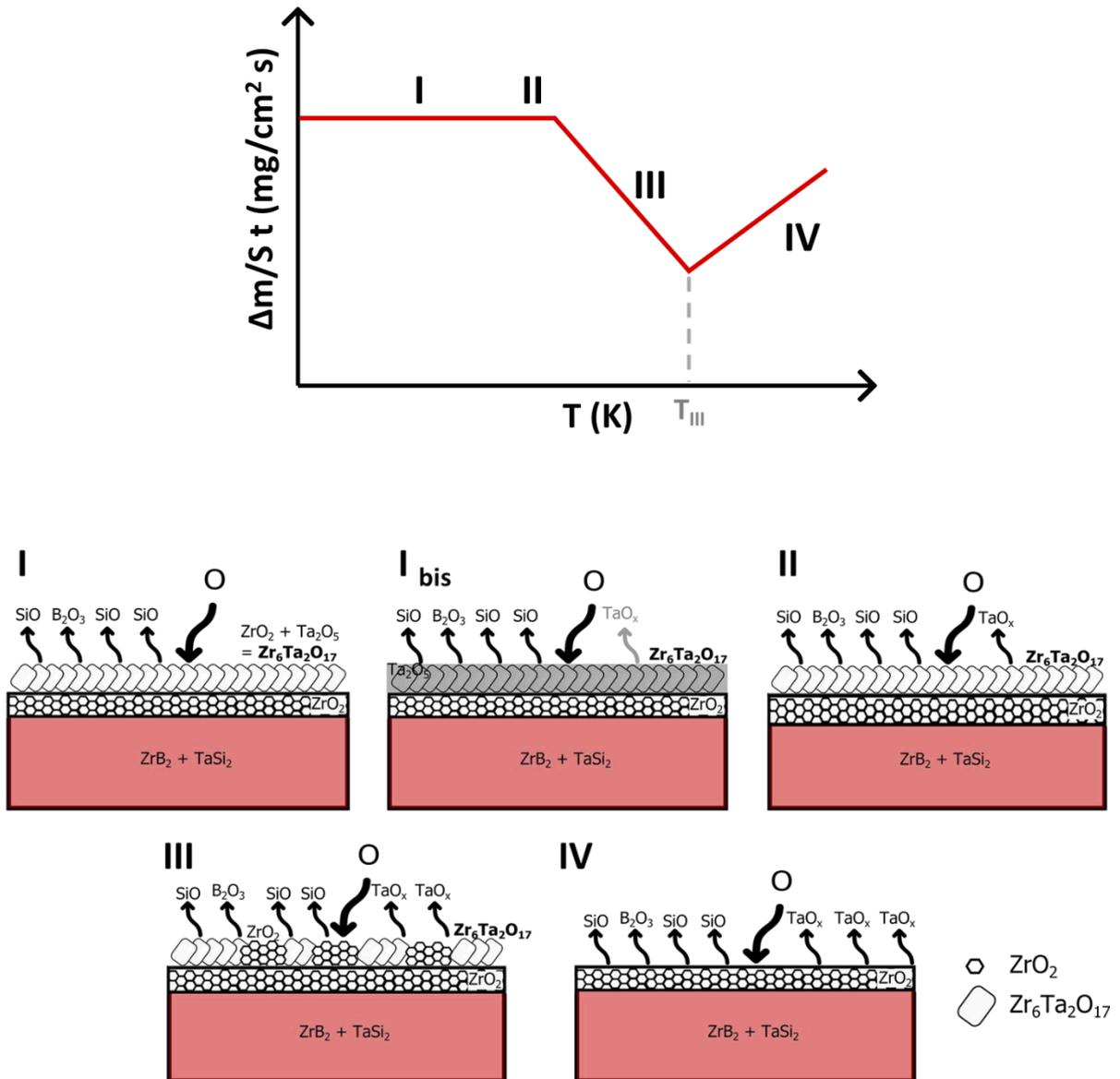


Figure 93. Schéma des différents segments de variation de masse et des mécanismes d'oxydation impliqués

Les mécanismes d'oxydation sont présentés par température croissante sur la plage 1940 à 2610 K.

III. 2. Segments I et I_{bis} – De 1940 à 2110 K

La **Figure 94** présente les images MEB des surfaces des échantillons H80T20 oxydés à 1940 et 2110 K. Les microstructures sont très similaires à celles des Z80T20 aux mêmes températures présentées dans la section précédente (**Figure 89**) : à 1940 K des cristaux en forme de plaquette caractéristiques de l'oxyde mixte Hf₆Ta₂O₁₇ et à 2110 K une phase liquide recouvrant la surface. Ces observations sont confirmées par les analyses DRX qui montrent uniquement de l'oxyde mixte en surface à ces deux températures. C'est également le cas pour

les composites Z80T20 au même niveau de température. De 1940 à 2004 K, les réactions se produisent dans la zone Ta₂O₅ + Hf₆Ta₂O₁₇ (Segment I) du diagramme de phase et avec l'augmentation de la température une phase liquide apparaît (Segment I_{bis}). Il apparaît donc que HfO₂ ou ZrO₂ formés par oxydation réagissent avec le Ta₂O₅ pour former les oxydes mixtes Hf₆Ta₂O₁₇ ou Zr₆Ta₂O₁₇ selon les réactions 10 et 11 respectivement.

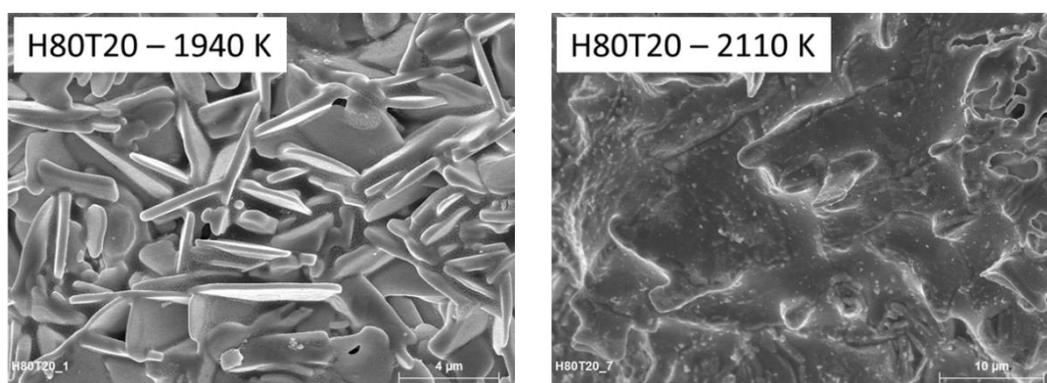


Figure 94. Images MEB des surfaces des échantillons H80T20 oxydés à 1940 et 2110 K

Les épaisseurs oxydées des échantillons de H80T20 et Z80T20 ont été mesurées à 1940 K (**Figure 96**). La totalité de la couche oxydée mesure 40 µm et 70 µm pour H80T20 et Z80T20 respectivement. Des analyses par spectroscopie Raman ont été conduites le long des sections pour identifier les phases en présence. Aucune donnée Raman n'existe actuellement dans la littérature sur ces oxydes mixtes. Afin de définir les spectres Raman des phases Hf₆Ta₂O₁₇ et Zr₆Ta₂O₁₇, des acquisitions ont été réalisées en surface des échantillons où la seule phase présente est l'oxyde mixte (**Figure 95**). Les positions des pics déterminées pour l'oxyde mixte Hf₆Ta₂O₁₇ sont : 112, 129, 142, 164, 200, 225, 238, 376, 422, 446, 492, 537, 573, 611 et 686 cm⁻¹. Les positions des pics déterminées pour l'oxyde mixte Zr₆Ta₂O₁₇ sont : 108, 160, 183, 207, 291, 315, 380, 413, 433, 474, 524, 565, 601, 670, 718, 848 et 895 cm⁻¹. Des spectres Raman similaires, pour l'oxyde mixte Zr₆Ta₂O₁₇, à ceux obtenus dans cette étude ont été reportés dans la littérature mais les positions des pics n'ont pas été renseignées par les auteurs [96,97].

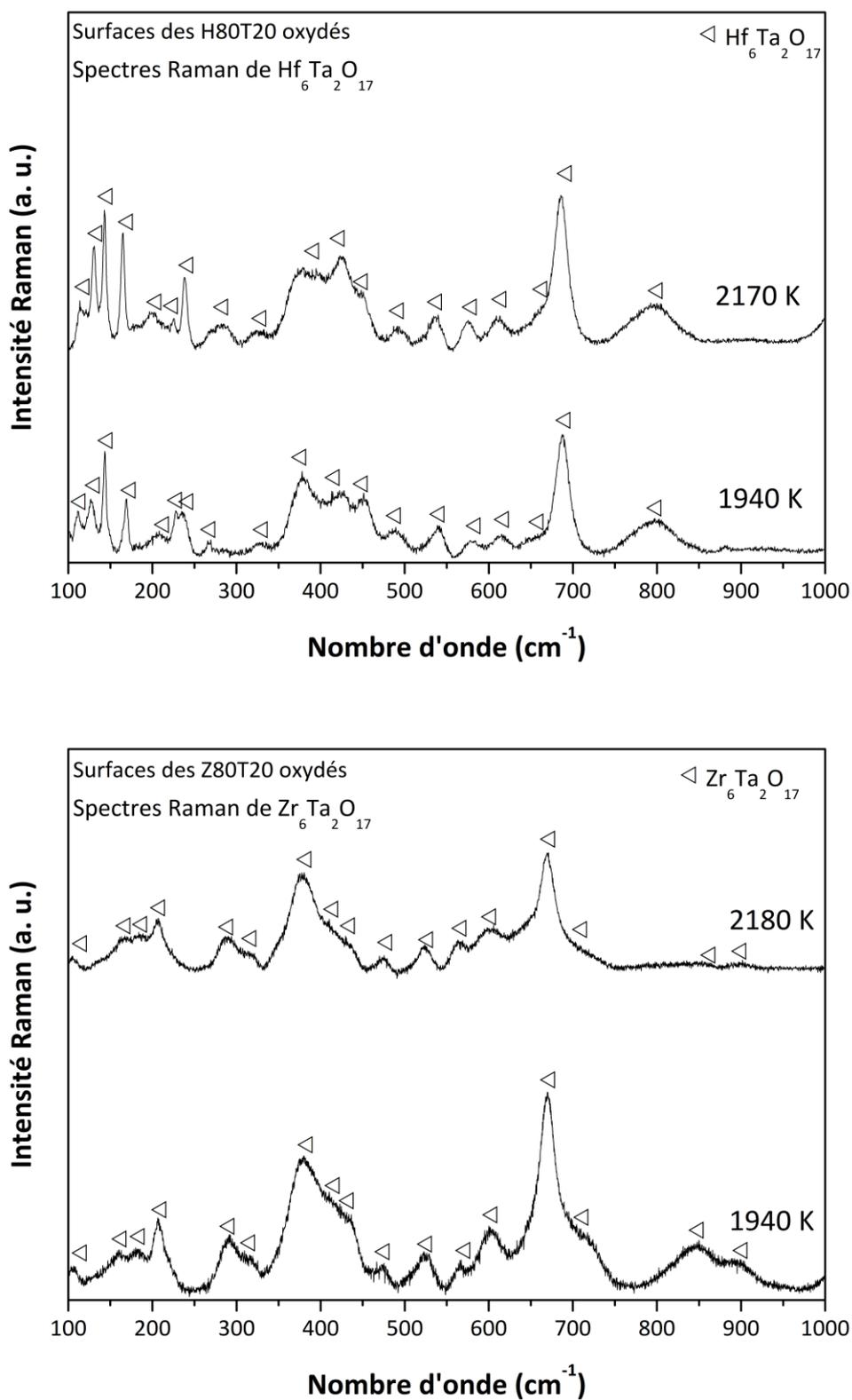


Figure 95. Spectres Raman pour Hf₆Ta₂O₁₇ et Zr₆Ta₂O₁₇ issus d'acquisition en surface sur deux échantillons de H80T20 et deux de Z80T20 oxydés à 1940 et 2170 K

Les échantillons oxydés à 1940 et 2170 K ont été utilisés. Il apparaît que les spectres sont sensiblement les mêmes aux deux températures. Les pics identifiés ont également été recensés. Des analyses XPS seront faites prochainement pour compléter les caractérisations de ces oxydes mixtes. La **Figure 97** présente les spectres Raman obtenus sur les sections pour les échantillons H80T20 et Z80T20 oxydés à 1940 K correspondant aux images MEB présentées en **Figure 96**. Il apparaît que jusqu'à 12 µm et 27 µm environ, les phases Hf₆Ta₂O₁₇ et Zr₆Ta₂O₁₇ ont été identifiées respectivement. Plus en profondeur, c'est le spectre de l'hafnie ou de la zircone monoclinique qui est visible. Il est donc possible que le Ta ait migré en surface. L'épaisseur oxydée du Z80T20 est plus conséquente que celle du H80T20 bien que le léger gain de masse sur le segment I soit identique. A ces températures (de 1940 à 2110 K), les épaisseurs oxydées des échantillons homologues en SiC sont bien plus importantes avec 110 µm pour Z80S20 (2040 K) et 210 µm pour H80S20 (2060 K). Ces derniers ont commencé à perdre en masse contrairement aux échantillons contenant du TaSi₂ qui présentent quant à eux un léger gain de masse aux mêmes températures.

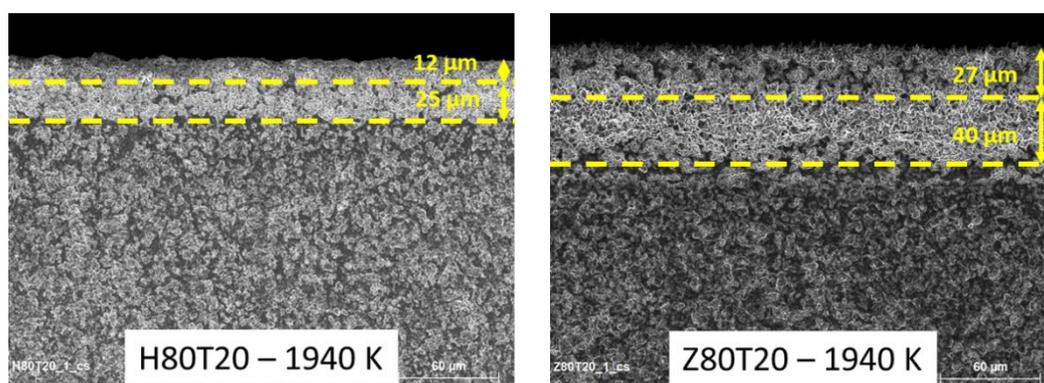


Figure 96. Images MEB des sections des échantillons H80T20 et Z80T20 oxydés à 1940 K

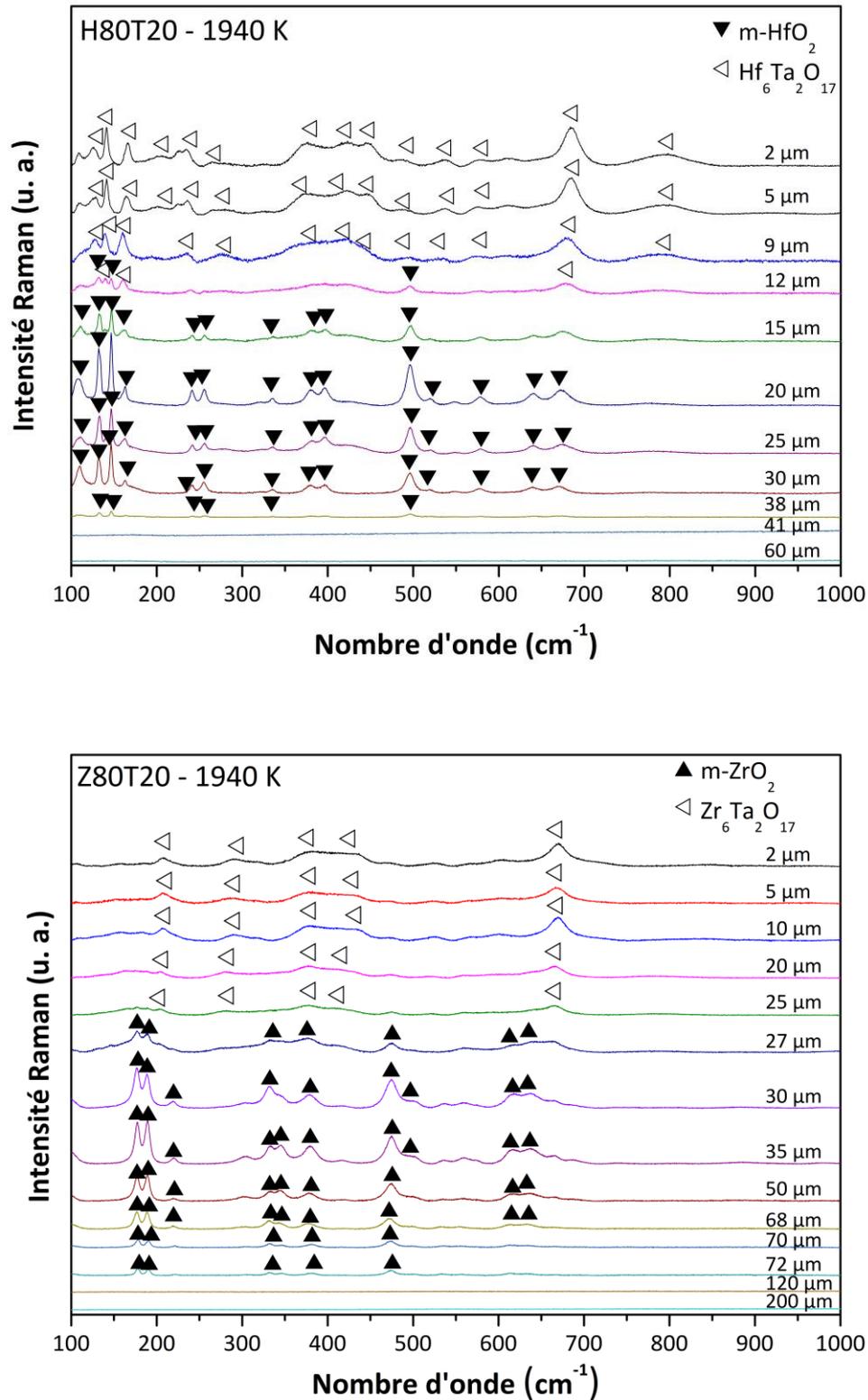


Figure 97. Spectres Raman pour les échantillons H80T20 et Z80T20 oxydés à 1940 K obtenus le long de la section de 2 (proche surface) à 60 ou 200 μm respectivement

III. 3. Segment II – De 2110 à 2170 K

A la fin du segment I_{bis} (2110 K), la volatilisation du Ta₂O₅ a commencé à se produire. En effet, la phase liquide en surface à 2110 K sur l'échantillon H80T20 présente quelques porosités dues à la volatilisation du Ta₂O₅. Etant donné la faible pression totale à l'intérieur du réacteur lors des essais d'oxydation, dès l'apparition d'une phase liquide en surface, une volatilisation s'est produite. Le Ta₂O₅ passe sous forme gazeuse. Les deux principaux produits de la vaporisation du Ta₂O₅ sont le TaO(g) et TaO₂(g), et sont regroupés sous le terme générique TaO_x(g). La proportion de Ta₂O₅ à la surface tend donc à diminuer et la réaction se déplace vers une plus grande proportion de HfO₂ (ou ZrO₂) dans le diagramme de phase. A 2170 K, les surfaces présentent des cristaux de forme particulière attestant la présence de l'oxyde mixte (**Figure 98**). Cependant, ces cristaux ne sont plus aussi bien définis qu'à 1940 K, les grains semblent beaucoup plus collés entre eux. De plus, la phase liquide présente sur le segment I_{bis} (à 2040 K pour Z80T20 et 2110 K pour H80T20) n'est plus du tout visible. Ces observations sont confirmées par les analyses DRX où seuls les oxydes mixtes sont détectés en surface. Il est donc clair, qu'en surface, il y a moins de Ta₂O₅, par rapport à la fraction molaire de 0,26 initialement présente, car à cette température la phase liquide serait visible. Le segment II se trouve donc ainsi dans la zone où seul l'oxyde mixte se forme (**Figure 92**) et c'est ce qui est observé expérimentalement : par analyse DRX et sur les images MEB de surface.

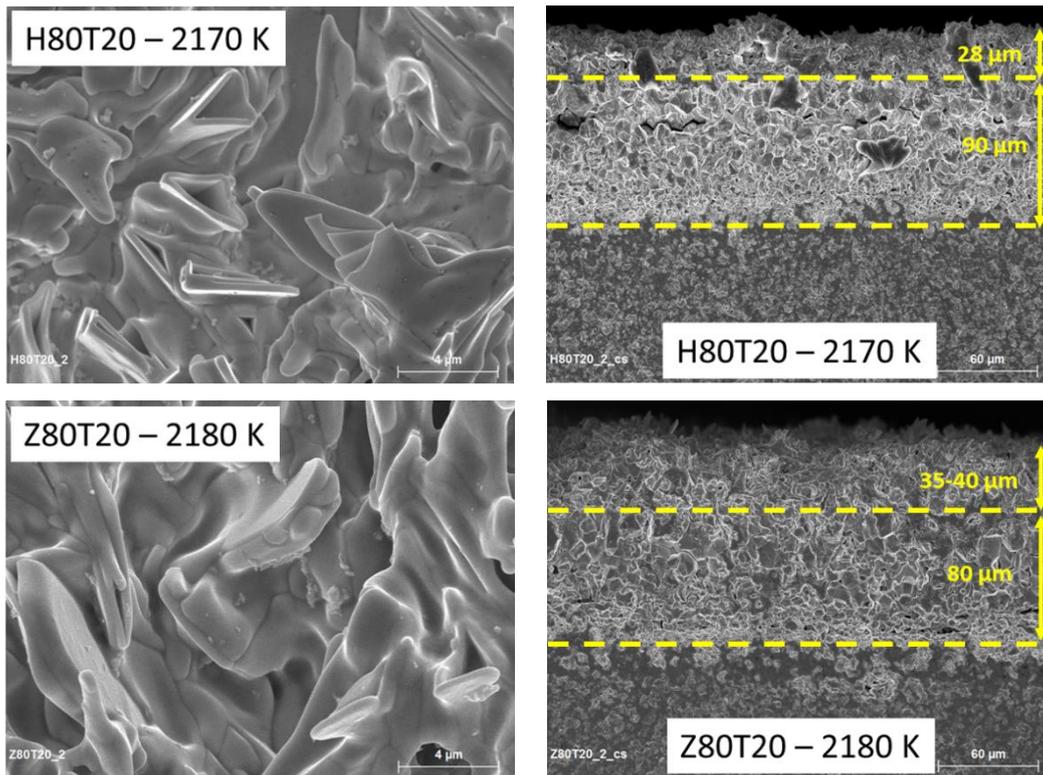


Figure 98. Images MEB des surfaces des échantillons H80T20 et Z80T20 oxydés à 2170 K et sections correspondantes

Malgré la volatilisation d'une partie du Ta₂O₅ en TaO_x(g), une prise de masse est tout de même constatée sur ce segment due à la formation d'oxydes plus denses par rapport aux borures initiaux. De plus, sur ce segment, les épaisseurs oxydées sont plus importantes pour H80T20 et Z80T20 qu'au segment I (**Figure 98**). Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées pour déterminer les phases présentes le long des sections et sont présentées en **Figure 99**. Il apparaît que jusqu'à 30 μm pour H80T20 et 35-40 μm pour Z80T20, la phase identifiée est l'oxyde mixte. Ensuite, jusqu'à environ 120 μm c'est l'hafnie ou la zircone qui est présente respectivement. Les épaisseurs oxydées mesurent environ 120 μm pour H80T20 et Z80T20. Il semble donc que le Ta ne soit présent qu'à l'extrême surface des échantillons oxydés, que se soit dans le segment I ou II. Il est donc possible que ce dernier migre en surface durant le processus d'oxydation, ce qui expliquerait qu'il ne soit pas visible en profondeur.

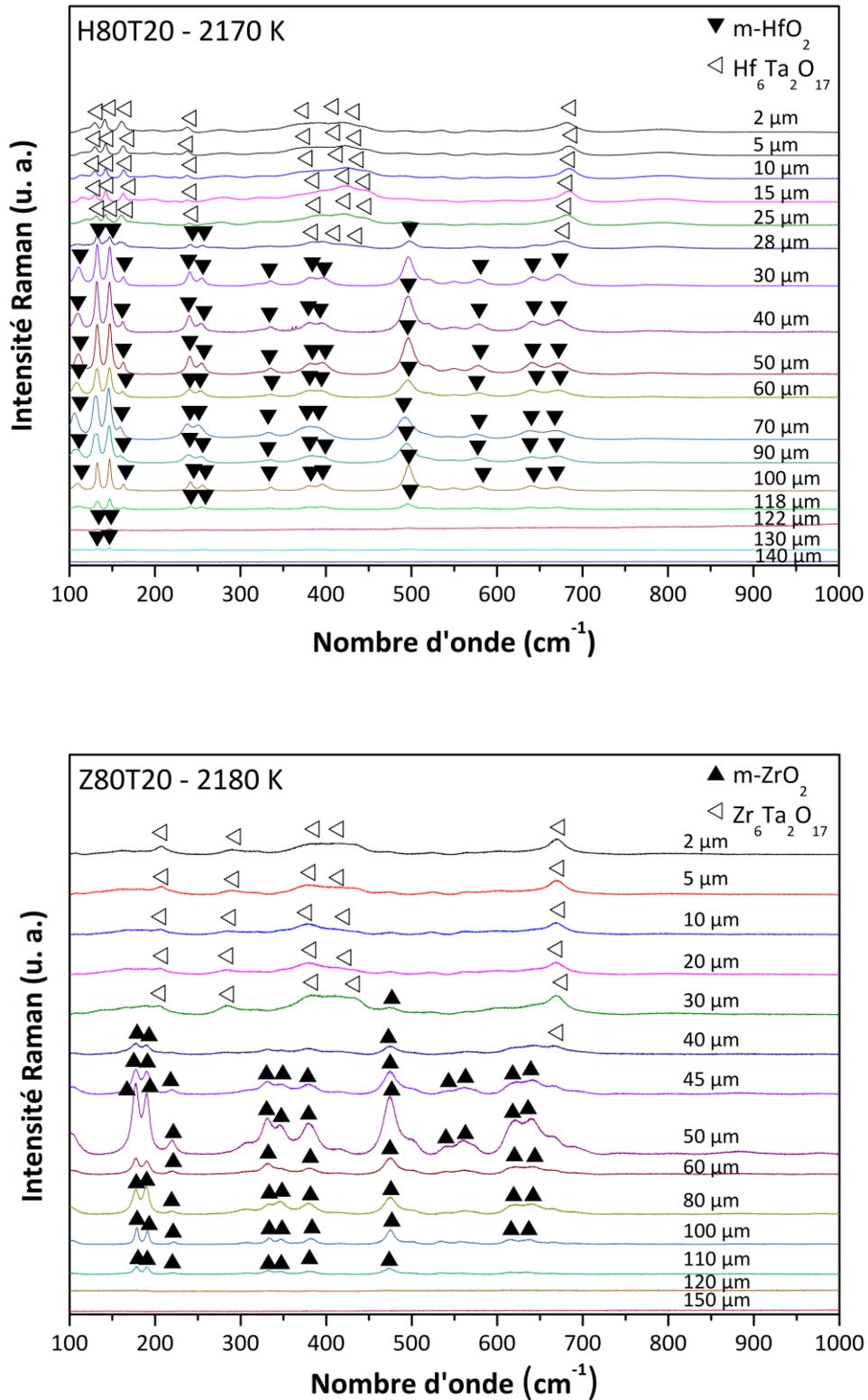


Figure 99. Spectres Raman pour les échantillons H80T20 et Z80T20 oxydés à 2170 K obtenus le long de la section de 2 (surface) à 150 μm

III. 4. Segment III – de 2170 à T_{III}

D'après les analyses par DRX, la proportion d'oxyde mixte diminue avec l'augmentation de la température sur ce segment et la proportion d'hafnie ou de zircone augmente. Il apparaît donc qu'il y a de moins en moins de Ta₂O₅ – dû à l'augmentation de la température de 2170 à 2310 K pour H80T20 ou 2500 K pour Z80T20 – ce qui diminue la proportion d'oxyde mixte formée. Ces deux températures (2310 K pour H80T20 et 2500 K pour Z80T20) sont désignées par T_{III} par la suite étant donné que les mêmes réactions y sont associées mais la température à laquelle elles se produisent diffèrent selon la composition. Les réactions se produisent donc dans le domaine de prédominance de t-HfO₂ (ou t-ZrO₂) associé avec du (Hf/Zr)₆Ta₂O₁₇ i.e. à une fraction molaire de HfO₂ inférieure à 0,9. Les oxydes t-HfO₂ et t-ZrO₂ ont été trouvés sous leur forme monoclinique du fait de la transformation de phase réversible à laquelle ils sont soumis lors du refroidissement.

a. H80T20

De 2230 à 2310 K, les cristaux semblent de forme similaire et leur taille augmente avec la température (**Figure 100**). Les épaisseurs oxydées sont relativement faibles sur tout le segment, entre 40 et 50 μm, mais des pertes de masse sont mesurées certainement dues à des phénomènes de vaporisation. De plus, sur la section du segment III, de nombreuses porosités apparaissent en profondeur, bien en dessous de la couche oxydée. Visuellement, il semble y avoir trois zones : une couche composée d'oxyde (hafnie et oxyde mixte), une couche qui semble plus dense et une couche très étendue présentant de nombreuses porosités. Une des explications possibles serait qu'une partie du TaSi₂ ait migré en surface et se soit vaporisé laissant des porosités visibles à l'intérieur du matériau.

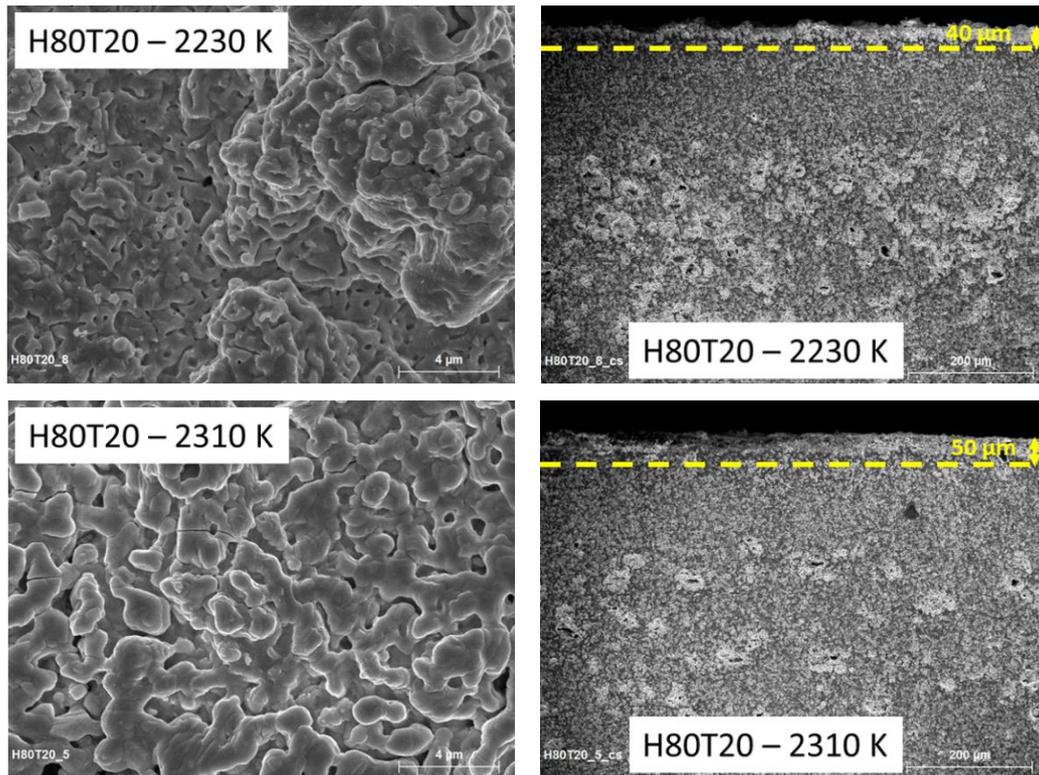


Figure 100. Images MEB de surface des échantillons H80T20 à 2230 et 2310 K et des sections correspondantes

b. Z80T20

A partir de 2170 K, une perte de masse est observée attestant d'une volatilisation de produits. A 2420 K, des cristaux sont visibles et à 2500 K la surface parait composée de plus gros cristaux et est recouverte d'une couche fondue (**Figure 101**). Il semble donc que les mécanismes d'oxydation entre ces deux compositions soient très similaires mais décalés en température. Les sections présentes des couches oxydées abimées avec des épaisseurs oxydées relativement faibles. Cependant, de nombreuses porosités sont visibles en profondeur tout comme sur les échantillons H80T20 de ce segment. Des conclusions similaires à celles faites précédemment sur H80T20 peuvent être faites sur le Z80T20 à des températures plus élevées.

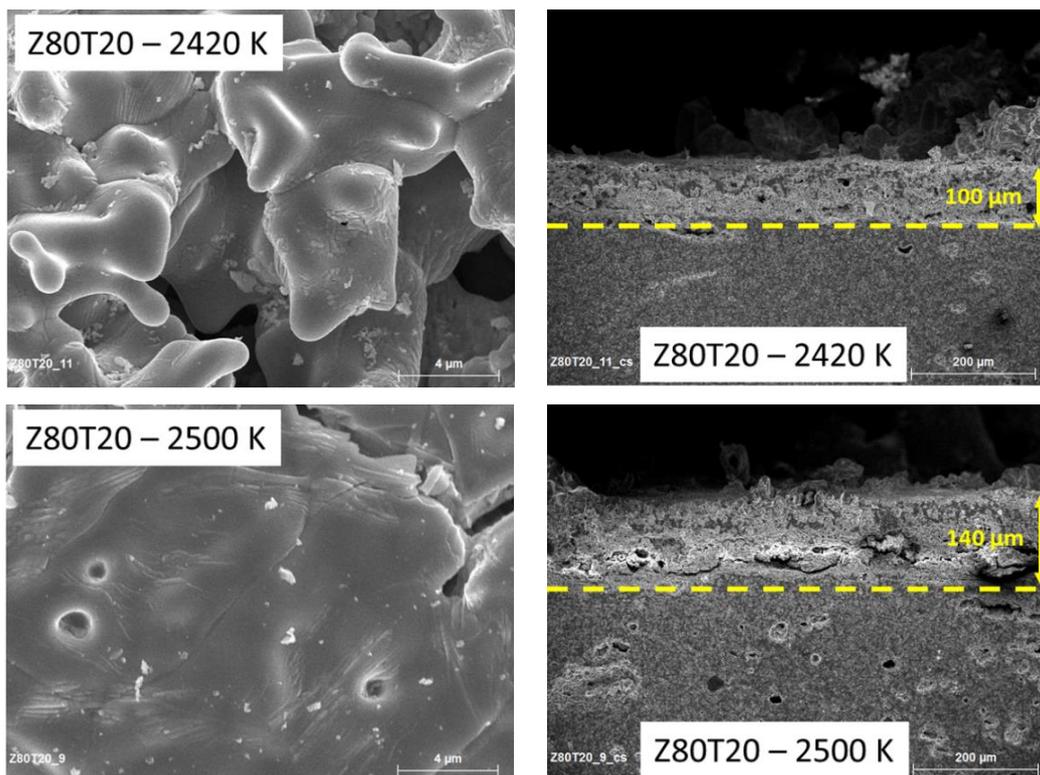


Figure 101. Images MEB des sections des échantillons Z80T20 oxydés à 2420 et 2500 K et des sections correspondantes

III. 5. Segment IV – de T_{III} à T_{max}

La nuance H80T20 a été oxydée à une température plus faible que Z80T20. En effet, les expérimentations solaires n'ont pas permis d'aller à des températures supérieures à 2450 K, pour des raisons similaires à celles évoquées précédemment dans le cas de l'ajout SiC : l'hafnie formée en surface absorberait moins le rayonnement solaire que la zircone. Le segment est caractérisé par une reprise de masse et la disparition complète de l'oxyde mixte. Ces phénomènes n'apparaissent pas à la même température selon la composition initiale. A 2390 K, la surface semble présenter une phase fondue, les grains ne sont plus clairement délimités. A 2450 K pour H80T20 et à 2610 K pour Z80T20, la disparition complète de l'oxyde mixte se produit laissant uniquement de l'hafnie ou de la zircone en surface : c'est le segment IV. Les cristaux caractéristiques de ces phases sont visibles en **Figure 102** et **Figure 103**. Une reprise de masse à la suite du segment III est observée. Une explication possible serait qu'à ces niveaux de température, le Ta₂O₅ se vaporise directement et seul de l'hafnie ou de la zircone se formerait en surface en une couche peu poreuse protégeant ainsi plus efficacement le matériau de l'oxydation. En effet, les épaisseurs oxydées ainsi que les pertes de masse sont plus faibles sur le segment IV que sur le segment III.

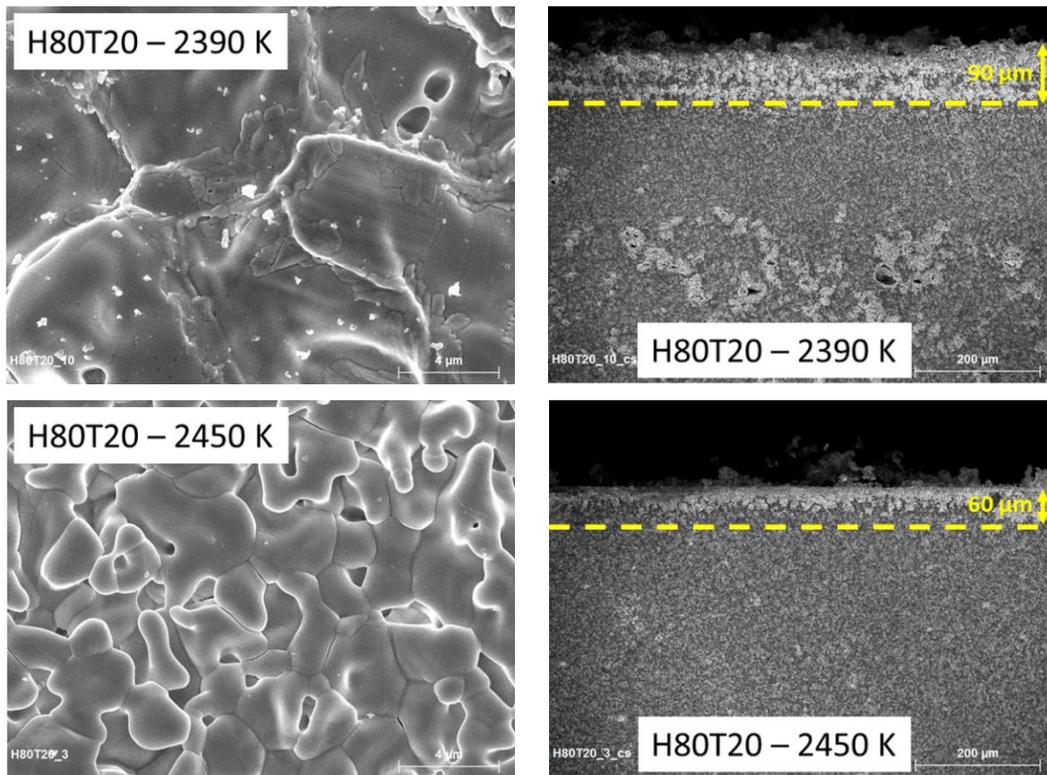


Figure 102. Images MEB de surfaces des échantillons H80T20 oxydés à 2390 et 2450 K et des sections correspondantes

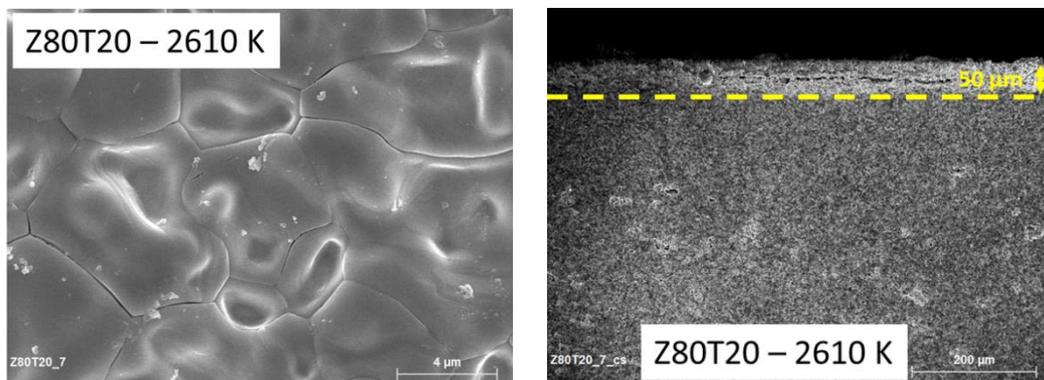


Figure 103. Images MEB de la surface de l'échantillon Z80T20 à la température maximale (2610 K) et de la section correspondante

A ces niveaux de température, les épaisseurs oxydées sont très faibles : environ 60 μm pour H80T20 et 50 μm pour Z80T20. Des phénomènes de volatilisation se sont tout de même produits car l'oxyde mixte ne s'est pas formé et une perte de masse est apparue pour Z80T20. Cependant, elle est bien plus faible que pour son homologue SiC : -3,37 % pour Z80S20 et -1,06 % pour Z80T20 à des températures de 2600 K. Une très faible perte de masse a été constatée pour H80T20 à 2450 K. Cependant les expérimentations solaires n'ont pas permis

d'aller plus haut en température, il est donc difficile de conclure sur le comportement de ce dernier. Il est à noter que contrairement à H80S20 qui présente une perte de masse très importante (-1,56 %) à 2400 K, le H80T20 présente une variation de masse quasiment nulle à 2450 K (-0,09 %). Il apparaît donc que le TaSi₂ n'évite pas les pertes de masse à très haute température mais elles sont considérablement réduites par rapport à celles constatées avec l'ajout SiC.

IV. Conclusion

L'introduction de TaSi₂ dans les composites à base borure a permis une amélioration de la résistance à l'oxydation. La protection contre l'oxydation engendrée par le remplacement du SiC par du TaSi₂ est clairement visible et bénéfique jusqu'à 2170 K. En effet, un léger gain de masse est à noter accompagné d'une épaisseur oxydée relativement fine par rapport aux compositions homologues en SiC, H80S20 et Z80S20. Une perte de masse significative était visible dès 2000 K sur ces dernières compositions. Le TaSi₂ a donc permis une protection à l'oxydation à environ 200 K au-delà du SiC. Cependant, à partir de 2170 K (Segment III), une perte de masse significative est observée et les matériaux commencent à être sévèrement abimés bien que les épaisseurs oxydées soient relativement faibles. En effet, des espèces gazeuses se forment à partir de cette température entraînant une perte de masse sur les matériaux. Les sections transverses des échantillons H80T20 et Z80T20 présentent des porosités au sein du matériau attestant d'une oxydation en profondeur, notamment dès 2230 K pour H80T20. Cependant, cette perte de masse reste moindre par rapport aux homologues contenant du SiC. Enfin, à très haute température, vers 2400 K pour H80T20 et 2600 K pour Z80T20, une reprise de masse est observée. Une explication possible serait que la formation rapide d'une couche d'hafnie ou de zircone plus compacte protège mieux le matériau contre l'oxydation qu'avec le SiC.

Bien que le remplacement du SiC par le TaSi₂ a permis d'augmenter la résistance à l'oxydation jusqu'à environ 2200 K, il n'est pas le candidat idéal pour des applications de type rentrée atmosphérique. En effet, les sections paraissent abimées sur le segment III et des pertes de masses importantes sont observées notamment dues à la vaporisation du Ta₂O₅. De plus la présence de silicium conduit à une vaporisation dès 2000 K et potentiellement à des porosités. Afin de s'affranchir de la présence du silicium, le remplacement du SiC ou du TaSi₂ par AlN est étudié dans le chapitre suivant.

Chapitre V : Étude de l'oxydation des systèmes (Hf/Zr)B₂-AlN

I. Introduction

La synthèse bibliographique du chapitre I a montré que l'introduction d'AlN dans les borures comme HfB₂ ou ZrB₂ permettait d'améliorer la résistance à l'oxydation à haute température de ces matériaux. Cependant, les études ont uniquement été réalisées sur des compositions contenant également du SiC, et aucune étude n'a été identifiée sous oxygène atomique. Dans ce travail de thèse, comme dans le cas des composites avec ajout de SiC ou de TaSi₂, les composites avec AlN ont été frittés par SPS en utilisant des conditions visant à garantir l'absence de grossissement granulaire et une densité maximale pour s'affranchir de l'impact de la porosité sur l'oxydation.

Ce cinquième chapitre a pour but d'étudier le comportement à l'oxydation des composites (Hf/Zr)B₂-AlN à haute température dans les mêmes conditions que celles des deux chapitres précédents. Le choix s'est porté sur les compositions avec 20 vol.% AlN principalement car les compositions avec 20 vol.% SiC ont démontré une meilleure résistance à l'oxydation surtout celle à base de ZrB₂, et les compositions avec TaSi₂ comportaient également 20 vol.% d'ajout. Cependant quelques essais ont été réalisés sur des compositions avec 30 vol.% AlN afin de vérifier si une plus grande proportion de cet ajout permettait une meilleure résistance à l'oxydation. Les résultats seront comparés à ceux du chapitre III sur l'ajout SiC pour conclure sur l'effet potentiellement bénéfique d'AlN sur le comportement à l'oxydation ainsi qu'à ceux du chapitre IV sur l'ajout TaSi₂.

II. Oxydation des systèmes (Hf/Zr)B₂-AlN et caractérisation des échantillons après oxydation

Cette première partie est consacrée à l'étude de l'oxydation des composites (Hf/Zr)B₂-AlN ainsi qu'aux caractérisations réalisées sur les échantillons après oxydation.

Les conditions d'essai à 1000 Pa sous atmosphère dissociée pour chaque échantillon (température et durée du palier, masse avant et après essai, différence de masse et variation de masse par unité de surface et de temps) sont détaillées dans le **Tableau 9**.

Tableau 12. Numéro d'échantillon, température, masses avant et après essais, durée du palier, différence de masse, variation de masse pour chaque échantillon de H80A20, H70A30, Z80A20 et de Z70A30

	N°	T (K)	m avant (g)	m après (g)	$\Delta m/m$ (%)	t palier (s)	$\Delta m/S t$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{s}$)
H80A20	4	2000	3,1820	3,1906	0,27	305	11,60
	3	2110	3,0936	3,1008	0,23	310	9,80
	1	2330	3,4091	3,4105	0,04	305	1,76
	5	2360	3,1322	3,1247	-0,24	310	-9,91
	6	2440	3,2905	3,2696	-0,64	320	-26,70
	7	2470	3,3133	3,3164	0,09	240	5,25
H70A30	2	2320	2,7497	2,7766	0,98	300	36,76
	1	2500	2,8740	2,8414	-1,13	300	-44,46
Z80A20	1	1980	1,9355	1,9664	1,60	300	41,61
	4	2110	1,7960	1,8192	1,29	310	31,22
	2	2390	1,6995	1,7115	0,71	310	16,13
	7	2500	1,6485	1,6676	1,16	305	25,81
	6	2600	1,7548	1,7731	1,04	310	24,53
Z70A30	3	2330	1,2055	1,2439	3,19	310	52,05
	2	2630	1,4304	1,3787	-3,61	255	-87,96

La variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de la température sur la plage 1980 à 2630 K est présentée en **Figure 104** pour les nuances H80A20 (densité relative 100 %), H70A30 (densité relative 97 %), Z80A20 (densité relative 99 %) et Z70A30 (densité relative 90 %). Chaque point représente un échantillon ayant subi un cycle d'oxydation de 300 s environ à une température donnée. La **Figure 104** reporte aussi les résultats obtenus sur les homologues SiC, à savoir H80S20 et Z80S20 qui constituent nos références. Les deux types de composites H80A20 et Z80A20 semblent avoir un comportement à l'oxydation similaire que l'on peut découper en trois zones sur la gamme de température. Ces trois segments de variation de masse et les mécanismes d'oxydation associés sont détaillés par la suite.

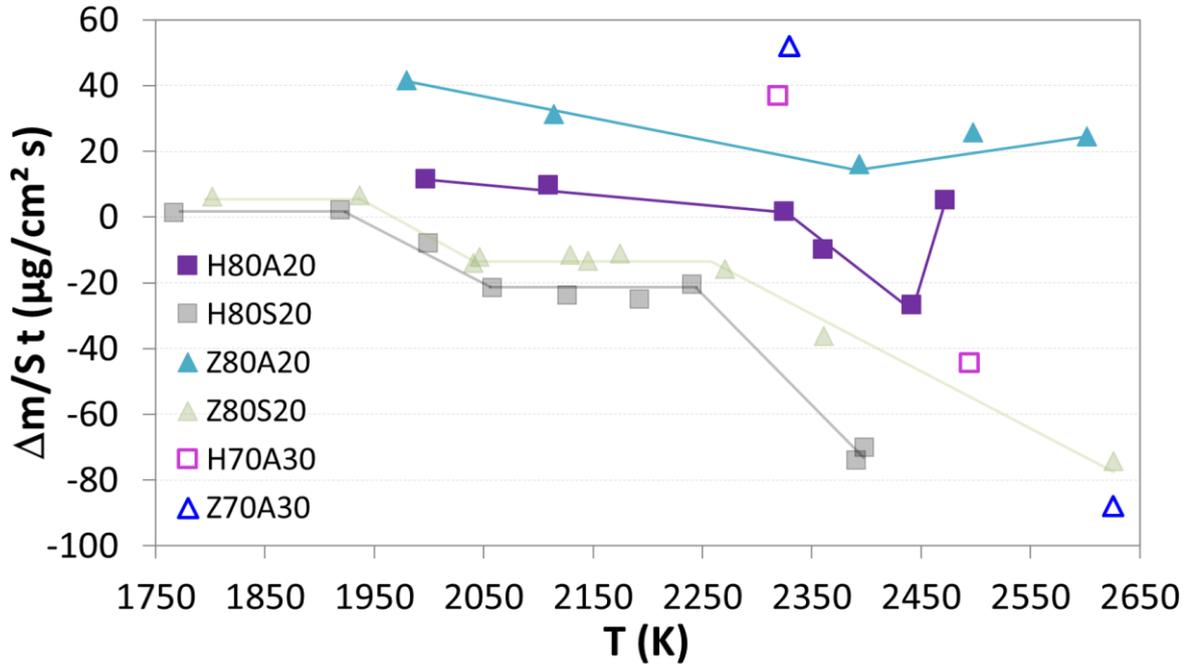


Figure 104. Evolution de la variation de masse par unité de surface et de temps en fonction de la température pour les composites H80A20, H70A30, Z80A20 et Z70A30 après oxydation sous plasma d'air à 1000 Pa

Les vues macroscopiques des échantillons de H80A20, H70A30, Z80A20 et Z70A30 après oxydation sous plasma d'air à 1000 Pa et pour toutes les températures de la gamme étudiée sont présentées en **Figure 105**. Les surfaces commencent à être plus fortement impactées par l'oxydation à partir de 2500 K, avec la formation d'amas d'oxydes. Les échantillons sont tout de même dans un état correct après 300 s sous une atmosphère très réactive à très haute température.

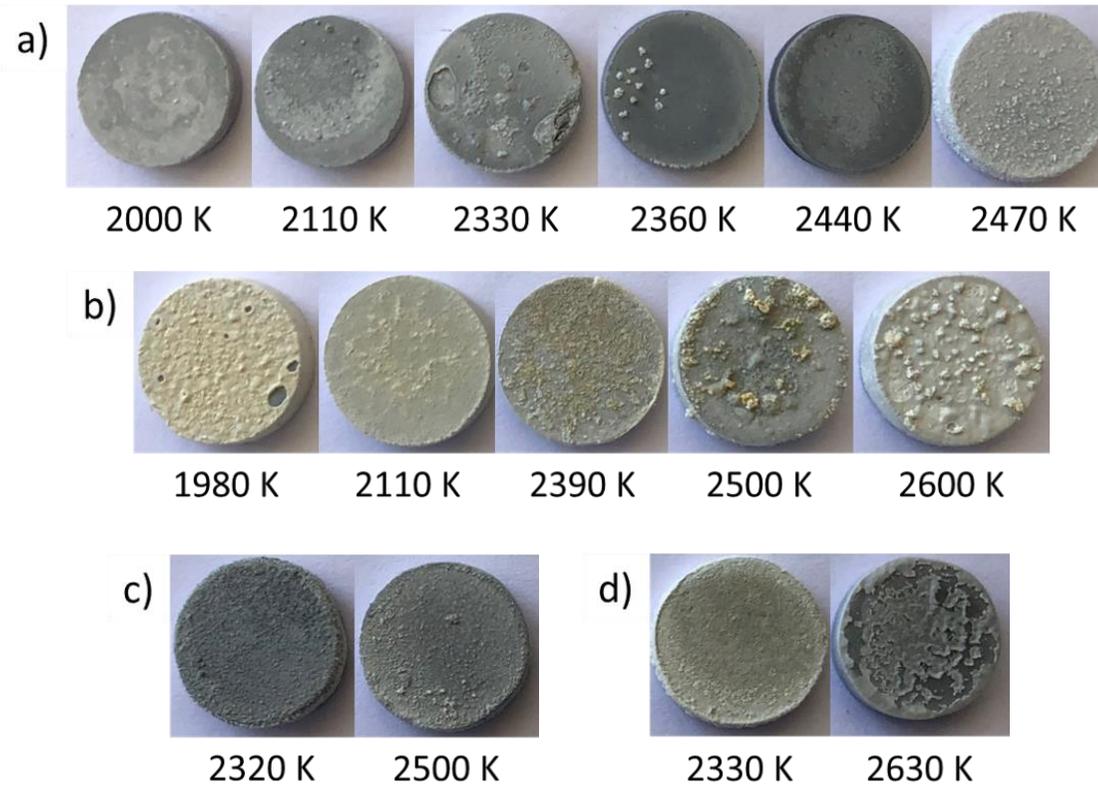


Figure 105. Photos des échantillons après oxydation sous plasma d'air à 1000 Pa : a) H80A20, b) Z80A20, c) H70A30 et d) Z70A30

Les **Figure 106** et **Figure 107** présentent les diffractogrammes X après oxydation des nuances H80A20 et H70A30. Dans le cas des composites HfB₂-20 vol.% AlN (**Figure 85**), de 2000 à 2110 K, la phase majoritaire identifiée est l'hafnie monoclinique avec en plus de l'alumine α (ICDD 082-1467) en faible proportion. A 2330 K, seule l'hafnie monoclinique est identifiée sur la nuance H80A20 et un pic caractéristique de l'hafnie quadratique (ICDD 011-8820) est visible sur la nuance H70A30 à 2320 K (**Figure 107**). De 2360 à 2440 K, la phase m-HfO₂ est majoritaire avec une faible proportion de t-HfO₂ sur les échantillons H80A20. Enfin, aux températures maximales, à 2470 K pour H80A20 et 2500 K pour H70A30, la phase majoritaire est m-HfO₂ avec en plus une faible quantité d'Al₂O₃ pour H80A20 certainement liée à un phénomène de migration de l'alumine vers la surface.

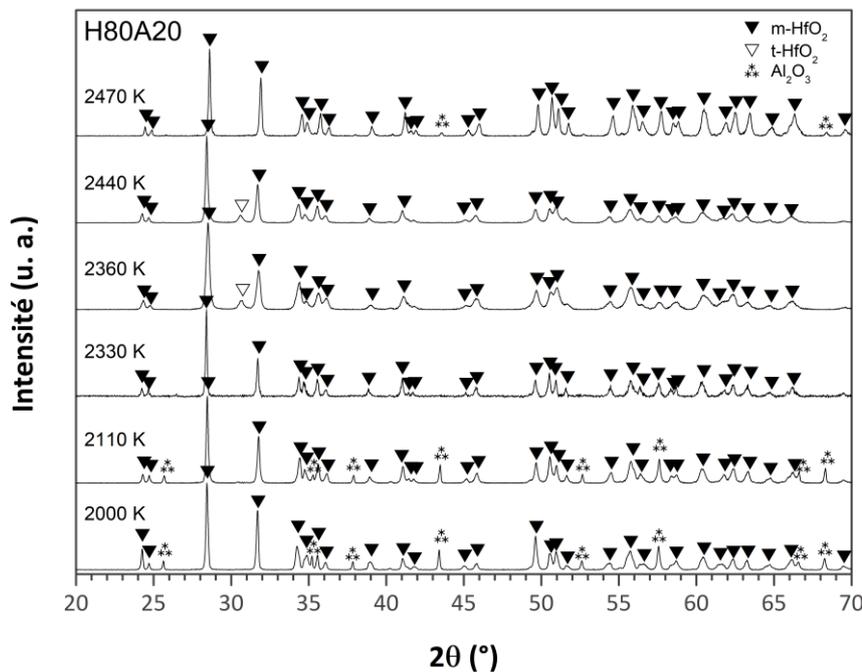


Figure 106. Diffractogrammes X des échantillons de H80A20 après oxydation sur la gamme de température 2000 à 2470 K

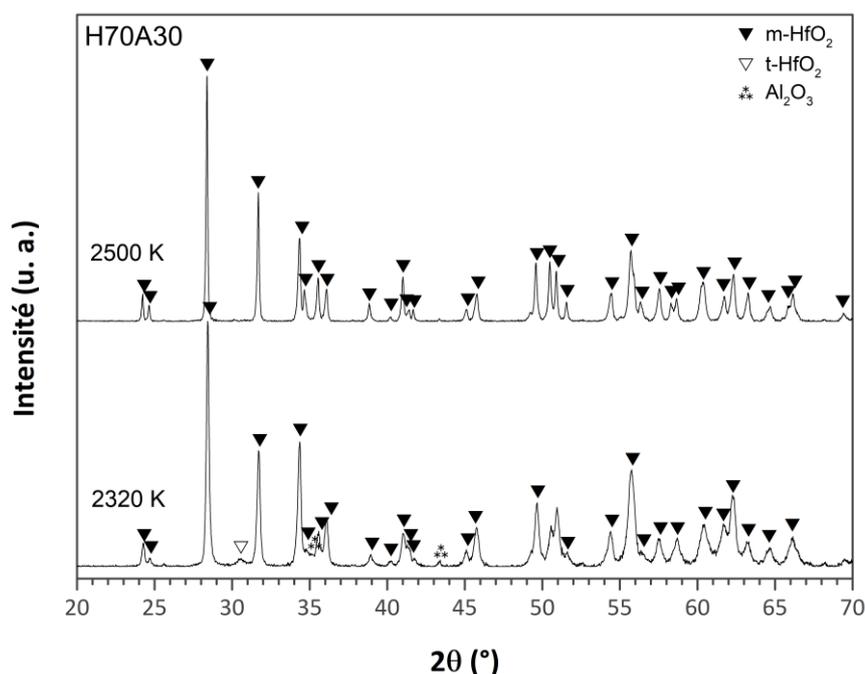


Figure 107. Diffractogrammes X des échantillons de H70A30 oxydés à 2320 et 2500 K

Les **Figure 108** et **Figure 109** présentent les diffractogrammes X après oxydation des nuances Z80A20 de 1980 à 2600 K et Z70A30 à 2330 et 2630 K. Concernant le Z80A20, de 1980 à 2390 K, trois phases ont été identifiées : m-ZrO₂, t-ZrO₂ et α -Al₂O₃. Il semble que la proportion de t-ZrO₂ diminue en même temps que la proportion de α -Al₂O₃. Il apparait donc qu'un produit de l'oxydation a permis de stabiliser ZrO₂ sous sa forme quadratique. La stabilisation de t-ZrO₂ par Al₂O₃ a été reportée dans quelques études [98,99]. Il est donc possible que l'alumine formée par oxydation ait bloqué la transition de phase quadratique vers monoclinique pour une partie de la zircone lors de la descente en température. De 2500 à 2600 K, seule la zircone monoclinique a été identifiée, l'absence d'alumine est donc confirmée par le fait que la zircone ne peut plus être stabilisée dans sa phase quadratique par cette dernière. Concernant Z70A30, des résultats similaires ont été obtenus : les phases m-ZrO₂, t-ZrO₂ et α -Al₂O₃ ont été identifiées à 2330 K et la phase m-ZrO₂ uniquement a été détectée à 2630 K.

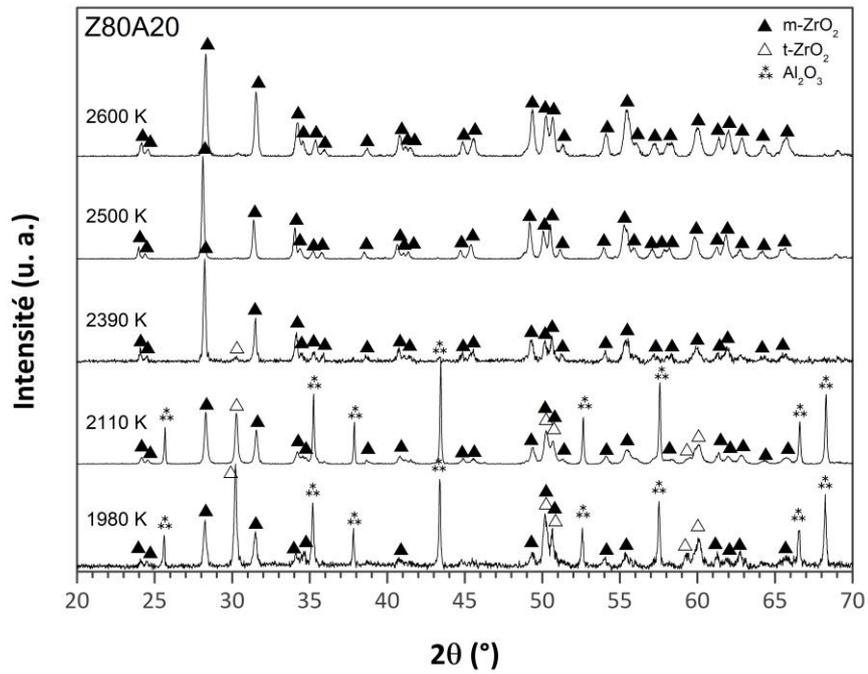


Figure 108. Diffractogrammes X des échantillons de Z80A20 après oxydation sur la gamme de température 1980 à 2600 K

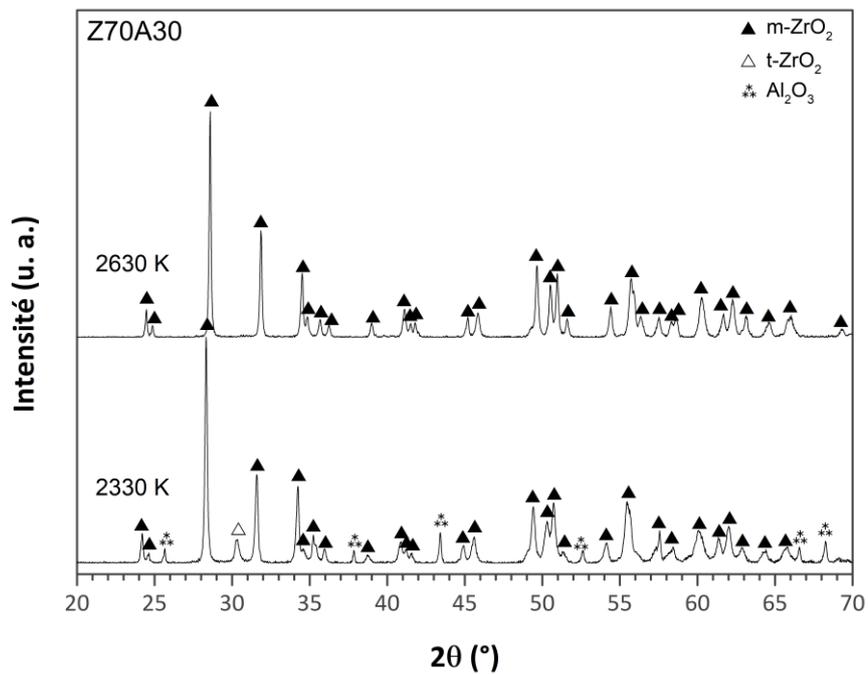


Figure 109. Diffractogrammes X des échantillons de Z70A30 oxydés à 2330 et 2630 K

La **Figure 110** regroupe les phases identifiées par analyse DRX pour les nuances H80A20 et Z80A20. Il apparaît que les nuances avec 30 vol.% AlN ont des comportements très similaires à celles avec 20 vol.% en fonction du type de diborure initial. Elles ne sont donc pas présentées.

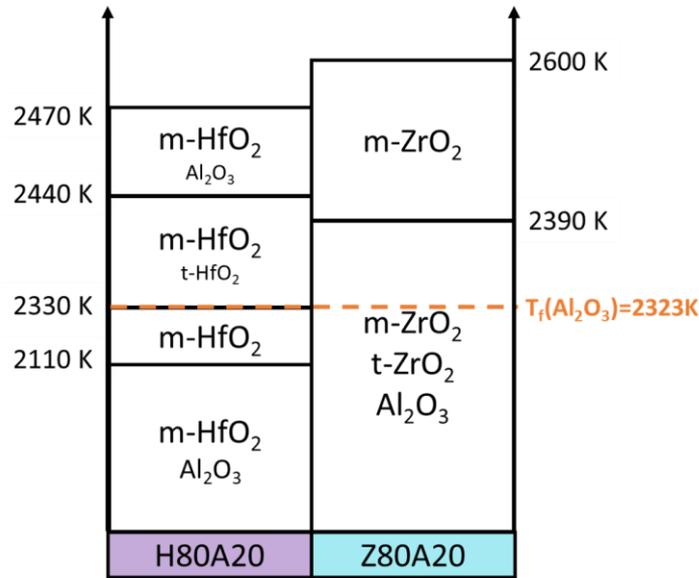


Figure 110. Schéma des phases identifiées par analyse DRX pour les nuances H80A20 et Z80A20

La **Figure 111** présente les images MEB des surfaces après oxydation de la nuance Z80A20 de 1980 à 2600 K. A 1980 K, des grains présentant deux contrastes différents sont visibles. Les grains plus foncés correspondraient à l'alumine et ceux plus clairs à la zircone sous forme quadratique ou monoclinique d'après les résultats DRX. La **Figure 112** présente des images MEB d'un eutectique ZrO₂-Al₂O₃ prises par Lee *et al.* qui sont très similaires à l'image MEB prise avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés de l'échantillon Z80A20 oxydé à 1980 K [100]. Il est donc possible qu'un eutectique se soit formé lors du refroidissement rapide de cet échantillon. A 2110 K, de gros grains d'alumine sont visibles en surface ainsi que des grains de zircone et alumine de plus petite taille. A 2390 K, une phase de couleur foncée paraissant fondue est visible avec quelques grains de couleur claire (**Figure 111**). D'après les contrastes, la phase fondue correspondrait à de l'alumine avec des cristaux de zircone dendritique de couleur plus claire. A 2500 K, quelques grains de couleur claire sont visibles sur une phase plus foncée. A 2600 K, des grains compacts sont visibles avec seulement quelques porosités. À la suite de ces observations, des mécanismes d'oxydation sont proposés dans la section suivante.

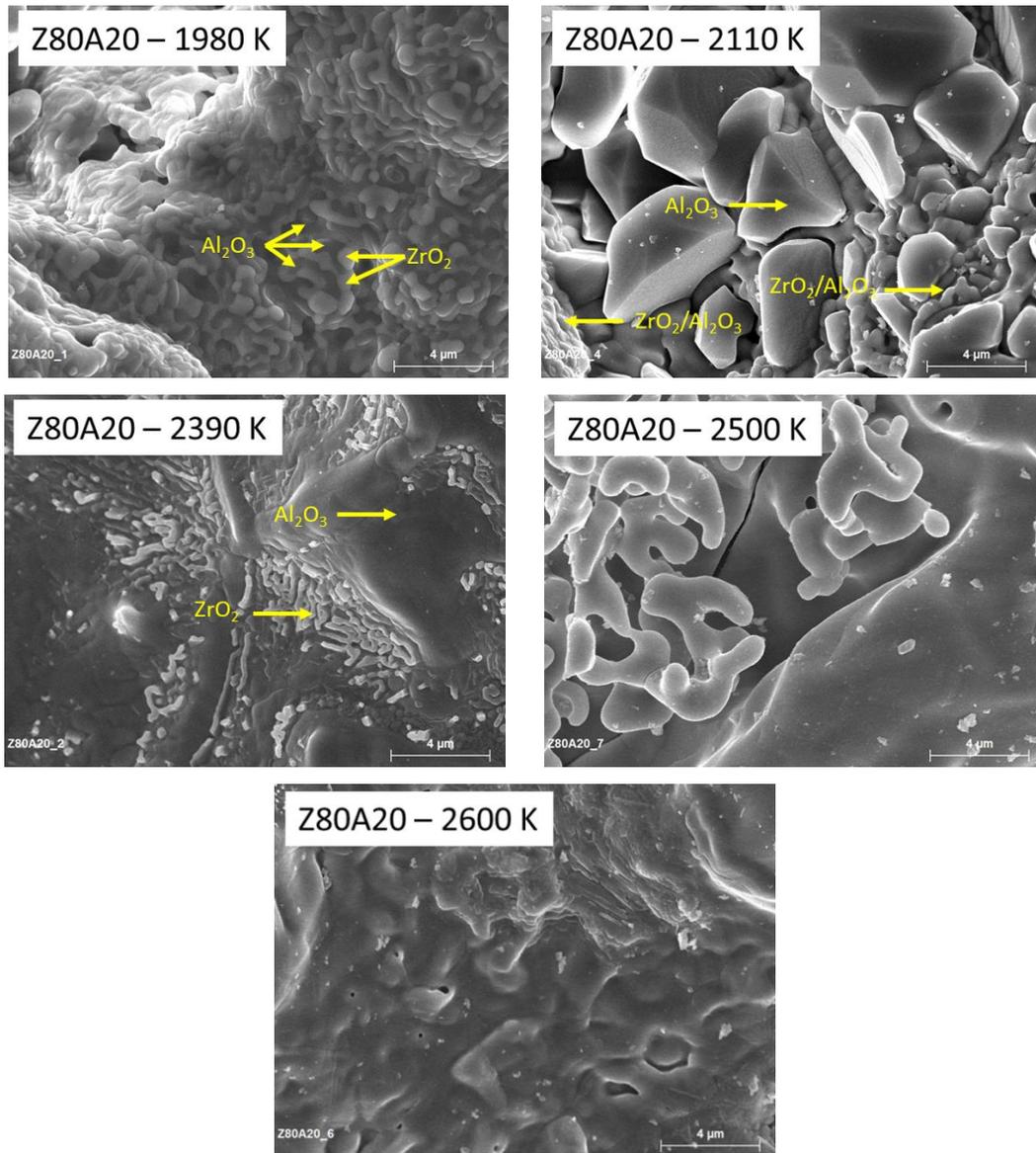


Figure 111. Images MEB des surfaces des échantillons Z80A20 oxydés entre 1980 et 2600 K

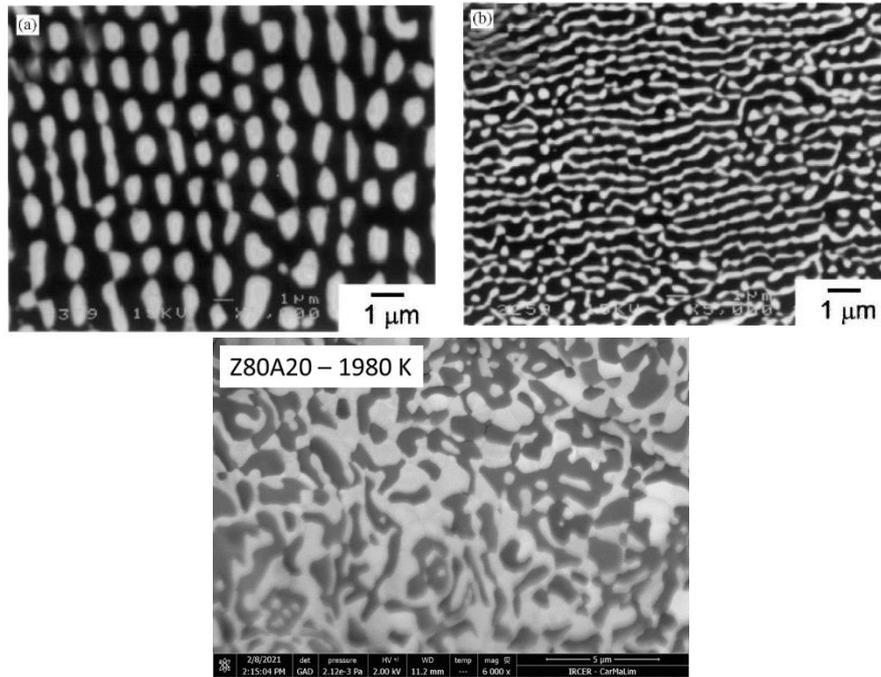
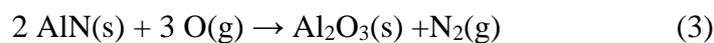
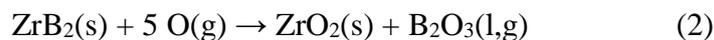
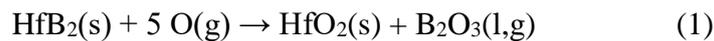


Figure 112. Images MEB d'une composition eutectique ZrO₂-Al₂O₃ d'après Lee *et al.* [100] et image MEB obtenue avec un microscope environnemental de l'échantillon Z80A20 oxydé à 1980 K visible en **Figure 111**

III. Mécanismes d'oxydation proposés pour les composites (Hf/Zr)B₂-AlN

Des calculs similaires à ceux réalisés dans le chapitre IV ont été menés sur l'oxydation des composites (Hf/Zr)B₂-AlN par l'oxygène atomique sous basse pression (1000 Pa). L'oxydation de HfB₂ produit HfO₂ selon la réaction 1 et l'oxydation de ZrB₂ en ZrO₂ est définie par la réaction 2. Chaque mole de diborure produit une mole d'oxyde. AlN s'oxyde selon la réaction 3 en Al₂O₃, il faut donc deux moles d'AlN pour former une mole de Al₂O₃. De ces réactions sont déduits les nombres de moles et donc les fractions molaires de (Hf/Zr)O₂ et de Al₂O₃, en considérant les proportions volumiques initiales, soit 0,58 de (Hf/Zr)O₂ et donc 0,42 de Al₂O₃ (Eqs. 4, 5 et 6). Les masses volumique et molaire de chacun des constituants impliqués dans les calculs de fractions molaires sont données dans le **Tableau 13**.



$$V_{\text{HfB}_2} = 0,8 \quad \text{et} \quad n_{\text{HfB}_2} = n_{\text{HfO}_2} \quad \text{et} \quad x_{\text{HfO}_2} = 0,58 \quad (4)$$

$$V_{ZrB_2} = 0,8 \quad \text{et} \quad n_{ZrB_2} = n_{ZrO_2} \quad \text{et} \quad x_{ZrO_2} = 0,58 \quad (5)$$

$$V_{AlN} = 0,2 \quad \text{et} \quad 2 n_{AlN} = n_{Al_2O_3} \quad \text{et} \quad x_{Al_2O_3} = 0,42 \quad (6)$$

Tableau 13. Masses volumique et molaire de chacun des constituants

	Masse volumique (g/cm ³)	Masse molaire (g/mol)
HfB ₂	11	200,11
ZrB ₂	6,1	112,85
AlN	3,26	41

Les **Figure 113** et **Figure 114** présentent les diagrammes de phases de HfO₂-Al₂O₃ et de ZrO₂-Al₂O₃. Les zones dans lesquelles se produisent les réactions y sont reportées.

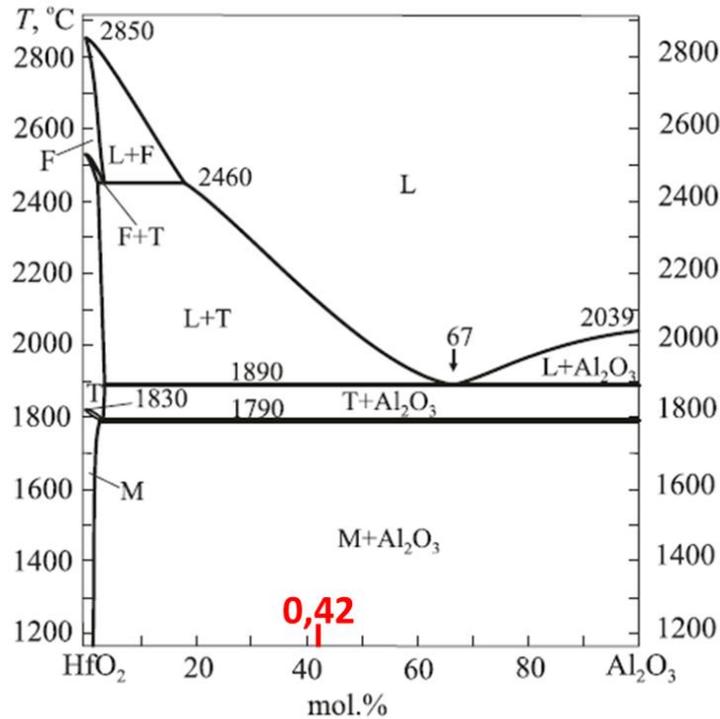


Figure 113. Diagramme de phases HfO₂-Al₂O₃, d'après Tischenko *et al.* (en °C) [101]

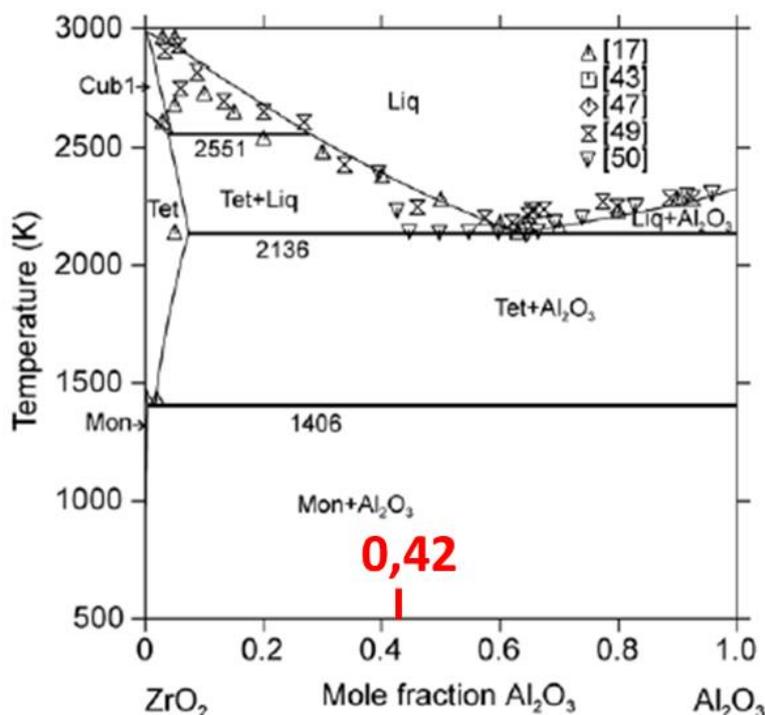


Figure 114. Diagrammes de phases ZrO₂-Al₂O₃, d'après Fabrichnaya et Aldinger (en K) [102]

Il existe un eutectique pour les deux systèmes HfO₂-Al₂O₃ et ZrO₂-Al₂O₃. La littérature est plus fournie pour celui à base Zr mais la température de ce dernier diffère selon les auteurs [102–104]. La température de l'eutectique HfO₂-Al₂O₃ donnée par Tishchenko *et al.* est de 2163 K [101]. Le **Tableau 14** reporte les différentes températures auxquelles l'eutectique ZrO₂-Al₂O₃ a été observé. Il est important de noter que ces températures sont données à pression atmosphérique. Il est donc difficile de savoir si cette gamme de température est identique à plus faible pression comme c'est le cas dans notre étude.

Tableau 14. Températures de l'eutectique ZrO₂-Al₂O₃ issues de la littérature

T _{eutectique} (K)	Composition mol.% ZrO ₂	Référence
1983	38,1	Reportés par Fischer [103]
2136	40	Fabrichnaya et Aldinger [102]
2143	37,0	Reportés par Fischer [103]
2163	50,3	Reportés par Fischer [103]
2163	36,8	Bourban <i>et al.</i> [104]
2173	36	Reportés par Fischer [103]

L'évolution de la variation de masse sur la gamme de température étudiée peut être découpée en trois segments détaillés en **Figure 115**.

Ces trois segments sont définis par :

- Segment 1 : de 1980 à 2160 K, on observe l'apparition d'un eutectique (Hf/Zr)O₂-Al₂O₃. Dans la littérature, différentes températures sont recensées pour ce phénomène. Dans notre étude il semble que ce phénomène ait été observé de 1980 K jusqu'à 2120 K. La valeur la plus courante trouvée dans la littérature est 2163 K (**Tableau 14**) [99,102–104], c'est pourquoi le segment 1 a été défini jusqu'à cette température.
- Segment 2 : de 2160 à 2440 K, on observe une prise de masse plus faible que dans le segment précédent et qui diminue encore au-delà de la température de fusion de l'alumine (2323 K). Pour la nuance H80A20, une perte de masse apparaît également à partir de 2360 K. Dans ce segment, il semble que la proportion d'alumine diminue avec l'augmentation de la température car elle n'est plus visible sur les diffractogrammes X. Ceci semble cohérent par rapport à la température de fusion de l'alumine, et par conséquent à l'accroissement du phénomène de vaporisation de l'alumine.
- Segment 3 : de 2440 K à T_{max}, sur ce segment, une reprise de masse est observée jusqu'à la température maximale atteinte lors des essais i.e. 2470 K pour H80A20 et 2600 K pour Z80A20.

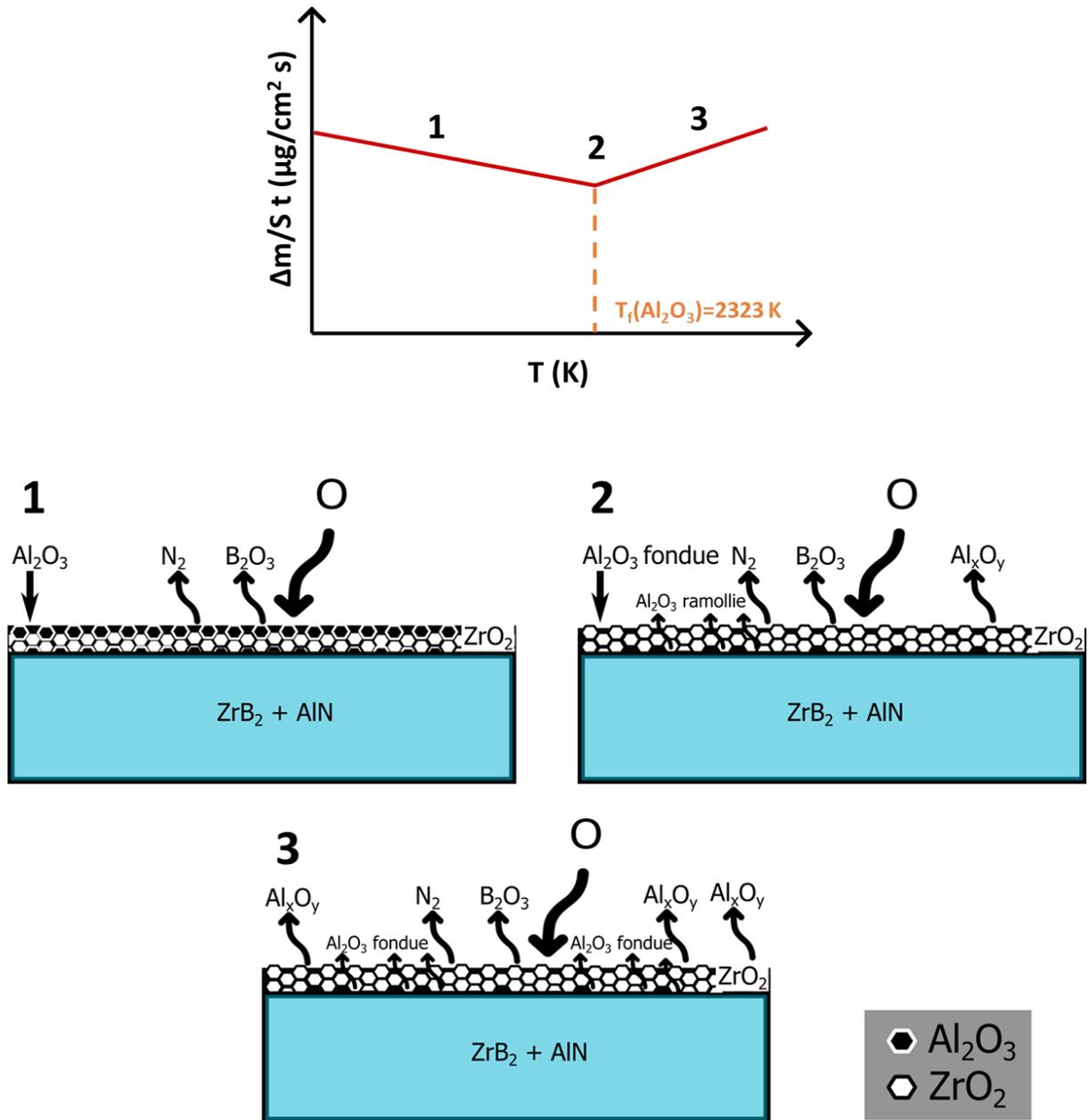


Figure 115. Schéma des différents segments sur l'évolution de la variation de masse en fonction de la température pour les échantillons oxydés de (Hf/Zr)B₂-AlN et des mécanismes d'oxydation associés

Ces trois segments sont détaillés et discutés dans les paragraphes suivants à partir d'observations MEB (en surface et sur des sections) et d'analyses élémentaires par EDS.

III. 1. Segment 1 – De 1980 à 2160 K

Le premier segment correspond à la formation d'un eutectique en surface et un gain de masse est mesuré pour tous les échantillons (**Figure 104** et **Tableau 9**). La **Figure 116** présente les images MEB des surfaces des échantillons H80A20 oxydés à 2000 et 2110 K à deux grossissements et de l'échantillon Z80A20 oxydé à 2110 K. Autour de 2000 K, sur

l'échantillon H80A20 oxydé à 2000 K comme pour l'échantillon Z80A20 oxydé à 1980 K, deux types de grains sont visibles. Cette formation pourrait correspondre à un eutectique créé par un refroidissement rapide bien que la température de l'eutectique soit donnée à 2163 K dans la littérature. En effet, la **Figure 112** présente des images MEB d'eutectiques ZrO₂-Al₂O₃ d'après Lee *et al.* [100] et une image MEB de notre échantillon (Z80A20, 1980 K) prise avec un détecteur d'électrons permettant de révéler les contrastes chimiques. Les grains foncés correspondent donc à l'alumine et les grains clairs à la zircone. A 2110 K, de gros grains sont visibles en surface sur les deux nuances H80A20 et Z80A20 oxydées à la même température (**Figure 116**). Les microstructures de surface sont très similaires entre les deux échantillons. Il semble donc que le même phénomène d'oxydation se soit produit à cette température. Des analyses EDS sont présentés en **Figure 117** pour H80A20 et en **Figure 118** pour Z80A20 pour identifier la nature de ces grains. Les gros grains sont composés d'alumine et leur taille est certainement liée à un grossissement dû à l'augmentation de la température par rapport aux grains à 2000 K. Les zones avec les grains de plus petite taille sont composées d'hafnie ou de zircone avec de l'alumine. En effet, sur les spectres EDS 2, les pics de Hf et Zr sont visibles contrairement aux spectres acquis sur les gros grains.

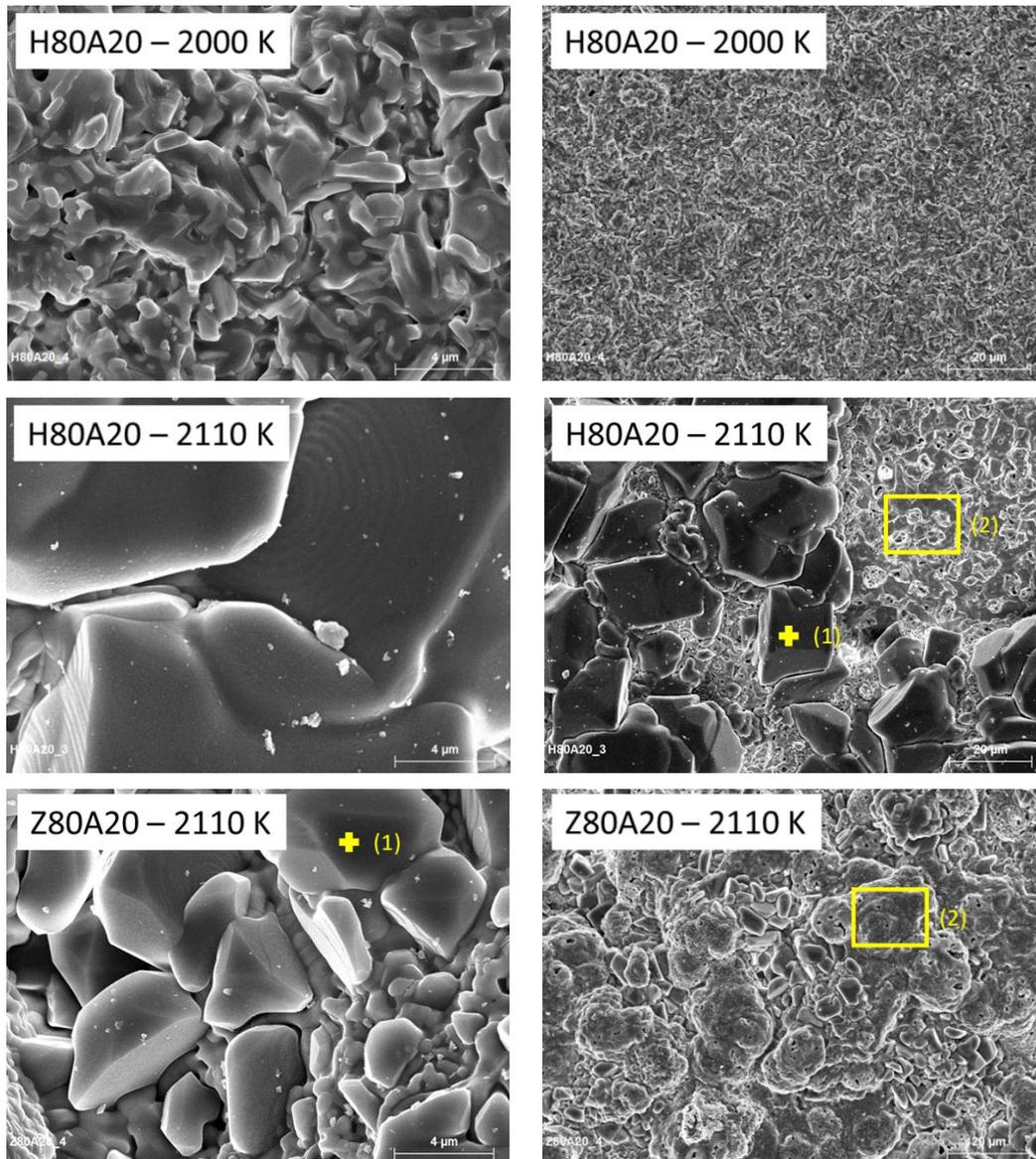


Figure 116. Images MEB des surfaces des échantillons H80A20 oxydés à 2000 et 2110 K et de l'échantillon Z80A20 oxydé à 2110 K à deux grossissements différents (x6000 et x1000)

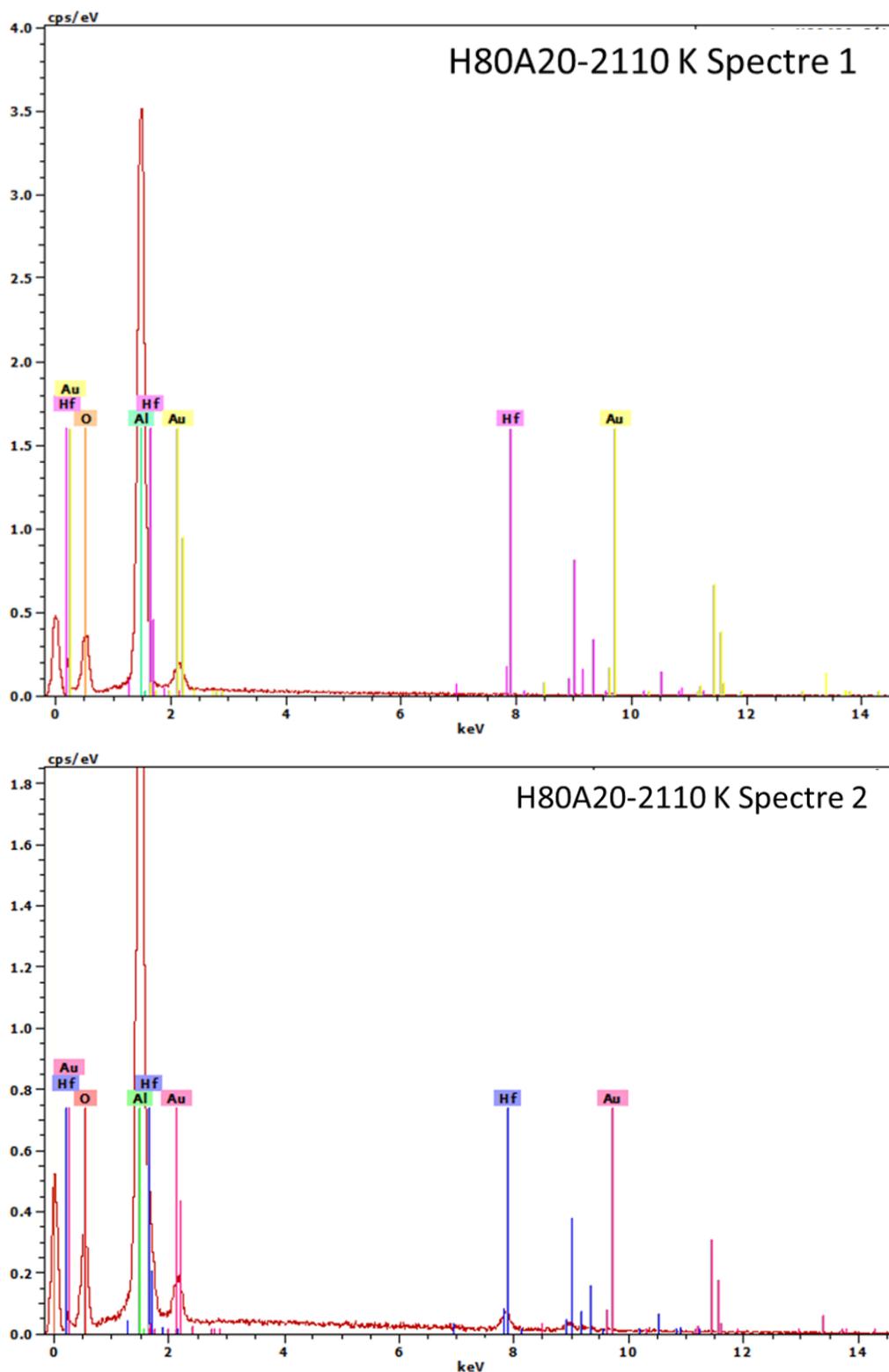


Figure 117. Spectres EDS sur la surface de l'échantillon H80A20 oxydé à 2110 K et sur les zones décrites sur la **Figure 116**

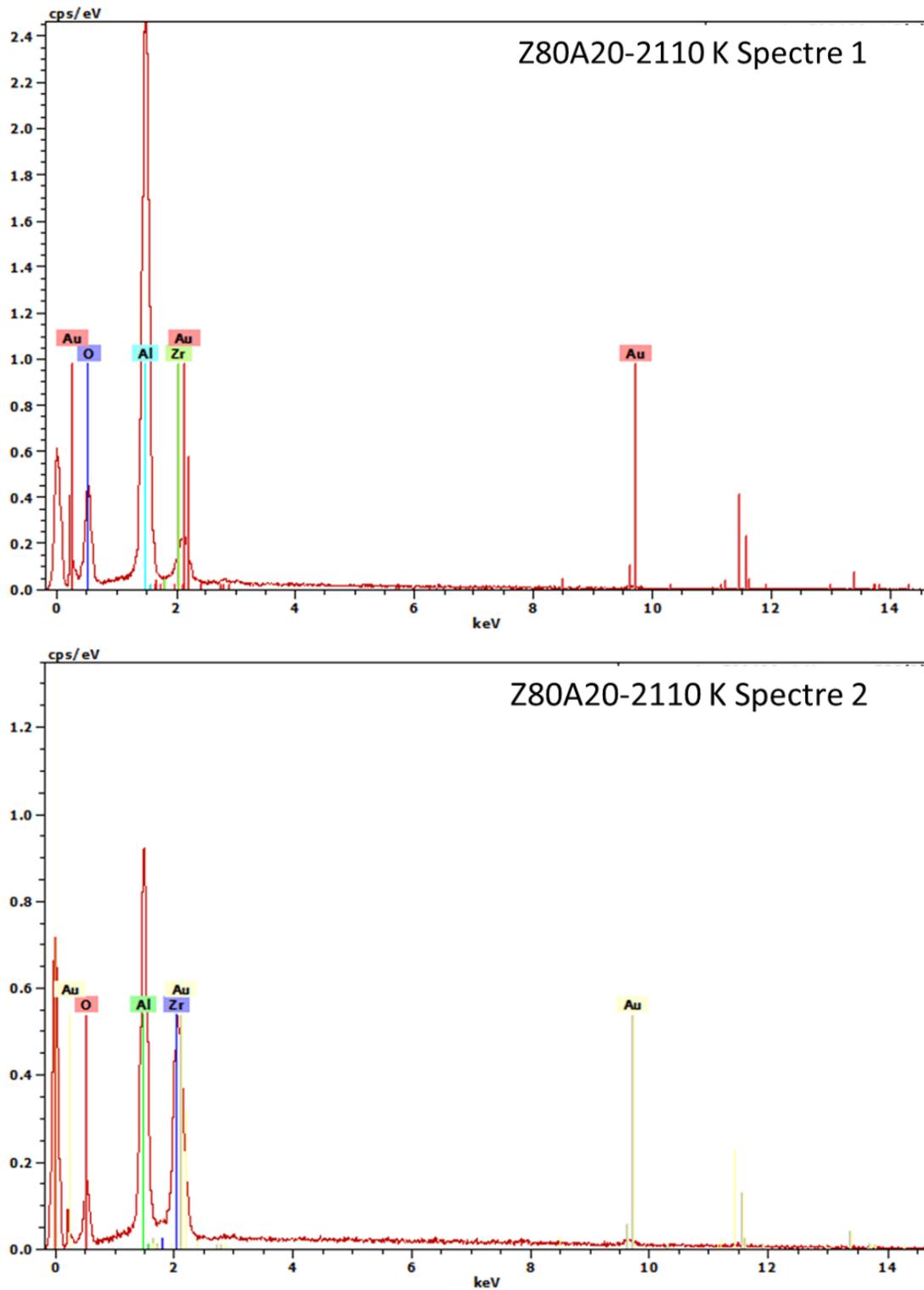


Figure 118. Spectres EDS sur la surface de l'échantillon Z80A20 oxydé à 2110 K et sur les zones décrites sur la **Figure 116**

La **Figure 119** présente les sections des échantillons H80A20 et Z80A20 du segment 1 et les **Figure 120** et **Figure 121** les spectres EDS correspondants. Autour de 2000 K, l'alumine est présente en extrême surface comme confirmé par les analyses EDS (spectre 1) pour les deux nuances, suivie par une couche composée d'hafnie ou de zirconie associée à de l'alumine (spectre 2 pour H80A20 et spectre 2 et 3 pour Z80A20). Il apparaît que les épaisseurs oxydées sont plus importantes pour les échantillons Z80A20 – avec 230 µm à 1980 K et 180 µm à 2120 K – que pour les échantillons H80A20 – avec 65 µm à 2000 K et 80 µm à 2110 K. Pour les échantillons Z80A20, il semble que la couche oxydée la plus proche du matériau intact change d'aspect. Des analyses par spectroscopie Raman sont en cours pour confirmer qu'il s'agit bien d'une couche composée de ZrO₂-Al₂O₃.

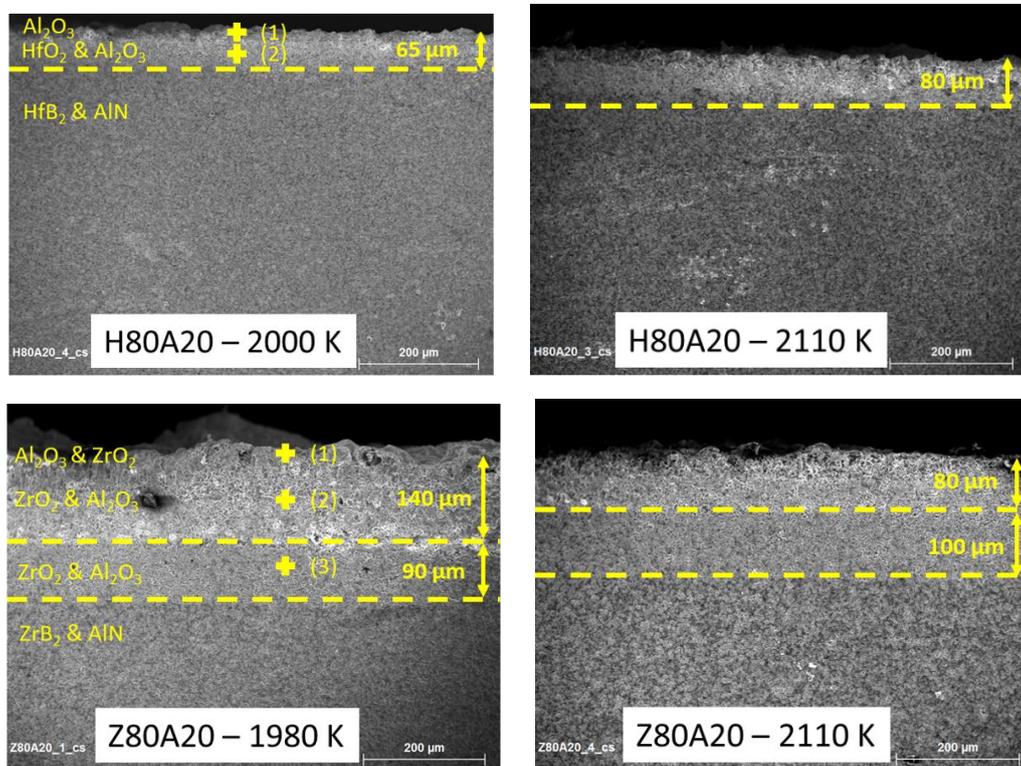


Figure 119. Images MEB des sections des échantillons H80A20 oxydés à 2000 et 2110 K et des Z80A20 oxydés à 1980 et 2110 K

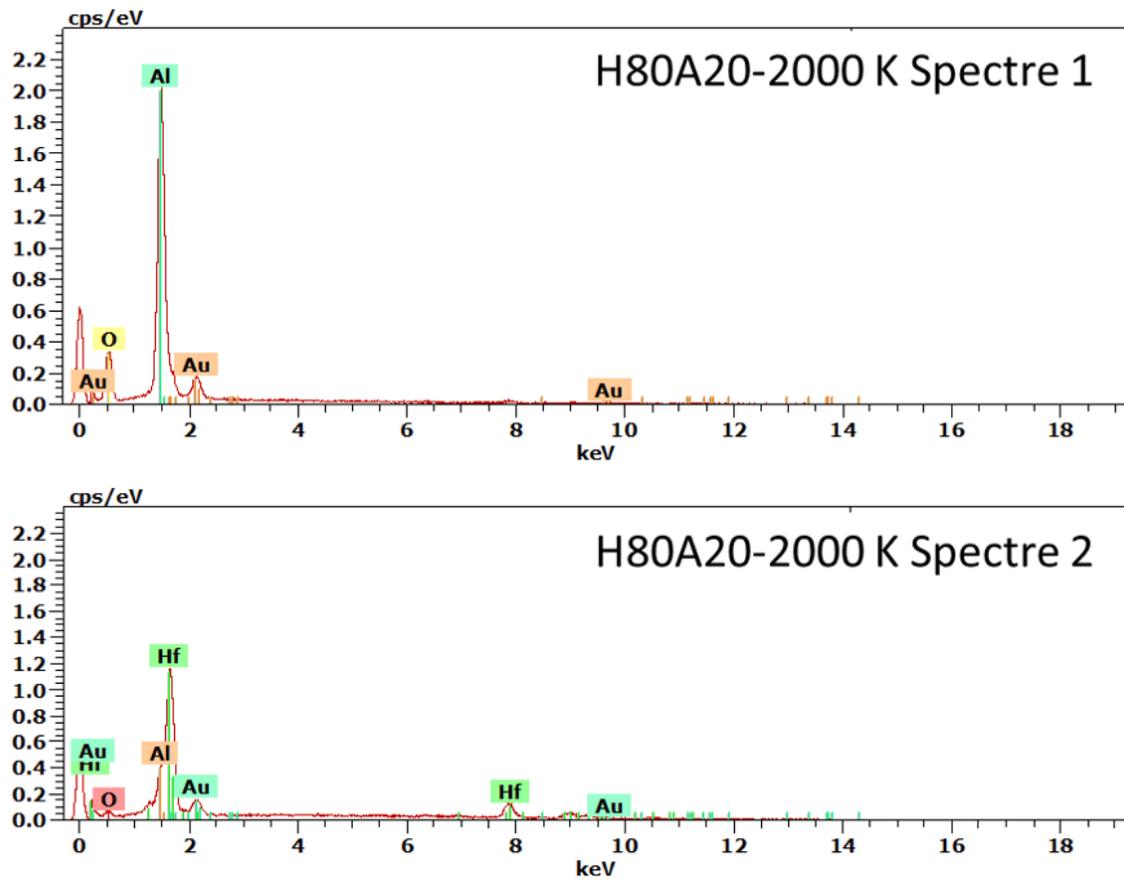


Figure 120. Spectres EDS sur la section de l'échantillon H80A20 oxydé à 2000 K présenté en **Figure 119**

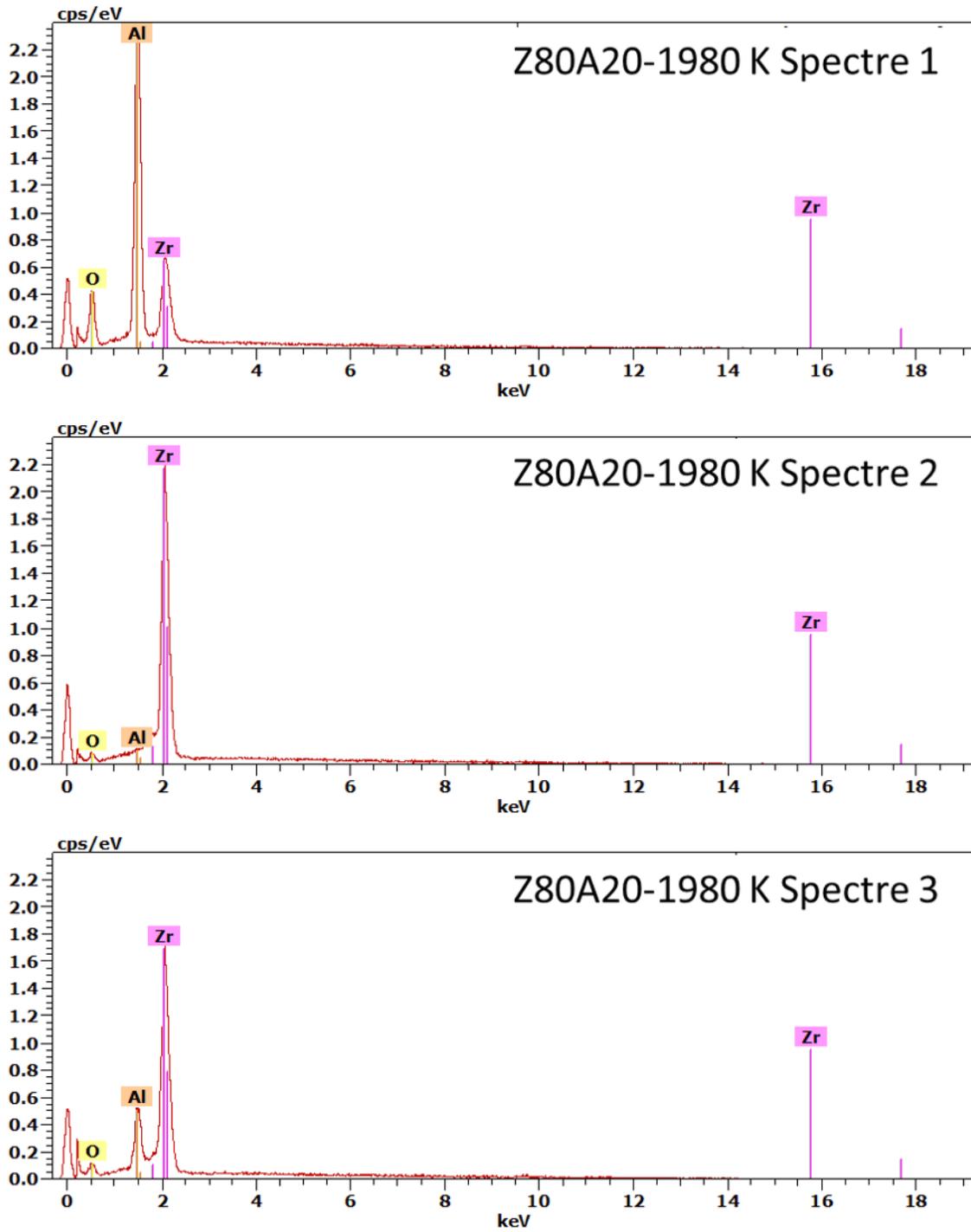


Figure 121. Spectres EDS sur la section de l'échantillon Z80A20 oxydé à 1980 K présenté en **Figure 119**

III. 2. Segment 2 – De 2160 à 2440 K

A partir de la formation de l'eutectique et autour de la température de fusion de l'alumine (2323 K), le gain de masse est de plus en plus faible et une perte de masse apparaît dès 2360 K pour les échantillons H80A20.

a. H80A20

Les images MEB des surfaces de l'échantillon H80A20 oxydé à 2330 K sont présentées en **Figure 122**. A 2330 K, la surface présente une couche dense avec des grains collés d'hafnie ainsi qu'une petite quantité d'alumine visible aux joints de grains par endroits. Une hypothèse au mécanisme d'oxydation de ce segment serait que d'une part l'alumine formée en surface se vaporiserait – sous forme de AlO(g), AlO₂(g), Al₂O(g) ou de Al₂O₂(g) regroupés sous le terme Al_xO_y dans la **Figure 115** – accélérée par la faible pression dans l'enceinte et d'autre part l'alumine moins visqueuse formée en profondeur remonterait vers la surface, expliquant la présence d'alumine au niveau des joints de grains. Ce phénomène expliquerait la perte de masse observée sur ce segment pour la nuance H80A20.

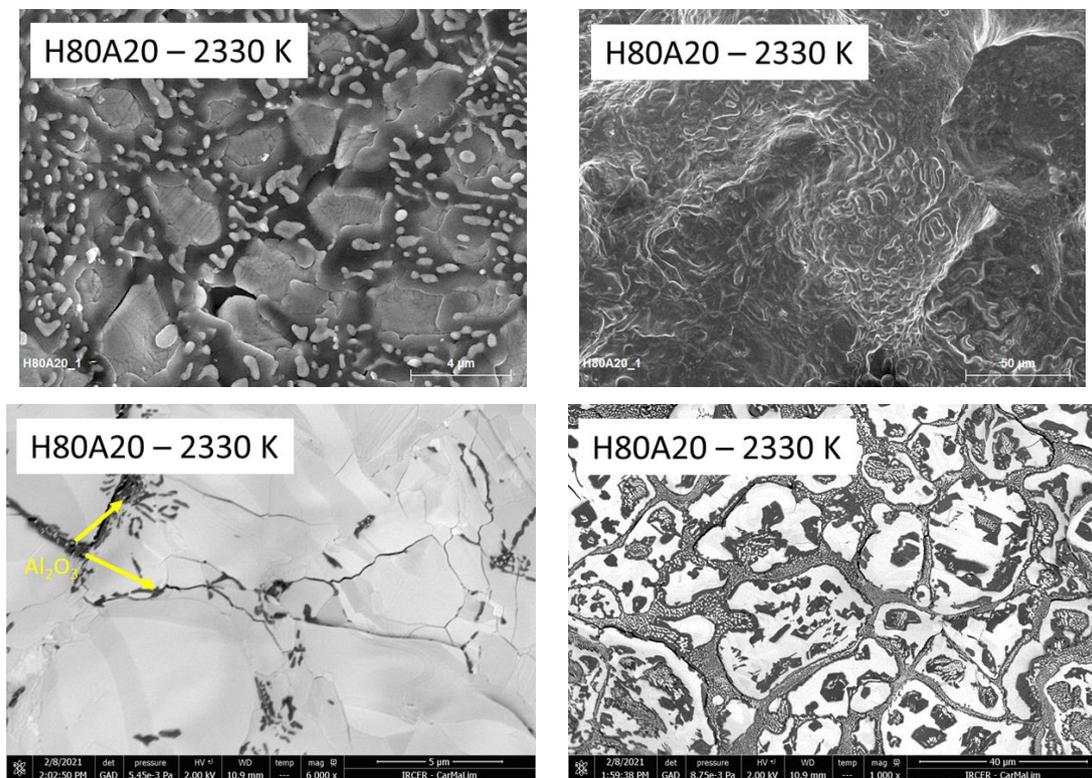


Figure 122. Images MEB des surfaces des échantillons de H80A20 oxydés à 2330 K (x6000 et x500) et prises avec un MEB environnemental en électrons rétrodiffusés (x6000 et x1000)

La **Figure 123** présente les sections des échantillons H80A20 oxydés à 2330 et 2440 K. Il apparaît que deux zones sont visibles dans les épaisseurs oxydées. Des analyses par EDS ont été réalisées sur les échantillons H80A20 oxydés à 2330 et 2440 K (**Figure 124**). Il apparaît que la couche d'extrême surface est composée de HfO₂ uniquement (Spectres 1 et 3) et que la zone plus en profondeur est composée de HfO₂ associé à Al₂O₃ (Spectres 2 et 4). Ces résultats diffèrent du segment précédent où l'alumine était présente en extrême surface et viendraient confirmer l'hypothèse selon laquelle l'alumine initialement présente en surface s'est vaporisée et qu'il reste de l'alumine en profondeur qui remonte vers la surface. Il est donc possible que l'alumine rendue moins visqueuse par l'augmentation de la température, commence à migrer vers la surface (**Figure 115 2**) ce qui expliquerait les traces d'alumine visible aux joints de grains (**Figure 122**). De plus, il est également possible que l'alumine formée en profondeur – dans la zone intermédiaire entre la couche d'hafnie seule et le matériau intact (**Figure 123**) – agisse comme une barrière contre l'oxydation en empêchant ainsi la diffusion de l'oxygène dans le matériau et ralentissant l'oxydation. Les épaisseurs oxydées sont relativement faibles à ce niveau de température avec 130 µm et 120 µm pour les échantillons H80A20 oxydés à 2330 K et 2440 K respectivement.

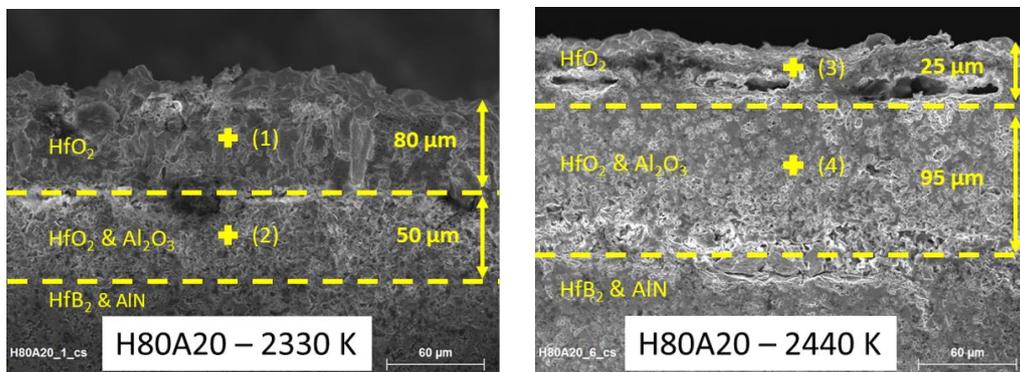


Figure 123. Images MEB des sections des échantillons de H80A20 oxydés à 2330 et 2440 K

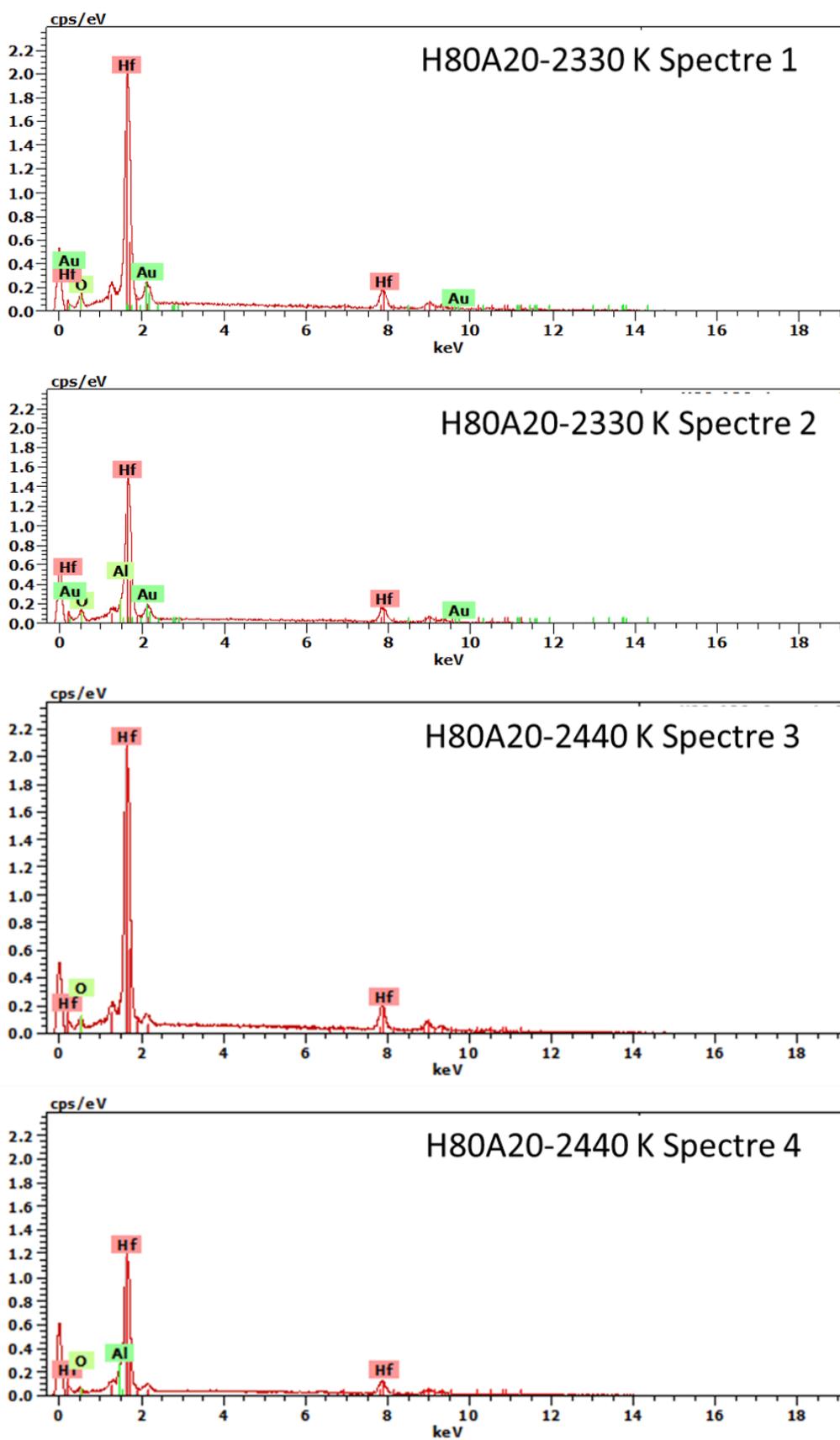


Figure 124. Spectres EDS sur les sections des échantillons Hf0A20 oxydés à 2330 et 2440 K présentés en **Figure 123**

b. Z80A20

Concernant la nuance Z80A20, la surface semble recouverte de deux phases (**Figure 125 a, b**) : l'une fondue et l'autre constituée de grains de forme dendritique. En effet, étant donné les contrastes de l'image prise avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés (**Figure 125 c,d**), la phase foncée serait de l'alumine et les grains clairs de forme allongée seraient de la zircone identifiée par DRX. Cette formation de grains de forme dendritique ressemble à l'apparition de l'eutectique (ZrO₂-Al₂O₃) figé au cours du refroidissement rapide lors de l'arrêt de l'essai et viendrait confirmer la présence d'alumine. L'épaisseur oxydée est plus faible que celle du segment 1 avec 80 μm (**Figure 125 e**), et l'analyse EDS indique principalement de la zircone et une très faible quantité d'alumine (**Figure 125 f**). Ceci peut correspondre à la vaporisation de l'alumine fondue en surface lors de l'essai, accélérée par la faible pression dans l'enceinte du réacteur (1000 Pa). Cette vaporisation expliquerait le plus faible gain de masse à cette température. Cependant, contrairement à la nuance H80A20 aux mêmes températures, aucune perte de masse n'a été observée pour cette composition. Il y a une plus grande quantité d'alumine présente en surface pour la composition ZrB₂-20 vol.% AlN par rapport à HfB₂-20 vol.% AlN. Cette plus grande quantité d'alumine en surface pourrait permettre une meilleure protection contre l'oxydation due à la viscosité relativement élevée cette dernière (**Figure 126**) et pourrait être due à la migration d'alumine au sein du matériau. En effet, Blomquist *et al.* et Urbain ont mesuré une viscosité de l'ordre de 0,03-0,04 Pa.s au-delà de la température de fusion de l'alumine, ce qui à titre de comparaison est 30 fois plus élevé que l'eau, à température ambiante [105,106]. A ce stade, il est difficile de conclure sur la raison pour laquelle la composition ZrB₂-20 vol.% AlN présente plus d'alumine en surface à 2390 K que HfB₂-20 vol.% AlN au même niveau de température.

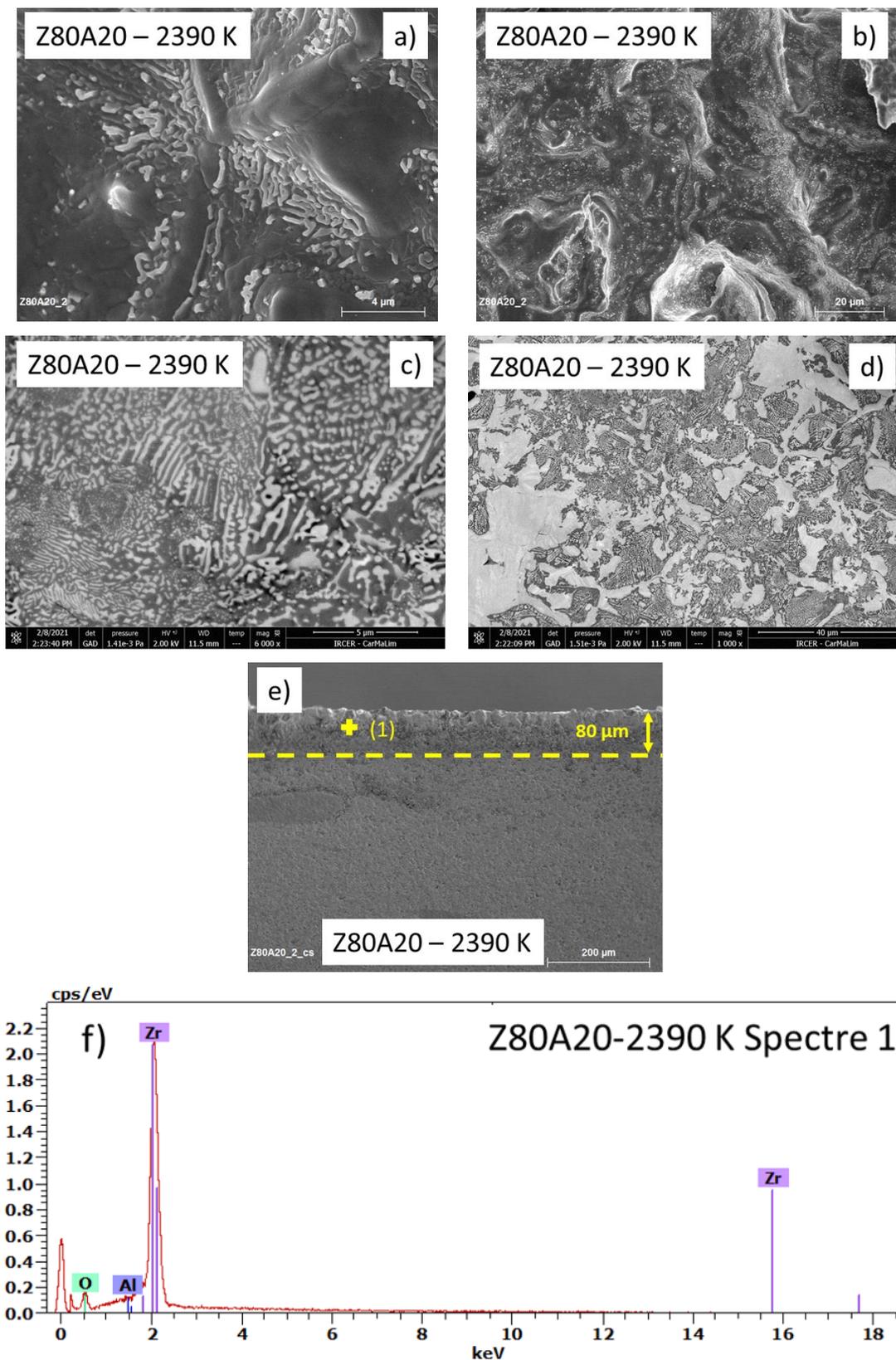


Figure 125. Images MEB a), b) de la surface de l'échantillon Z80A20 oxydé à 2390 K (x6000 et x1000) et c), d) prises avec un MEB environnemental en électrons rétrodiffusés (x6000 et x1000), e) section de l'échantillon Z80A20 oxydé à 2390 K et f) spectre EDS obtenu dans l'épaisseur oxydée

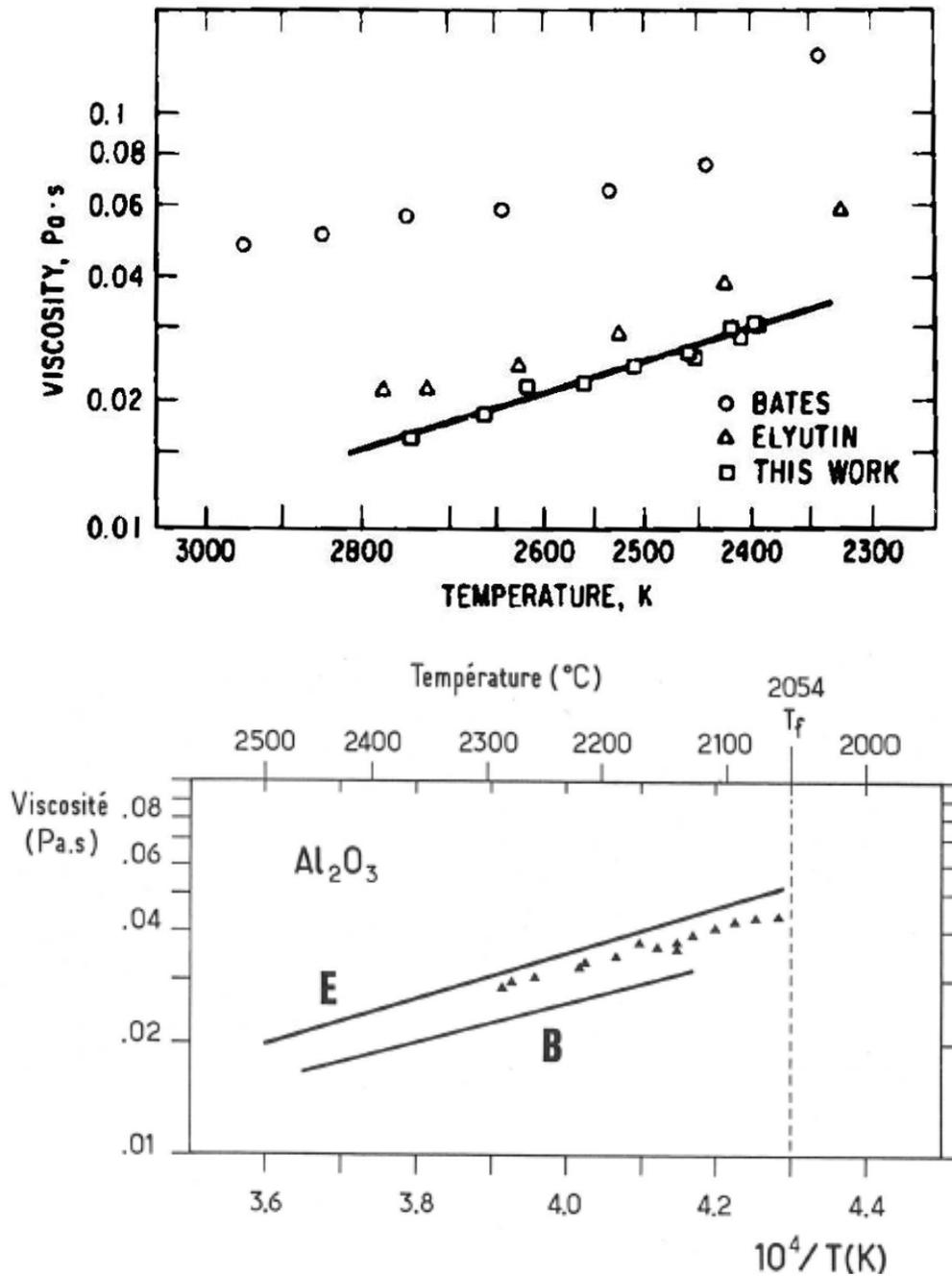


Figure 126. Viscosité de l'alumine fondue en fonction de la température d'après Blomquist *et al.* [105] et d'après Urbain [106]

III. 3. Segment 3 – 2440 K à T_{max}

Une reprise de masse est observée à partir de 2440 K pour les deux nuances étudiées, H80A20 et Z80A20. Les températures maximales atteintes sur les deux nuances sont différentes pour les mêmes raisons que sur les compositions avec l'ajout SiC et avec l'ajout TaSi₂ : à T_{max} , les seuls oxydes formés sont l'hafnie ou la zirconne. Les résultats obtenus sur le

segment 3 de la nuance H80A20 sont tout d'abord présentés suivis par ceux de la nuance Z80A20.

a. H80A20

La température maximale atteinte lors de l'essai solaire sur l'échantillon H80A20 est de 2470 K. La surface et la section de l'échantillon H80A20 oxydé à 2470 K sont présentées en **Figure 127**. A fort grossissement, des amas ressemblant à une formation eutectique HfO₂-Al₂O₃ sont visibles. Des analyses EDS ont été réalisées sur deux zones, l'une sur les amas (Spectre 1) et l'autre sur la surface plus plane (Spectre 2). Il apparaît que les amas contiennent plus d'alumine que la surface plane laissant supposer que de l'hafnie soit présente sous cette fine couche d'alumine figée par trempe lors du refroidissement rapide et provoquant la formation d'un eutectique (**Figure 128**). A faible grossissement, on voit que la surface est composée d'hafnie de forme colonnaire. Une explication possible au gain de masse mesuré à cette température et aux observations microscopiques serait liée à trois phénomènes simultanés : tout d'abord, la vaporisation de l'alumine fondue formée en surface en début d'essai, puis l'alumine fondue en profondeur remonterait vers la surface, protégeant ainsi l'intégrité du matériau et enfin, la formation d'alumine sous la couche d'extrême surface qui servirait de barrière à l'oxydation en ralentissant la diffusion de l'oxygène dans le matériau (**Figure 115 3**). Une plus grande quantité d'alumine remonterait en surface à 2470 K par rapport à 2330 K dû au gradient de température à l'intérieur du matériau lors de l'oxydation. A cette température, l'alumine formée en profondeur remonterait plus facilement car sa viscosité diminue avec la température (**Figure 126**). L'épaisseur oxydée est de 270 µm et semble constituée de deux couches. Des analyses par Spectroscopie Raman sont en cours pour identifier la nature de ces deux couches. Il est possible que la couche la plus proche du matériau intact soit appauvrie en AlN du fait de la migration de l'alumine vers la surface. Aucune perte de masse n'a été observée à cette température. Il est important de noter que la surface oxydée ne présente aucune porosité ce qui pourrait expliquer la bonne tenue à l'oxydation de cette composition.

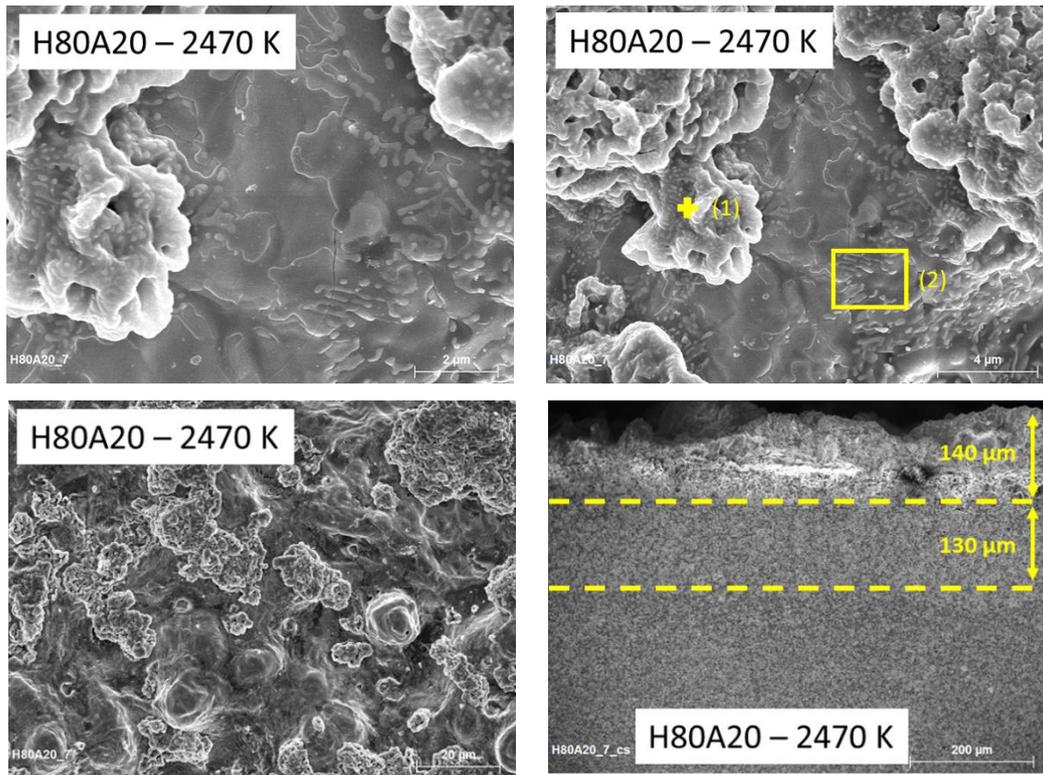


Figure 127. Images MEB de surface de l'échantillon H80A20 oxydé à 2470 K à trois grossissements (x10000, x6000 et x1000) et de la section correspondante

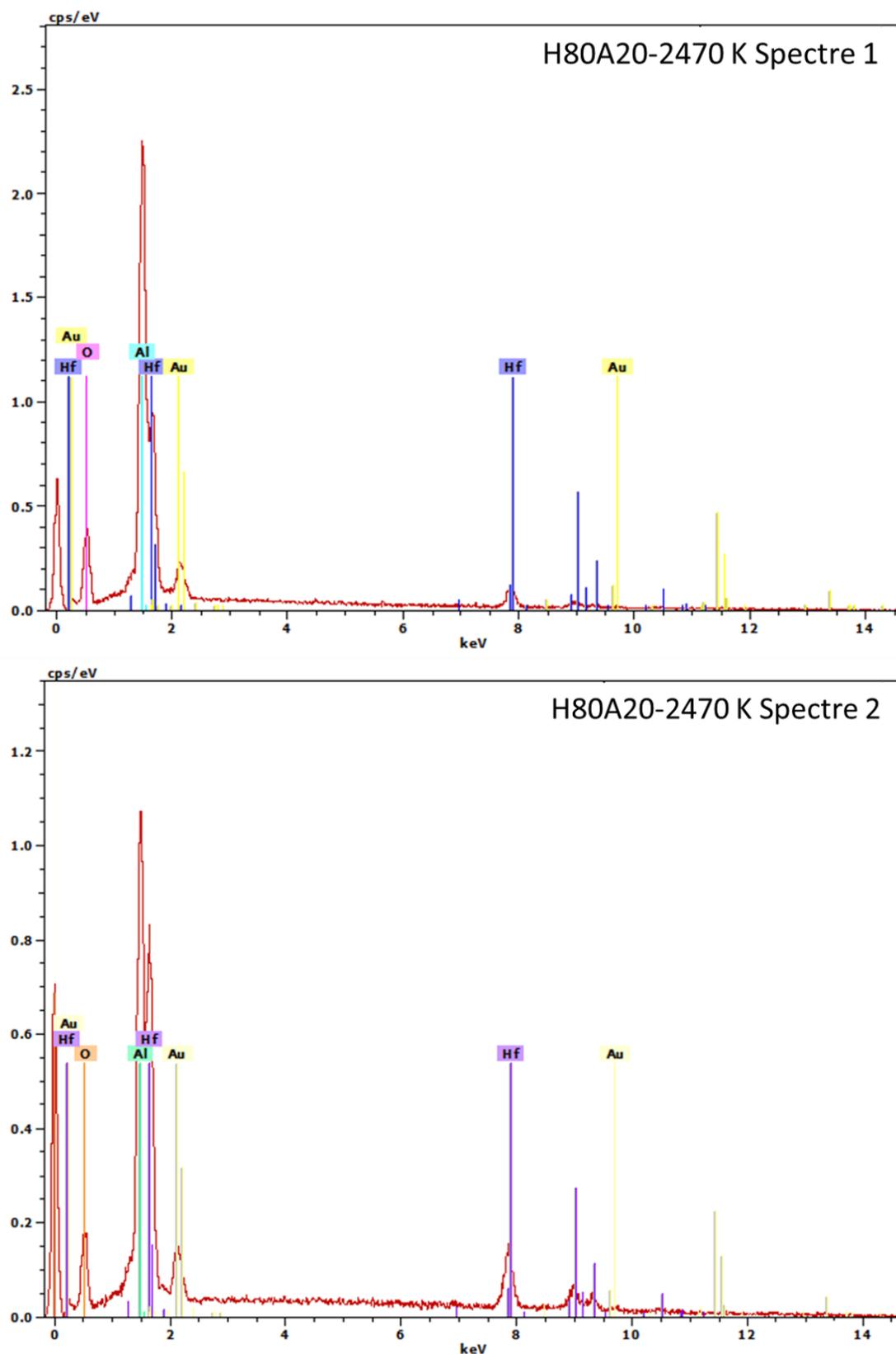


Figure 128. Spectres EDS sur la surface de l'échantillon H80A20 oxydé 2470 K présenté en Figure 127

b. Z80A20

La température maximale atteinte lors de l'essai solaire sur l'échantillon Z80A20 est de 2600 K. Les surfaces et les sections correspondantes des échantillons Z80A20 oxydés à 2500 et 2600 K sont présentées en **Figure 129**. A 2500 K, quelques grains de couleur claire sont visibles aux joints de grains sur une phase plus foncée. A 2600 K, des grains peuvent être distingués à plus fort grossissement, et à faible grossissement le relief de surface est très similaire à celui de l'échantillon H80A20 oxydé à 2470 K avec des formations de zircone colonnaires (**Figure 127**). Cependant, aucun amas d'alumine n'est présent à 2600 K. Il est possible qu'un mécanisme d'oxydation similaire à celui de H80A20 soit impliqué ici, avec trois phénomènes conjugués : la vaporisation de l'alumine formée en surface, la migration d'alumine fondue en profondeur vers la surface et la formation d'une couche d'alumine intermédiaire entre la couche d'oxyde d'extrême surface et le matériau intact, ceci réduisant la diffusion de l'oxygène dans le matériau (**Figure 115 3**). L'absence d'amas d'alumine à 2600 K peut être expliquée par une vaporisation plus rapide de l'alumine à cette température.

Les épaisseurs oxydées sont relativement faibles comparées à l'homologue SiC oxydé à cette température, avec seulement 200 µm pour Z80A20 contre 270 µm pour Z80S20. A ces températures, 2500 et 2600 K, les épaisseurs oxydées ne semblent composées que d'une seule couche et les analyses EDS réalisées sur l'échantillon Z80A20 oxydé à 2600 K tendent à montrer qu'elle est composée uniquement de zircone (**Figure 129**). Aucune perte de masse n'a été mesurée sur toute la gamme de température 1980 à 2600 K pour Z80A20. Ce résultat sur cette composition est très encourageant pour des applications dans le domaine spatial et hypersonique.

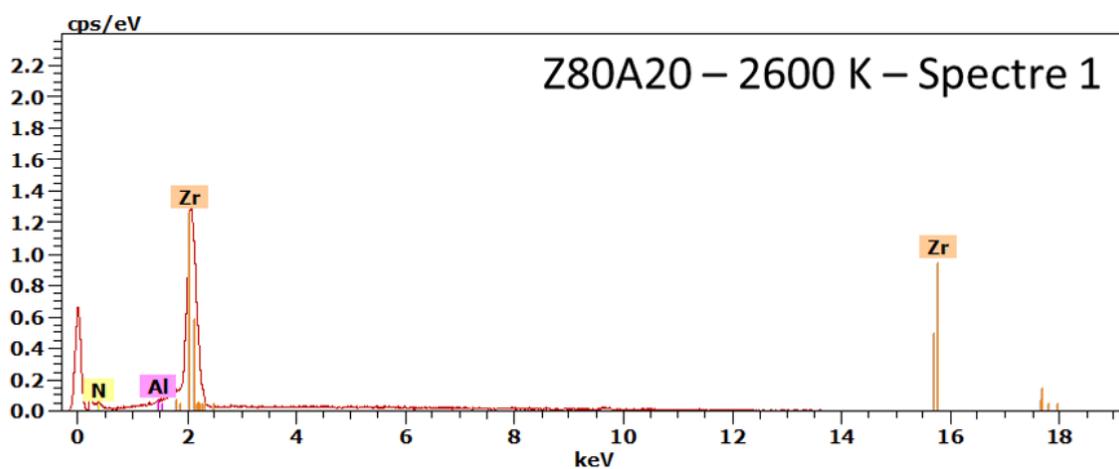
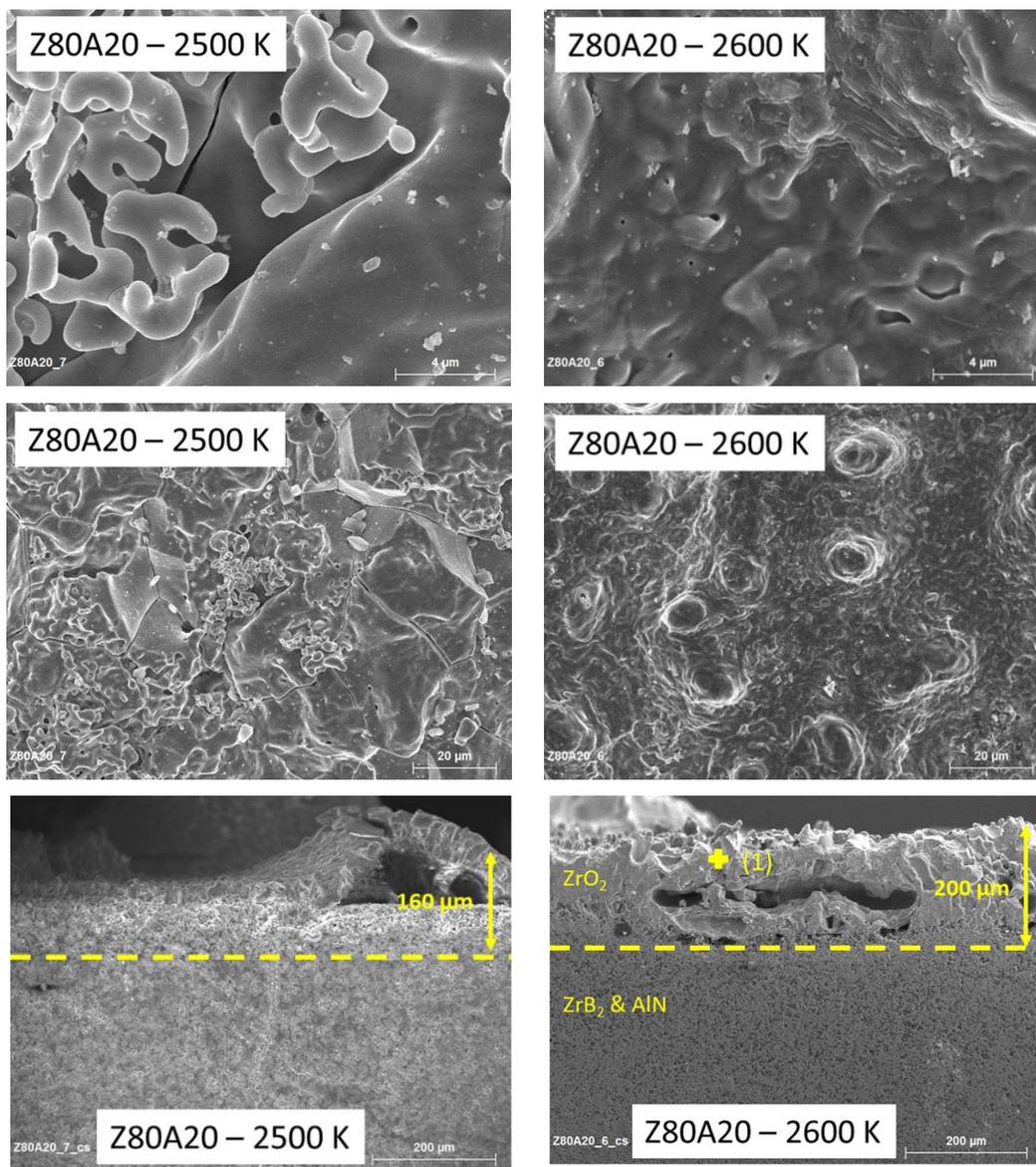


Figure 129. Images MEB des surfaces des échantillons Z80A20 oxydés à 2500 et 2600 K à deux grossissements (x6000 et x1000) et des sections correspondantes et spectre EDS

IV. Comportement à l'oxydation des échantillons avec 30 vol.% AlN

Etant donné les résultats encourageants obtenus sur les échantillons avec 20 vol.% AlN, quelques essais ont été réalisés sur ceux avec 30 vol.% AlN afin de déterminer si une plus grande proportion de cet ajout était bénéfique ou pas à la résistance à l'oxydation. Il est important de noter que les conditions de frittage ont été calquées sur celles des échantillons homologues en SiC mais celles-ci n'étaient pas optimisées pour les nuances avec AlN. Les échantillons avec 30 vol.% AlN n'étaient donc pas suffisamment denses pour les essais d'oxydation avec des densités relatives de 97 % et 90 % pour H70A30 et Z70A30 respectivement. Les essais sur ces derniers ont été réalisés autour de la température de fusion de l'alumine et à la température maximale : 2500 K pour H70A30 et 2630 K pour Z70A30. Les images MEB des surfaces de ces échantillons après oxydation sont présentées en **Figure 130**. Autour de la température de fusion de l'alumine (2320-2330 K), sur les deux échantillons, une plus grande quantité d'alumine cristallisée paraît visible comparativement à ceux avec 20 vol.% AlN présentés précédemment (**Figure 111**). A la température maximale atteinte, les deux échantillons semblent présenter des fissures et de gros grains.

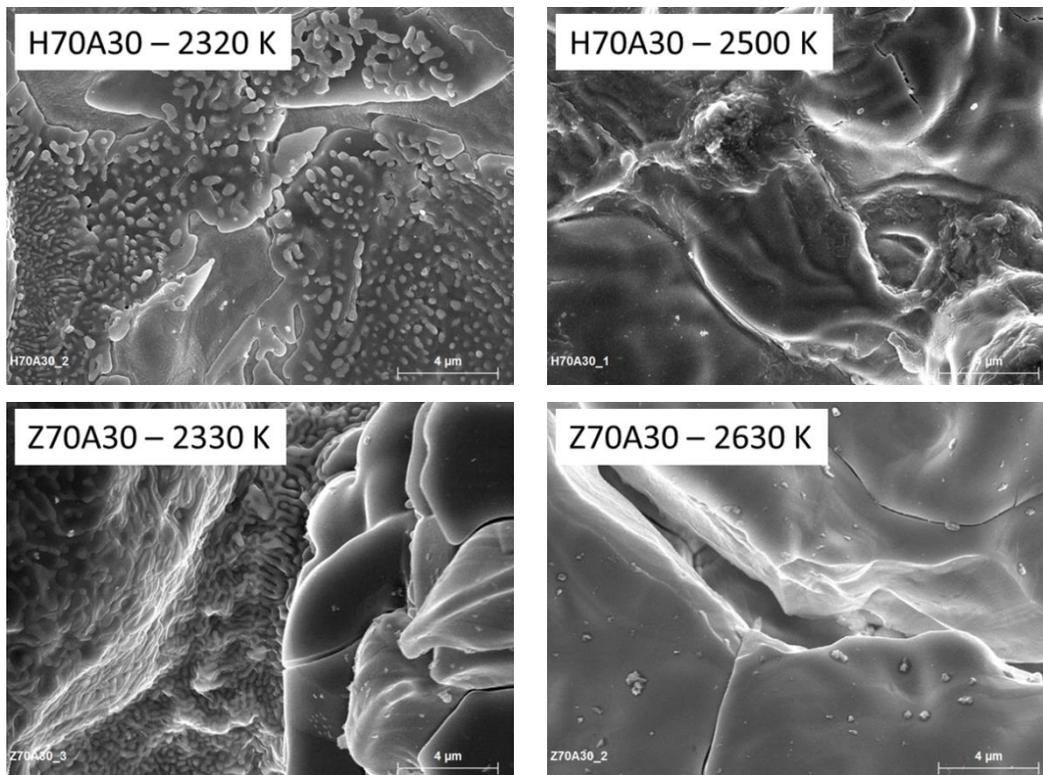


Figure 130. Images MEB de surfaces des échantillons avec 30 vol.% AlN : H70A30 oxydés à 2320 et 2500 K et Z70A30 oxydés à 2330 et 2630 K

La **Figure 131** présente les images prises au microscope optique des sections des échantillons avec 30 vol.% AlN. Il apparaît que sur tous les échantillons deux zones distinctes sont visibles, une plus blanche en extrême surface et une foncée en dessous. A ce stade de l'étude, il est difficile de conclure sur la composition chimique de ces deux zones. Des caractérisations supplémentaires comme des analyses par spectroscopie Raman – en cours – pourront permettre d'identifier la nature des phases présentes. Nous pouvons cependant noter que les épaisseurs impactées par les phénomènes d'oxydation sont très importantes avec : 380 μm pour H70A30 et 270 μm pour Z70A30 à 2330 K, 280 μm pour H70A30 à 2500 K et 290 μm pour Z70A30 à 2630 K. Ces nuances ont donc été très sensibles à l'oxydation. Il est possible que les porosités présentes initialement après frittage aient été néfastes vis-à-vis de la résistance à l'oxydation en permettant une circulation de l'oxygène via les pores. Il serait intéressant de réaliser des essais aux mêmes températures sur des échantillons totalement denses.

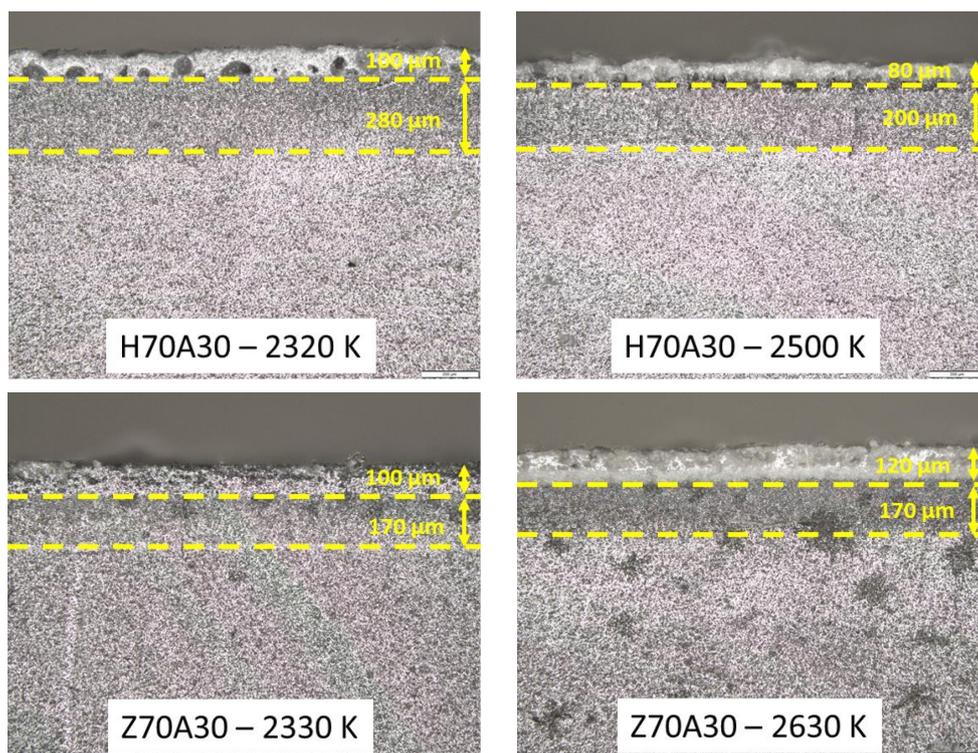


Figure 131. Images des sections des échantillons avec 30 vol.% AlN obtenues par microscopie optique

V. Conclusion

Des échantillons avec 20 et 30 vol.% AlN ont été frittés et oxydés de 1980 à 2600 K sous plasma d'air pendant 300 s. Les compositions avec 20 vol.% AlN ont démontré une très bonne résistance à l'oxydation avec une perte de masse seulement à partir de 2360 K pour la composition HfB₂-20 vol.% AlN et aucune perte de masse jusqu'à 2600 K pour la composition ZrB₂-20 vol.% AlN. Il semble que la formation d'alumine permette une protection efficace vis-à-vis de l'oxydation. A plus faible température (inférieure à 2330 K), il semble que de l'alumine se forme en surface et permet une bonne protection. Au-delà de sa température de fusion, une explication possible serait que de l'alumine fondue à l'intérieur du matériau vienne remonter en surface et protège le matériau et que l'alumine formée en profondeur réduirait la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau. Les compositions avec 30 vol.% AlN ont présenté de fortes pertes de masses au-delà de 2330 K, mais les échantillons sur lesquels les essais ont été réalisés n'étaient pas denses. Il serait intéressant de reproduire ces essais sur des échantillons totalement denses. Des analyses par spectroscopie Raman seront faites prochainement sur des sections afin d'identifier les compositions des couches d'oxydes présentant un aspect visuel différent. De plus, d'après Seya *et al.*, il est possible de mettre en évidence la présence de l'eutectique HfO₂-Al₂O₃ par spectroscopie Raman [107]. Les surfaces où la présence de cet eutectique est fortement soupçonnée seront donc également analysées. Ces caractérisations complémentaires permettront certainement de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation de ces nouvelles compositions et d'expliquer leur intérêt pour des applications spatiales.

VI. Bilan général sur la tenue à l'oxydation des différentes compositions

Les échantillons avec 20 vol.% d'ajout ont été regroupés par composition et classés en fonction de la température à laquelle ils ont été oxydés dans la **Figure 132**. La **Figure 132** présente également les variations de masse après oxydation (positive, nulle ou négative). La gamme de température étudiée dans cette thèse est étendue, de 1800 à 2600 K. Il apparaît que tous les échantillons sont dans un état correct, d'un point de vue macroscopique, après 300 s sous plasma d'air.

Chronologiquement, le SiC a été le premier ajout que nous avons étudié afin d'avoir une référence dans nos conditions d'oxydation (1000 Pa sous plasma d'air). Cet ajout présente une perte de masse dès 2000 K, pour les compositions à base HfB₂ tout comme ZrB₂. Ces

compositions ne sont donc pas adaptées pour les applications visées. Des compositions avec 30 vol.% SiC ont également été étudiées mais les résultats étaient moins bons que pour les compositions avec 20 vol.% SiC.

Ensuite, le TaSi₂ a été envisagé car la littérature recense un oxyde mixte réfractaire Zr₆Ta₂O₁₇ ou Hf₆Ta₂O₁₇. De plus, certaines études s'accordent à dire que l'ajout TaSi₂ améliore la résistance à l'oxydation. Il apparaît que le remplacement du SiC par TaSi₂ a permis d'améliorer la résistance à l'oxydation sous plasma d'air dans nos conditions jusqu'à 2180 K avec aucune perte de masse et des échantillons en bon état. Cependant, au-delà de cette température qui est proche de la température de fusion du Ta₂O₅, des pertes de masse ont été observées sur les deux compositions. TaSi₂ n'est donc pas le meilleur ajout pour les applications visées.

Enfin, afin de s'affranchir totalement de la présence de silicium dans les compositions, notre choix s'est porté sur AlN qui semblait prometteur. La composition HfB₂-20 vol.% AlN a permis d'améliorer la résistance à l'oxydation jusqu'à 2330 K avec une légère prise de masse jusqu'à cette température. Cependant, autour de la température de fusion de l'alumine (2323 K), les échantillons à base HfB₂ ont subi une perte de masse importante, certainement due à la vaporisation de cette dernière qui semble plus importante sur ce type de composition. Il apparaît donc que la composition la plus prometteuse est ZrB₂-20 vol.% AlN qui ne présente aucune perte de masse sur toute la plage étudiée et notamment jusqu'à 2600 K. Les mécanismes d'oxydation qui font que cette composition n'a subi aucune perte de masse nécessitent des caractérisations complémentaires afin d'être pleinement compris. Quelques essais sur des compositions avec 30 vol.% AlN ont été réalisés mais les résultats obtenus montrent des pertes de masse importantes au-delà de 2330 K.

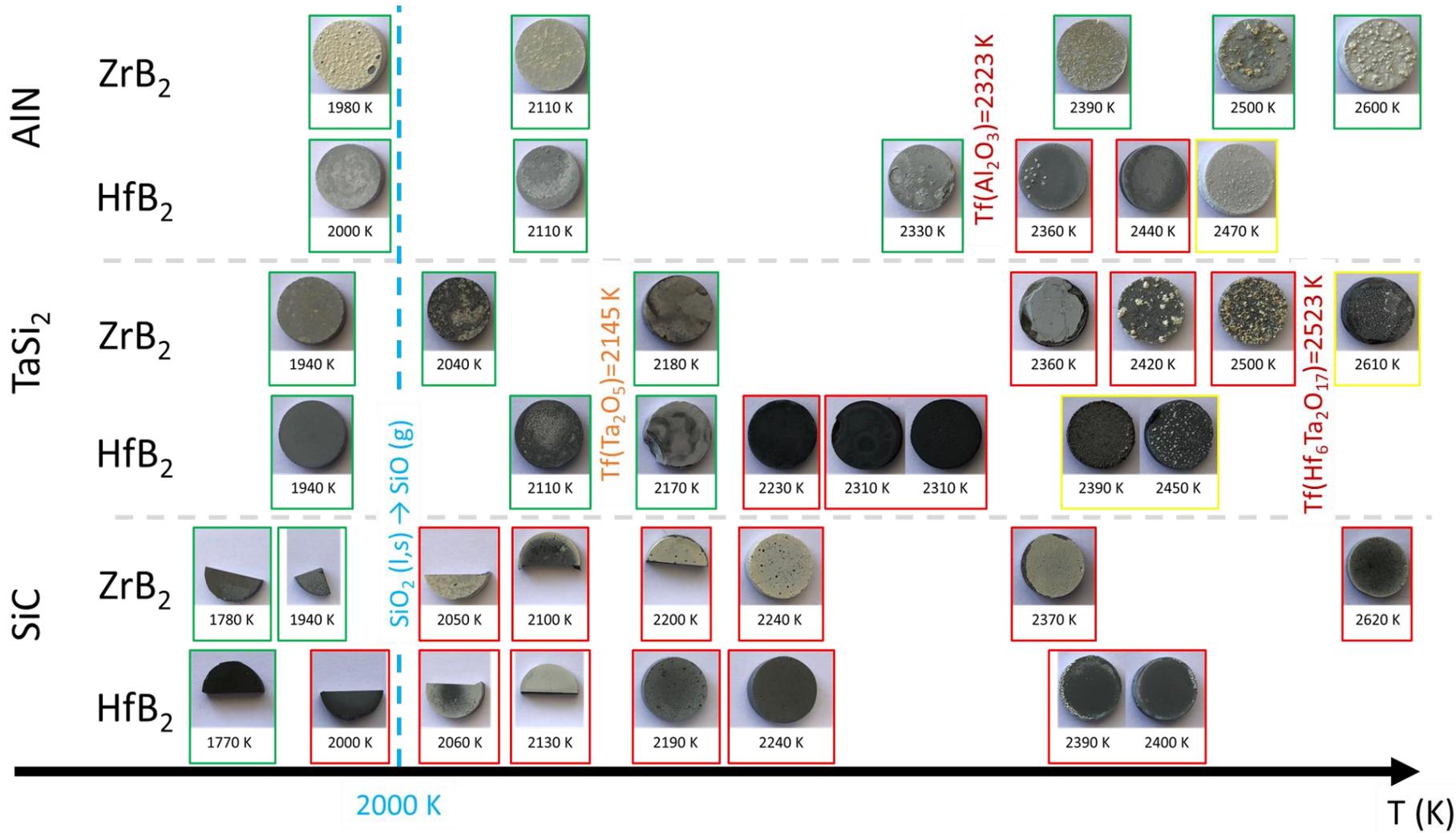


Figure 132. Photos des échantillons avec 20 vol.% d'ajout : □ Prise de masse/variation de masse nulle, □ Perte de masse, □ Reprise de masse après une perte de masse

Chapitre VI : Mesures d'émissivité à haute température

I. Introduction

L'émissivité totale hémisphérique est une caractéristique importante pour des applications spatiales. En effet, lors de la rentrée atmosphérique, certaines parties du véhicule (notamment le nez et les bords d'attaques) s'échauffent et l'émission de rayonnement par les matériaux de protection de ces éléments permet de dissiper la chaleur. Il est donc nécessaire que l'émissivité à haute température soit la plus élevée possible pour évacuer au mieux la chaleur. La mesure de l'émissivité à haute température sur les UHTCs est un point important compte tenu de l'impact sur l'équilibre thermique global et sur les températures de surface pendant la rentrée. L'émissivité est une donnée essentielle pour l'utilisation des UHTCs en tant que matériaux de protection thermique. Étant donné que celle-ci dépend notamment de l'état de surface et des modifications de composition dues à l'oxydation à des températures élevées, il est nécessaire de disposer de données expérimentales fiables obtenues dans des conditions d'essai pertinentes. Malgré l'importance de l'émissivité, peu d'expériences ont été rapportées sur ce sujet concernant les UHTCs. Ce sixième chapitre porte donc sur la mesure de l'émissivité à haute température sur les compositions étudiées dans cette thèse.

II. Emissivité : définition et intérêt pour les applications spatiales

L'émissivité est définie comme le rapport de la luminance spectrale directionnelle d'un matériau et de la luminance spectrale directionnelle du corps noir à la même température. Elle dépend de nombreux facteurs et notamment de la morphologie de surface (rugosité), de la composition chimique (borure, oxyde) et de la température. Elle peut être spectrale, et dépend aussi de la direction. Pour quantifier l'échange radiatif, les données relatives à l'émissivité spectrale directionnelle à la température d'usage de la surface sont nécessaires. L'émissivité spectrale directionnelle est également nécessaire pour effectuer des mesures pyrométriques, i.e. le processus par lequel la température de la surface d'un matériau est déduite du rayonnement émis par celle-ci. De telles données détaillées pour des matériaux particuliers sont rares dans la littérature. La plupart des données disponibles portent sur une gamme spectrale limitée et concernent principalement la direction normale. Pour cette raison, les valeurs d'émissivité peuvent être intégrées selon la direction, la longueur d'onde ou les deux. Les valeurs d'émissivité intégrées par rapport à toutes les longueurs d'onde sont regroupées sous le terme d'émissivité totale. Les valeurs intégrées par rapport à toutes les directions sont regroupées cette fois-ci sous le terme d'émissivité hémisphérique.

Le réacteur MEDIASE permet la mesure de l'émissivité spectrale directionnelle à très haute température sous atmosphère contrôlée. Des mesures d'émissivité spectrale normale sur la bande 1,4 - 14 μm , à des températures allant jusqu'à 2000 K sous atmosphère contrôlée, ont donc été réalisées. En effet, en raison de la taille des échantillons (25 mm de diamètre), nous avons seulement mesuré l'émissivité spectrale normale et l'émissivité normale totale a donc été calculée en intégrant les valeurs d'émissivité spectrale sur toute la gamme mesurée.

III. Dispositif expérimental et méthode de mesure de l'émissivité à haute température (MEDIASE)

La méthode directe utilisée au laboratoire PROMES-CNRS est celle qui correspond directement à la définition de l'émissivité : la luminance spectrale directionnelle (L'_λ) du matériau est mesurée ainsi que sa température pour calculer la luminance spectrale du corps noir (L^0_λ) à la même température. Le rapport des luminances donne l'émissivité spectrale directionnelle (ε'_λ). L'émissivité totale normale (ε^\perp) est ensuite obtenue par intégration.

$$\varepsilon'_\lambda = L'_\lambda / L^0_\lambda$$

$$\varepsilon^\perp = \int_{1,4}^{14} \varepsilon'_\lambda d\lambda$$

Des mesures d'émissivité à basse pression (1000 Pa) sur des échantillons pré-oxydés sous plasma d'air ont été réalisées à l'aide du dispositif expérimental MEDIASE placé au foyer du four solaire de 1 MW (**Figure 62**) et schématisé en **Figure 63** [83–87]. Lors des mesures, l'échantillon est placé dans une chambre maintenue à 1000 Pa sous flux d'air, la face avant de l'échantillon (non pré-oxydée) est exposée au flux solaire, contrôlé par l'ouverture progressive des portes du four afin de chauffer l'échantillon. La mesure de la luminance spectrale est réalisée sur la face arrière (pré-oxydée) selon la direction normale par le spectroradiomètre via un jeu de miroirs et une fenêtre en iodobromure de thallium (KRS5).



Figure 133. Grand four solaire d'Odeillo

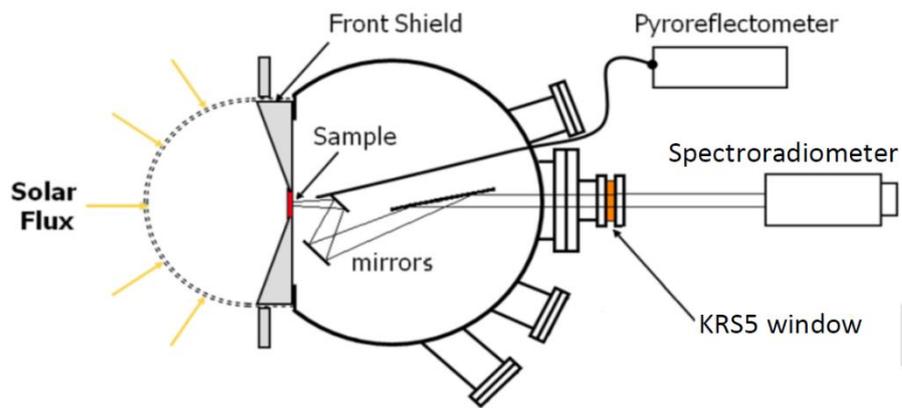


Figure 134. Schéma du dispositif MEDIASE [86]

IV. Mesures d'émissivité spectrale normale sur les compositions avec 20 vol.% d'ajout

Un exemple de spectre d'émissivité normale spectrale sur la bande 1,4-14 μm à différentes températures est présenté en **Figure 135** pour un échantillon Z80S20. Les valeurs d'émissivité spectrales sont donc intégrées par rapport aux longueurs d'onde pour obtenir l'émissivité totale normale.

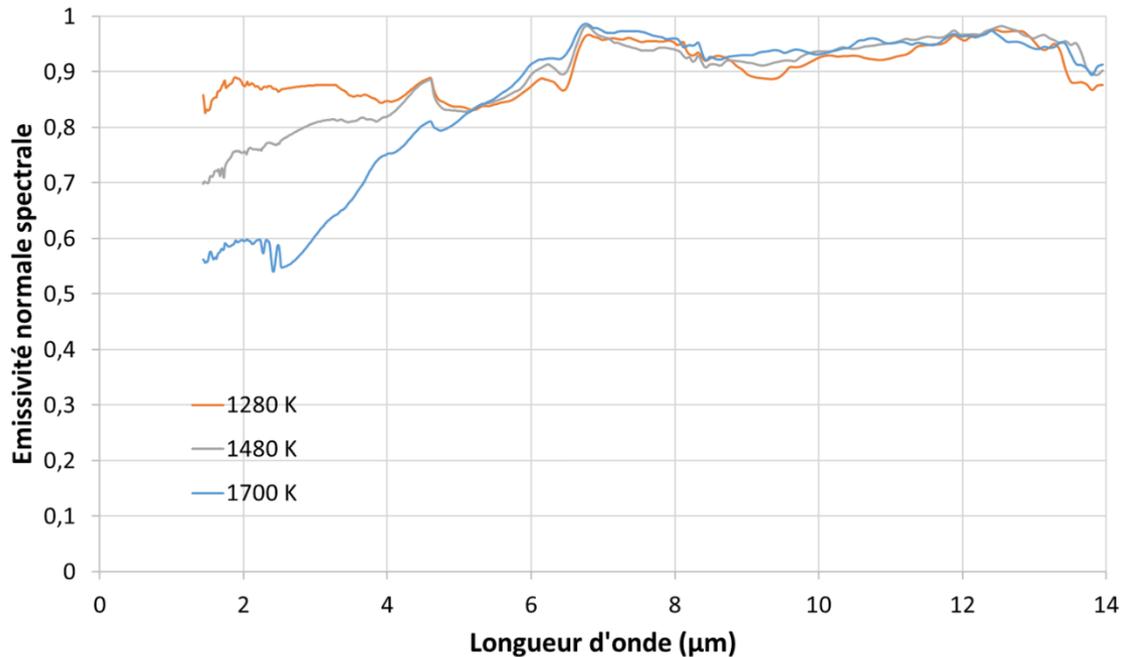


Figure 135. Evolution de l'émissivité normale spectrale mesurée à différentes températures pour un échantillon Z80S20 pré-oxydé sous plasma d'air

Dans le cadre de la thèse de Piriou [30], des mesures d'émissivité totale normale ont été réalisées sur un échantillon H80S20 oxydé *in situ* pendant la mesure de l'émissivité. Les mesures avaient été arrêtées autour de 1500 K en raison de dégagements gazeux qui rendaient la mesure impossible. L'émissivité totale normale de 1100 à 1500 K issue de ces mesures est présentée en **Figure 136**. Il apparaît qu'au début de l'essai, à 1100 K, l'émissivité totale normale est relativement faible, autour de 0,5 et la valeur atteint 0,7 à 1500 K. Cette augmentation est due à l'oxydation de la surface au cours de l'essai. Il est donc important de procéder à cette étape de pré-oxydation sous plasma d'air afin d'avoir un état de surface représentatif des conditions de rentrée atmosphérique. Les valeurs d'émissivité totale normale obtenues dans le cadre de la thèse de Piriou n'ont donc pas été prises en compte par la suite.

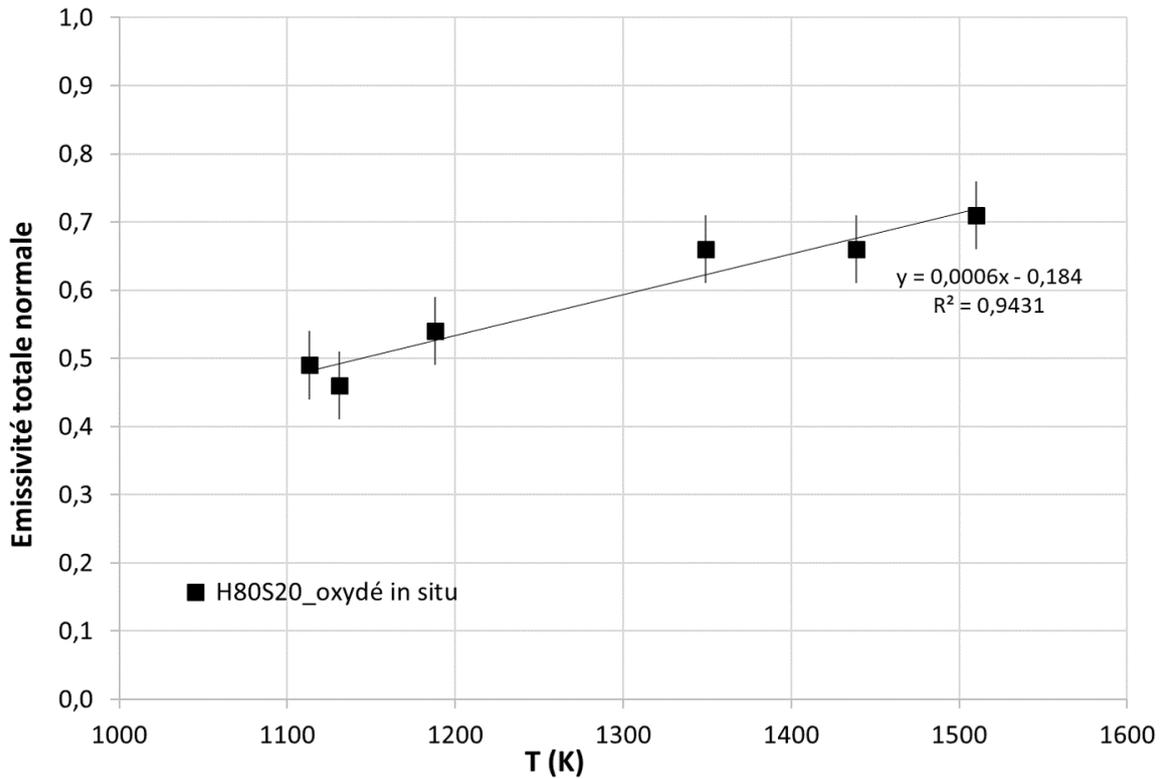


Figure 136. Emissivité totale normale issue de mesures sur un échantillon de H80S20 oxydé *in situ* [30]

Avant les mesures d'émissivité, les échantillons ont donc été pré-oxydés dans le dispositif MESOX sous plasma d'air à 1000 Pa afin d'obtenir une surface similaire en termes de microstructure et de composition chimique à celles obtenues dans l'étude d'oxydation (**Tableau 15**). Les données obtenues pour l'émissivité normale totale en fonction de la température à une pression d'air totale de 1000 Pa pour toutes les compositions sont présentées en **Figure 137**. L'émissivité normale totale est relativement constante dans la gamme de température pour toutes les compositions en considérant l'incertitude (5%) excepté pour H80A20 qui semble avoir une émissivité plus faible. L'émissivité totale normale est autour de 0,9 pour les composites à base HfB_2 , et 0,80-0,85 pour les matériaux à base ZrB_2 .

Tableau 15. Température de pré-oxydation des échantillons

Echantillon	T pré-oxydation (K)
H80S20	2220
H80T20	1910-2270
Z80S20	2310
Z80T20	2000
Z80A20	2220-2340
H80A20	2280

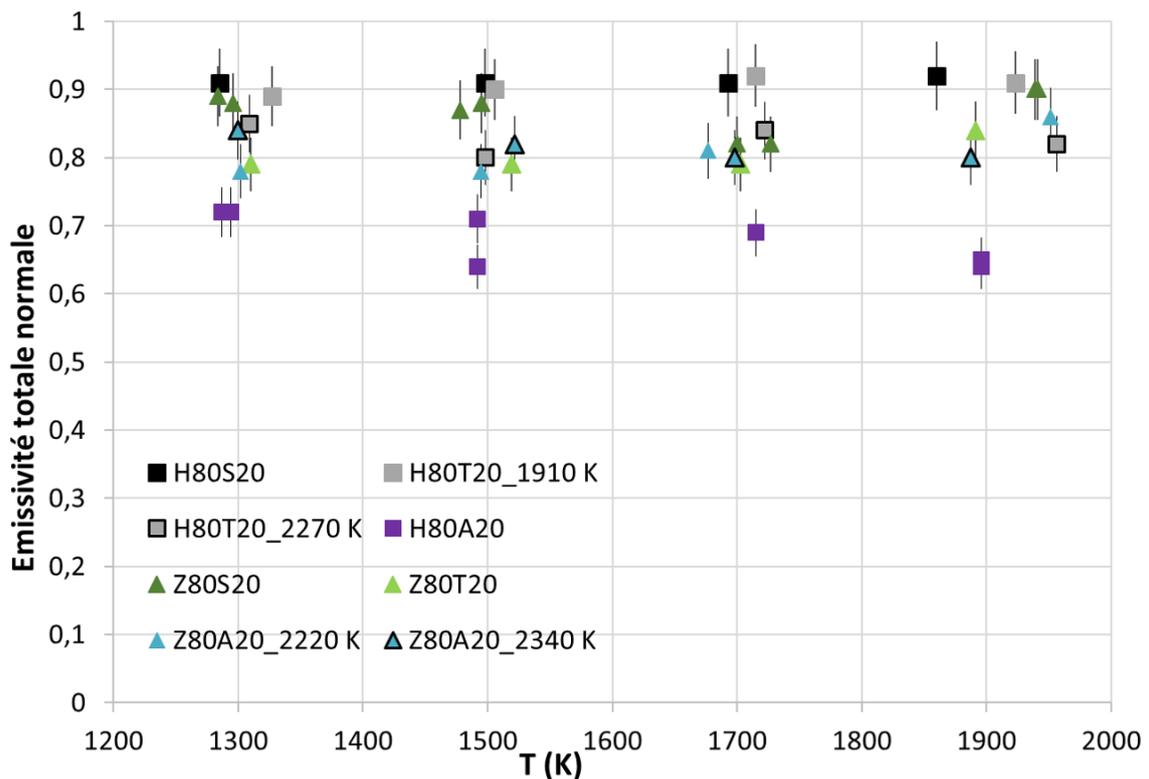


Figure 137. Evolution de l'émissivité totale normale en fonction de la température pour les compositions : H80S20, H80T20, Z80S20, Z80T20, Z80A20, H80A20 pré-oxydées aux températures données dans le **Tableau 15**

Les propriétés radiatives ont été mesurées sur des composites ZrB_2 -SiC par Scatteia *et al.* [108] et Meng *et al.* [109] avec deux méthodes différentes et différents états de surface et/ou compositions. Scatteia *et al.* ont mesuré directement la luminance directionnelle totale sur un échantillon ZrB_2 -20 vol.% SiC avec le dispositif MEDIASE mais avec un radiomètre (0,6-40 μ m) [108]. L'échantillon a été oxydé *in situ* et la pression totale était fixée à 200 Pa. L'émissivité hémisphérique totale mesurée à 1680 K par Scatteia *et al.* donne une valeur de

0,72, bien inférieure à celle que nous avons mesuré (0,83 à 1700 K), car l'oxydation a été faite *in situ* et à très basse pression, contrairement à notre protocole où les échantillons ont été pré-oxydés sous un plasma d'air [108]. Meng *et al.* ont utilisé un spectromètre FTIR pour mesurer l'émissivité spectrale de plusieurs échantillons de ZrB₂-20 vol.% SiC-15 vol.% C pré-oxydés dans un four à induction dans la gamme de température 1373-2073 K à pression atmosphérique [109]. Meng *et al.* ont mesuré une émissivité de 0,78 à 1873 K, ce qui est différent de notre résultat de 0,90 à 1940 K, du fait de la composition initiale qui incluait du carbone contrairement à notre étude [109]. Aucune mesure d'émissivité n'a été trouvée dans la littérature sur des matériaux HfB₂-SiC à très haute température.

Concernant les compositions avec TaSi₂, Justin et Jankoviak rapportent des mesures d'émissivité hémisphérique totale sur des compositions (Zr/Hf)B₂-20 vol.% SiC 20 vol.% TaSi₂ pré-oxydés à 1273 K jusqu'à 1073 K [53]. Les valeurs d'émissivité obtenues étaient supérieures à 0,8 tout comme dans notre étude, mais pour des températures d'essais bien plus basses.

Aucune mesure d'émissivité n'avait à ce jour été faite sur des matériaux (Zr/Hf)B₂-AlN. Les résultats de la composition Z80A20 sont très similaires aux autres. Cependant, H80A20 semble avoir une émissivité légèrement plus faible, de l'ordre de 0,7. Une explication possible serait que l'alumine formée par oxydation en surface soit semi-transparente et que l'émissivité de la composition soit sous-estimée car la mesure prendrait en compte celle du diborure présent en dessous qui a une émissivité bien plus faible que celles des oxydes de surface. En effet, Scatteia *et al.* ont mesuré l'émissivité spectrale hémisphérique des compositions ZrB₂-15 vol.% SiC et ZrB₂-15 vol.% SiC-10 vol.% HfB₂ sous 10 Pa air avec le dispositif MEDIASE [110]. Il en résulte que l'émissivité totale hémisphérique de ces matériaux est respectivement égale à 0,7 entre 1400 et 1720 K pour ZrB₂-15 vol.% SiC et passe de 0,6 à 0,7 entre 1420 et 1700 K pour la composition ZrB₂-15 vol.% SiC-10 vol.% HfB₂.

V. Conclusion

Des mesures d'émissivité spectrale normale ont permis de calculer l'émissivité totale normale à haute température jusqu'à 2000 K sous 1000 Pa air pour les différentes compositions avec 20 vol.% d'ajout, pré-oxydés sous plasma d'air, étudiées dans cette thèse. Il apparaît que les valeurs d'émissivité sont très élevées, autour de 0,8-0,9 pour la plupart des compositions. Cette donnée est importante pour des applications de type rentrée atmosphérique et des

valeurs élevées permettent donc de réduire l'échauffement d'un véhicule hypersonique. Très peu ou pas de données à ces niveaux de températures étaient disponibles dans la littérature sur ces nouveaux matériaux, il est donc important d'avoir pu mesurer ces émissivités.

Conclusions et perspectives

La problématique de cette thèse était de trouver de nouvelles compositions de céramiques ultra-réfractaires (UHTCs) permettant de résister à des conditions de rentrée atmosphérique : oxydation sous une atmosphère réactive (oxygène atomique) et à très haute température. Les UHTCs sont une piste prometteuse depuis les années 1960 avec notamment de bons résultats sur les borures. Les matériaux les plus étudiés actuellement pour cette application sont ZrB_2 et HfB_2 associés au SiC. Cependant, au-delà de 2000 K, le SiC n'assure plus une protection suffisante contre l'oxydation du fait de la vaporisation de la silice formée par oxydation. L'enjeu de cette thèse était donc de trouver des alternatives au carbure de silicium afin d'améliorer la résistance à l'oxydation des borures comme ZrB_2 et HfB_2 à très haute température.

Ce travail a débuté par une synthèse bibliographique présentée dans le chapitre I qui recense les matériaux actuels et les compositions les plus prometteuses vis-à-vis de leur résistance à l'oxydation. La littérature est relativement fournie sur les compositions $(Hf/Zr)B_2$ -SiC mais très peu d'études d'oxydation ont été réalisées sous plasma d'air. D'autres compositions prometteuses ont pu être dégagées avec notamment $TaSi_2$ qui en association avec le borure forme un oxyde mixte et AlN qui semble améliorer la résistance à l'oxydation. Suite aux choix des compositions les plus prometteuses, des échantillons massifs totalement denses ont été frittés par frittage flash par courant pulsé (SPS) avec des conditions adaptées développées dans le chapitre II. Les conditions de frittage des matériaux contenant du SiC ont été reproduits d'après les précédents travaux de Piriou [30], quant aux compositions avec $TaSi_2$ et AlN, les conditions de frittage ont dû être adaptées pour obtenir des matériaux totalement denses. Une fois les échantillons denses obtenus, ils ont été caractérisés pour s'assurer de leur pureté (par diffraction des rayons X) et de leur microstructure (par microscopie électronique). Le frittage de nouvelles compositions, notamment avec AlN, pourrait être amélioré notamment sur les matériaux avec 30 vol.% d'ajout pour lesquels les conditions choisies n'ont pas permis d'atteindre une densité maximale. De plus, des caractérisations complémentaires pourraient être faites – notamment de la microscopie électronique en transmission – sur les échantillons ZrB_2 -20 vol.% $TaSi_2$ qui présentent une solution solide $(Zr/Ta)B_2$ après frittage. Le dispositif solaire pour l'oxydation et les conditions dans lesquelles les matériaux ont été oxydés ont été présentés dans ce chapitre.

L'étude de la résistance à l'oxydation des nouvelles céramiques a débuté avec les compositions contenant du SiC car ces matériaux servent de référence (Chapitre III). Des échantillons avec 20 et 30 vol.% d'ajout ont été étudiés sous plasma d'air pendant 300 s sur

une plage de température allant de 1800 à 2600 K. Des mécanismes d'oxydation ont été détaillés et un mécanisme d'oxydation du SiC a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois avec l'apparition d'un plateau de perte de masse constante entre 2050 et 2250 K. Il apparaît que les compositions avec 20 vol.% SiC ont une meilleure tenue à l'oxydation et que la composition ZrB_2 -20 vol.% SiC a eu un meilleur comportement à l'oxydation avec une perte de masse plus faible que les autres compositions à 2600 K. Cependant, les matériaux contenant du SiC ont montré des pertes de masse dès 2000 K et ne sont donc pas adaptés pour l'application visée.

Un nouvel ajout a été choisi afin de s'affranchir progressivement de la présence de silicium dans les compositions et aux vues des bons résultats en oxydation dans la littérature, le $TaSi_2$ a été étudié. Des essais d'oxydation sur des composites $(Hf/Zr)B_2$ -20 vol.% $TaSi_2$ ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux sur les compositions avec l'ajout SiC. Il apparaît que le remplacement du SiC par $TaSi_2$ a permis une première amélioration vis-à-vis de l'oxydation jusqu'à 2200 K dû à la formation d'un oxyde mixte $(Zr/Hf)_6Ta_2O_{17}$ réfractaire. Cependant, une bonne résistance à l'oxydation au-delà de cette température est requise pour des applications de type rentrée atmosphérique hypersonique. Les mécanismes d'oxydation à l'origine de cette formation ont été détaillés dans le chapitre IV.

Pour les dernières compositions étudiées dans cette thèse, le choix s'est porté sur un ajout sans silicium : AlN (Chapitre V). L'étude d'oxydation a été menée dans les mêmes conditions que pour les deux ajouts précédents sur des compositions avec 20 et 30 vol.% d'ajout. La composition HfB_2 -20 vol.% AlN a démontré une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 2300 K et le matériau ZrB_2 -20 vol.% AlN a eu une très bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 2600 K, avec aucune perte de masse jusqu'à cette température. Cette dernière composition apparaît donc comme la plus prometteuse pour des applications spatiales et nécessite donc des études complémentaires pour mieux comprendre les mécanismes d'oxydation mis en jeu. Une explication possible de cette bonne tenue à l'oxydation serait que l'alumine – formée soit en surface soit en profondeur du matériau selon la température – agirait comme barrière contre l'oxydation.

Des mesures d'émissivité à haute température sur des échantillons de chacune des compositions étudiées avec 20 vol.% d'ajout ont été réalisées et les résultats sont détaillés dans le chapitre VI. Afin d'obtenir des surfaces représentatives, les échantillons ont été préalablement pré-oxydés dans les mêmes conditions que pour les essais d'oxydation (1000 Pa et sous plasma d'air). Il apparaît que les émissivités totales normales des matériaux

oxydés sont très élevées, entre 0,8-0,9, ce qui est adéquat pour des applications spatiales, notamment en tant que matériaux de protection pour les parties chaudes des véhicules hypersoniques.

Ce travail de thèse a permis d'une part, le frittage SPS de nouvelles compositions (TaSi_2 et AlN) qui n'avaient pas été reportées dans la littérature, et d'autre part l'étude de l'oxydation sous plasma d'air sur une plage de température étendue de ces nouvelles compositions, conduisant à la proposition de mécanismes d'oxydation ainsi qu'à la caractérisation d'une composition prometteuse pour les applications visées (ZrB_2 -20 vol.% AlN). Il apparaît également que de toutes les compositions étudiées dans cette thèse – avec l'ajout SiC , TaSi_2 ou AlN – les compositions à base ZrB_2 ont démontré un meilleur comportement vis-à-vis de l'oxydation sous plasma d'air à basse pression comparativement aux compositions à base HfB_2 . Bien que les mécanismes d'oxydation sur les compositions avec l'ajout AlN soient encore mal connus, la nuance ZrB_2 -20 vol.% AlN est la seule qui n'a pas subi de perte de masse parmi toutes les compositions étudiées dans cette thèse. Ce résultat est une première car à ce jour aucune étude d'oxydation n'avait été réalisée sur les borures associés à AlN sans ajout de SiC . La composition ZrB_2 -20 vol.% AlN est la première à montrer une aussi bonne résistance à l'oxydation sous plasma d'air à 2600 K. De plus, ce résultat ouvre de nouvelles perspectives sur l'utilisation du ZrB_2 en tant que matériau de protection pour des applications spatiales car il est la plupart du temps considéré comme moins résistant à l'oxydation que HfB_2 pour des compositions similaires en termes d'ajout. L'intérêt de l'utilisation du ZrB_2 au lieu du HfB_2 est double car il est d'une part pratiquement deux fois plus léger et d'autre part son coût est également bien moindre.

Parmi les suites envisageables pour ce travail, l'optimisation des conditions de frittage, notamment des compositions avec AlN , pourrait permettre l'amélioration de la résistance à l'oxydation avec l'obtention d'une microstructure contrôlée. De plus, il serait intéressant d'étudier des compositions avec d'autres quantités d'ajouts (5, 10, 15 vol.%) afin de déterminer le pourcentage optimal d'ajout. Pour les études d'oxydation, il serait pertinent d'envisager la réalisation d'essais dans d'autres conditions : à d'autres pressions totales, à d'autres durées de maintien et à des températures plus hautes pour les meilleures compositions. Des essais sous écoulement plasma à haute enthalpie pourraient également compléter les essais d'oxydation solaire notamment sur l'aspect résistance à l'ablation. Enfin, pour confirmer les différents mécanismes d'oxydation proposés, des caractérisations par microsonde de Castaing et de la cartographie XPS-Augér pourraient apporter des éléments de

réponses, notamment sur les sections des échantillons avec l'ajout AlN. Concernant les mesures d'émissivité, l'émissivité totale normale a été déterminée, de laquelle l'émissivité totale hémisphérique pourrait être déduite car le comportement des oxydes est lambertien ou orthotrope.

Références bibliographiques

- [1] M. Balat-Pichelin, *Céramiques ultra-réfractaires*, Techniques de l'ingénieur. N4810 V1 (2018) 20.
- [2] L. Kaufman, E.V. Clougherty, *Investigation of boride compounds for very high temperature applications*, Part II, ManLabs. Inc., Cambridge, Mass., United States, 1963.
- [3] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, *Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments*, *Scr. Mater.* 129 (2017) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>.
- [4] E.V. Clougherty, R.L. Pober, L. Kaufman, *Synthesis of oxidation resistant metal diboride composites*, *Trans. Met. Soc.* 242 (1968) 1077–1082.
- [5] J.W. Hinze, W.C. Tripp, H.C. Graham, *The High-Temperature Oxidation Behavior of a HfB₂ + 20v/o SiC Composite*, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1249–1254. <https://doi.org/10.1149/1.2134436>.
- [6] R. Gardi, A. Del Vecchio, G. Russo, S. Weikert, F. Cremaschi, G. Ortega, A. Rinalducci, A. Martinez Barrio, *SHARK-MAXUS 8 Experiment: A Technology Demonstrator for Re-Entry Drop Capsule*, in: Versailles, Paris, France, 2011. <https://doi.org/10.13140/2.1.1864.0323>.
- [7] G. Saccone, R. Gardi, D. Alfano, A. Ferrigno, A. Del Vecchio, *Laboratory, on-ground and in-flight investigation of ultra-high temperature ceramic composite materials*, *Aerosp. Sci. Technol.* 58 (2016) 490–497. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2016.09.004>.
- [8] E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov, *Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications*, *Russ. J. Inorg. Chem.* 58 (2013) 1669–1693. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>.
- [9] K.A. Kane, B.A. Pint, D. Mitchell, J.A. Haynes, *Oxidation of ultra-high temperature ceramics: kinetics, mechanisms and applications*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 6130–6150. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.055>.
- [10] E. Opila, S. Levine, J. Lorincz, *Oxidation of ZrB₂ - and HfB₂ -based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions*, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5969–5977. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041693.32531.d1>.
- [11] S.J. McCormack, K. Tseng, R.J.K. Weber, D. Kapush, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, W.M. Kriven, *In-situ determination of the HfO₂ -Ta₂O₅ -temperature phase diagram up to 3000°C*, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 4848–4861. <https://doi.org/10.1111/jace.16271>.
- [12] R.M. German, *Chapter Ten - Sintering With External Pressure*, in: R.M. German (Ed.), *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2014: pp. 305–354. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401682-8.00010-0>.
- [13] C. Estournes, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*, Techniques de l'ingénieur. IN56 v1 (2006).
- [14] E. Zapata-Solvas, D.D. Jayaseelan, H.T. Lin, P. Brown, W.E. Lee, *Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1373–1386. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.009>.
- [15] P.A. Williams, R. Sakidja, J.H. Perepezko, P. Ritt, *Oxidation of ZrB₂-SiC ultra-high temperature composites over a wide range of SiC content*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3875–3883. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.021>.
- [16] N. Li, P. Hu, X. Zhang, Y. Liu, W. Han, *Effects of oxygen partial pressure and atomic oxygen on the microstructure of oxide scale of ZrB₂-SiC composites at 1500°C*, *Corr. Sci.* 73 (2013) 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.023>.

- [17] J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, W. Han, Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200 °C, *Comp. Sci. Technol.* 68 (2008) 799–806.
- [18] Y.-H. Seong, D.K. Kim, Oxidation behavior of ZrB₂-xSiC composites at 1500°C under different oxygen partial pressures, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15303–15311. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.036>.
- [19] C. Tian, D. Gao, Y. Zhang, C. Xu, Y. Song, X. Shi, Oxidation behaviour of zirconium diboride-silicon carbide ceramic composites under low oxygen partial pressure, *Corr. Sci.* 53 (2011) 3742–3746. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.020>.
- [20] S. Mungiguerra, A. Cecere, R. Savino, F. Saraga, F. Monteverde, D. Sciti, Improved aero-thermal resistance capabilities of ZrB₂-based ceramics in hypersonic environment for increasing SiC content, *Corr. Sci.* 178 (2021) 109067. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109067>.
- [21] M. Gasch, S. Johnson, Physical characterization and arcjet oxidation of hafnium-based ultra high temperature ceramics fabricated by hot pressing and field-assisted sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2337–2344. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.019>.
- [22] D.L. Poerschke, M.D. Novak, N. Abdul-Jabbar, S. Krämer, C.G. Levi, Selective active oxidation in hafnium boride-silicon carbide composites above 2000 °C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 3697–3707. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.048>.
- [23] L. Liu, L. Yang, C. Zhao, X. Xiao, Z. Ye, J. Zhang, G. Wang, Y. Wang, Oxide-scale evolution and dynamic oxidation mechanism of ZrB₂-SiC in high-enthalpy plasma wind tunnel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 3911–3921. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.006>.
- [24] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, N.T. Kuznetsov, HfB₂-SiC (10–20 vol %) ceramic materials: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams, *Russ. J. Inorg. Chem.* 59 (2014) 1361–1382. <https://doi.org/10.1134/S0036023614120250>.
- [25] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, N.T. Kuznetsov, HfB₂-SiC (45 vol %) ceramic material: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow, *Russ. J. Inorg. Chem.* 59 (2014) 1298–1311. <https://doi.org/10.1134/S0036023614110217>.
- [26] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, N.T. Kuznetsov, Production of ultrahigh temperature composite materials HfB₂-SiC and the study of their behavior under the action of a dissociated air flow, *Russ. J. Inorg. Chem.* 58 (2013) 1269–1276. <https://doi.org/10.1134/S003602361311017X>.
- [27] R. Inoue, Y. Arai, Y. Kubota, Oxidation behaviors of ZrB₂-SiC binary composites above 2000°C, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8081–8088. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.129>.
- [28] C.M. Carney, Oxidation resistance of hafnium diboride-silicon carbide from 1400 to 2000 °C, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5673–5681. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3799-7>.
- [29] C.M. Carney, P. Mogilvesky, T.A. Parthasarathy, Oxidation behavior of zirconium diboride silicon carbide produced by the Spark Plasma Sintering method, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2046–2052. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03134.x>.
- [30] C. Piriou, Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2018.

- [31] C. Piriou, O. Rapaud, S. Foucaud, L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, M. Colas, Sintering and oxidation behavior of HfB₂-SiC composites from 0 to 30 vol% SiC between 1450 and 1800 K, *Ceram. Int.* 45 (2019) 1846–1856. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.075>.
- [32] D. Kim, W.-J. Kim, J.Y. Park, Compatibility of CVD SiC and SiC_f/SiC Composites with High Temperature Helium Simulating Very High Temperature Gas-Cooled Reactor Coolant Chemistry, *Oxid. Met.* 80 (2013) 389–401. <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9346-y>.
- [33] W.G. Fahrenholtz, Thermodynamic analysis of ZrB₂-SiC oxidation: formation of a SiC-depleted region, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 143–148. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01329.x>.
- [34] P.-Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet, Progress in the thermodynamic modelling of the O–U–Zr ternary system, *Calphad.* 28 (2004) 15–40. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.03.005>.
- [35] D. Shin, R. Arróyave, Z.-K. Liu, Thermodynamic modeling of the Hf–Si–O system, *Calphad.* 30 (2006) 375–386. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.08.006>.
- [36] W.-B. Han, P. Hu, X.-H. Zhang, J.-C. Han, S.-H. Meng, High-Temperature Oxidation at 1900°C of ZrB_{2-x} SiC Ultrahigh-Temperature Ceramic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3328–3334. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02660.x>.
- [37] J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, Oxidation behavior of zirconium diboride–silicon carbide at 1800°C, *Scripta Mater.* 57 (2007) 825–828. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.07.009>.
- [38] Y. Yang, M. Li, L. Xu, J. Xu, Y. Qian, J. Zuo, T. Li, Oxidation behaviours of ZrB₂-SiC-MoSi₂ composites at 1800 °C in air with different pressures, *Corr. Sci.* 157 (2019) 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.027>.
- [39] B. Du, N. Li, B. Ke, P. Xing, X. Jin, P. Hu, X. Zhang, ZrB₂-SiC composites' surface temperature response to dissociated oxygen at 1600°C, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14292–14297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.041>.
- [40] P. Hu, K. Gui, Y. Yang, S. Dong, X. Zhang, Effect of SiC content on the ablation and oxidation behavior of ZrB₂-based Ultra High Temperature Ceramic composites, *Mater.* 6 (2013) 1730–1744. <https://doi.org/10.3390/ma6051730>.
- [41] J. Marschall, D.A. Pejakovic, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, S. Zhu, J. Ridge, D.G. Fletcher, C.O. Asma, J. Thoemel, Oxidation of ZrB₂-SiC Ultrahigh-Temperature Ceramic Composites in Dissociated Air, *J. Thermophys. Heat. Transfert.* 23 (2009) 267–278. <https://doi.org/10.2514/1.39970>.
- [42] V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, N.T. Kuznetsov, 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, *Russ. J. Inorg. Chem.* 60 (2015) 1360–1373. <https://doi.org/10.1134/S0036023615110133>.
- [43] C. Carney, A. Paul, S. Venugopal, T. Parthasarathy, J. Binner, A. Katz, P. Brown, Qualitative analysis of hafnium diboride based ultra high temperature ceramics under oxyacetylene torch testing at temperatures above 2100°C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1045–1051. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.018>.
- [44] S.R. Levine, E.J. Opila, Tantalum addition to zirconium diboride for improved oxidation resistance, *NASA Center for Aerospace Information.* TM-2033-212483 (2003) 1–18.
- [45] I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, M.M. Opeka, High-Temperature Chemistry and Oxidation of ZrB₂ Ceramics Containing SiC, Si₃N₄, Ta₅Si₃, and TaSi₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2250–2257. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02420.x>.

- [46] L. Silvestroni, D. Sciti, Densification of ZrB_2 - $TaSi_2$ and HfB_2 - $TaSi_2$ Ultra-High-Temperature Ceramic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1920–1930. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04317.x>.
- [47] L. Silvestroni, H.-J. Kleebe, Critical oxidation behavior of Ta-containing ZrB_2 composites in the 1500–1650 °C temperature range, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 1899–1908. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.020>.
- [48] P. Hu, X.-H. Zhang, J.-C. Han, X.-G. Luo, S.-Y. Du, Effect of Various Additives on the Oxidation Behavior of ZrB_2 -Based Ultra-High-Temperature Ceramics at 1800°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 345–349. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03420.x>.
- [49] C. Hu, Y. Sakka, B. Jang, H. Tanaka, T. Nishimura, S. Guo, S. Grasso, Microstructure and properties of ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) using $TaSi_2$ as sintering aid, *J. Ceram. Soc. Japan.* 118 (2010) 997–1001. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.997>.
- [50] C. Hu, Y. Sakka, H. Tanaka, T. Nishimura, S. Guo, S. Grasso, Microstructure and properties of ZrB_2 -SiC composites prepared by spark plasma sintering using $TaSi_2$ as sintering additive, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2625–2631. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.013>.
- [51] C. Hu, Y. Sakka, J. Gao, H. Tanaka, S. Grasso, Microstructure characterization of ZrB_2 -SiC composite fabricated by spark plasma sintering with $TaSi_2$ additive, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1441–1446. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.024>.
- [52] S. Wang, C. Xu, Y. Ding, X. Zhang, Thermal shock behavior of ZrB_2 -SiC composite ceramics with added $TaSi_2$, *J. Refract. Metals Hard Mater.* 41 (2013) 507–516. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.06.010>.
- [53] J.F. Justin, A. Jankowiak, Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability, *Journal Aerospace Lab.* (2011) 1–11.
- [54] L. Silvestroni, G. Meriggi, D. Sciti, Oxidation behavior of ZrB_2 composites doped with various transition metal silicides, *Corr. Sci.* 83 (2014) 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.026>.
- [55] I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, M.M. Opeka, A.H. Smith, Properties of ceramics in the system ZrB_2 - Ta_5Si_3 , *J. Mater. Res.* 21 (2006) 2593–2599. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0321>.
- [56] D. Sciti, V. Medri, L. Silvestroni, Oxidation behaviour of HfB_2 -15 vol.% $TaSi_2$ at low, intermediate and high temperatures, *Scripta Mater.* 63 (2010) 601–604. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.05.050>.
- [57] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.N. Gordeev, A.F. Kolesnikov, A.V. Chaplygin, A.S. Lysenkov, I.A. Nagornov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Oxidation of HfB_2 -SiC- Ta_4HfC_5 ceramic material by a supersonic flow of dissociated air, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 1088–1098. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>.
- [58] S.J. McCormack, R.J. Weber, W.M. Kriven, In-situ investigation of $Hf_6Ta_2O_{17}$ anisotropic thermal expansion and topotactic, peritectic transformation, *Acta Mater.* 161 (2018) 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.08.029>.
- [59] S.J. McCormack, W.M. Kriven, Crystal structure solution for the $A_6B_2O_{17}$ ($A = Zr, Hf$; $B = Nb, Ta$) superstructure, *Acta Cryst. B.* 75 (2019) 227–234. <https://doi.org/10.1107/S2052520619001963>.
- [60] W. Han, G. Li, X. Zhang, J. Han, Effect of AlN as sintering aid on hot-pressed ZrB_2 -SiC ceramic composite, *J. Alloys Compds.* 471 (2009) 488–491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.135>.
- [61] W. Han, X. Zhang, W. Tai, J. Han, High temperature deformation of ZrB_2 -SiC-AlN ceramic composite, *Mater. Sci. Eng.* 515 (2009) 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.02.046>.

- [62] C. Xia, S.A. Delbari, Z. Ahmadi, M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, Q.V. Le, A. Sabahi Namini, M. Mohammadi, M. Shokouhimehr, Electron microscopy study of ZrB₂-SiC-AlN composites: Hot-pressing vs. pressureless sintering, *Ceram. Int.* 46 (2020) 29334–29338. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.054>.
- [63] J. Liang, Y. Wang, G. Fang, J. Han, Research on thermal shock resistance of ZrB₂-SiC-AlN ceramics using an indentation-quench method, *J. Alloys Compds.* 493 (2010) 695–698. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.194>.
- [64] G. Li, W. Han, X. Zhang, J. Han, S. Meng, Ablation resistance of ZrB₂-SiC-AlN ceramic composites, *J. Alloys Compds.* 479 (2009) 299–302. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.036>.
- [65] G. Ouyang, P.K. Ray, M.J. Kramer, M. Akinc, Effect of AlN Substitutions on the Oxidation Behavior of ZrB₂-SiC Composites at 1600°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3389–3397. <https://doi.org/10.1111/jace.14345>.
- [66] G. Ouyang, P.K. Ray, M.J. Kramer, M. Akinc, High-Temperature Oxidation of ZrB₂-SiC-AlN Composites at 1600°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 808–813. <https://doi.org/10.1111/jace.14039>.
- [67] M. Patel, J. Janardhana Reddy, V.V. Bhanu Prasad, High thermal conductivity aluminium nitride-zirconium diboride (AlN-ZrB₂) composite as microwave absorbing material, *Ceram. Int.* 47 (2021) 21882–21889. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.206>.
- [68] D. Mattia, M. Desmason-Brut, S. Dimovski, Y. Gogotsi, J. Desmason, Oxidation behaviour of an aluminium nitride-hafnium diboride ceramic composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1789–1796. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.011>.
- [69] L. Weng, X. Zhang, W. Han, J. Han, Fabrication and evaluation on thermal stability of hafnium diboride matrix composite at severe oxidation condition, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 27 (2009) 711–717. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.12.001>.
- [70] L. Weng, W. Han, C. Hong, Fabrication and plasma arc thermal shock resistance of HfB₂-based ultra high temperature ceramics, *J. Cent. South Univ. Technol.* 19 (2012) 887–891. <https://doi.org/10.1007/s11771-012-1088-0>.
- [71] L. Weng, W. Han, X. Li, C. Hong, High temperature thermo-physical properties and thermal shock behavior of metal-diborides-based composites, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 28 (2010) 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.02.005>.
- [72] M. Brach, D. Sciti, A. Balbo, A. Bellosi, Short-term oxidation of a ternary composite in the system AlN-SiC-ZrB₂, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1771–1780. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.007>.
- [73] F. Failamani, K. Göschl, G. Reisinger, C.A. Nunes, G.C. Coelho, A.J.S. Machado, L.E. Correa, J.C.P. dos Santos, G. Giester, P. Rogl, High Temperature FeB-type Phases in the Systems Ta-{Ti,Zr,Hf}-B, *J. Phase Equilib. Diffus.* 36 (2015) 620–631. <https://doi.org/10.1007/s11669-015-0418-y>.
- [74] Z. Nasiri, M. Mashhadi, Microstructure and mechanical behavior of ternary phase ZrB₂-SiC-AlN nanocomposite, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 78 (2019) 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.009>.
- [75] M. Balat, G. Flamant, G. Male, G. Pichelin, Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 697–703. <https://doi.org/10.1007/BF02403882>.
- [76] M.J.H. Balat, Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 55–62. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00104-2](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00104-2).

- [77] M. Balat-Pichelin, A. Vesel, Neutral oxygen atom density in the MESOX air plasma solar furnace facility, *Chem. Phys.* 327 (2006) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.03.034>.
- [78] F. Liu, X. Cheng, J. Mao, Q. Li, X. Zeng, Effects of rare-earth oxide doping on the thermal radiation performance of HfO₂ coating, *Ceram. Int.* 45 (2019) 13004–13010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.230>.
- [79] L. del Campo, D. De Sousa Meneses, A. Blin, B. Rousseau, E. Véron, M. Balat-Pichelin, P. Echegut, High-Temperature Radiative Properties of an Yttria-Stabilized Hafnia Ceramic: High Temperature Radiative Properties of an YSH Ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1859–1864. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04336.x>.
- [80] N. Li, P. Xing, C. Li, P. Wang, X. Jin, X. Zhang, Influence of surface oxidation on the radiative properties of ZrB₂-SiC composites, *Appl. Surf. Sci.* 409 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.266>.
- [81] H. Tanaka, S. Sawai, K. Morimoto, K. Hisano, Measurement of Spectral Emissivity and Thermal Conductivity of Zirconia by Thermal Radiation Calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 867–872.
- [82] J.F. Brun, L. del Campo, D. De Sousa Meneses, P. Echegut, Infrared optical properties of α -alumina with the approach to melting: γ -like tetrahedral structure and small polaron conduction, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 223501. <https://doi.org/10.1063/1.4846077>.
- [83] M. Balat-Pichelin, J.F. Robert, J.L. Sans, Emissivity measurements on carbon-carbon composites at high temperature under high vacuum, *Appl. Surf.* 253 (2006) 778–783. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.007>.
- [84] M. Balat-Pichelin, E. Bêche, D. Sciti, D. Alfano, Emissivity, catalycity and microstructural characterization of ZrB₂-SiC_{fiber} based UHTC at high temperature in a non-equilibrium air plasma flow, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9731–9742. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.059>.
- [85] T. Paulmier, M. Balat-Pichelin, D. Le Quéau, R. Berjoan, J.F. Robert, Physico-chemical behavior of carbon materials under high temperature and ion irradiation, *Appl. Surf.* 180 (2001) 227–245. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00351-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00351-8).
- [86] M. Balat-Pichelin, J.-L. Sans, E. Bêche, L. Charpentier, A. Ferrière, S. Chomette, Emissivity at high temperature of Ni-based superalloys for the design of solar receivers for future tower power plants, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 227 (2021) 111066. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111066>.
- [87] M. Balat-Pichelin, J.-L. Sans, E. Bêche, L. Charpentier, A. Ferrière, S. Chomette, Erratum to ‘Emissivity at high temperature of Ni-based superalloys for the design of solar receivers for future tower power plants’ [*Solar Energy Mater. Solar Cells*, 227, (2021), 111066], *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 230 (2021) 111228. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111228>.
- [88] P. Kalita, S. Saini, P. Rajput, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, S. Ojha, D.K. Avasthi, S. Bhattacharya, S. Ghosh, Oxygen vacancy mediated cubic phase stabilization at room temperature in pure nano-crystalline zirconia films: a combined experimental and first-principles based investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 22482–22490. <https://doi.org/10.1039/C9CP02121C>.
- [89] C.R. Foschini, O.T. Filho, S.A. Juiz, A.G. Souza, J.B.L. Oliveira, E. Longo, E.R. Leite, C.A. Paskocimas, J.A. Varela, On the stabilizing behavior of zirconia: A Combined experimental and theoretical study, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1935–1941. <https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000017755.45305.84>.
- [90] S. Fabris, A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only, *Acta Mater.* 50 (2002) 5171–5178. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00385-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00385-3).

- [91] D.A. Daramola, M. Muthuvel, G.G. Botte, Density Functional Theory Analysis of Raman Frequency Modes of Monoclinic Zirconium Oxide Using Gaussian Basis Sets and Isotopic Substitution, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 9323–9329. <https://doi.org/10.1021/jp9077135>.
- [92] S.N. Tkachev, M.H. Manghnani, A. Niilisk, J. Aarik, H. Mändar, Micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of atomic-layer-deposited ZrO₂ and HfO₂ thin films, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 4293–4298. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-2826-6>.
- [93] S. Nakashima, K. Tahara, Raman scattering determination of structures for SiC polytypes: Quantitative evaluation with a revised model of lattice dynamics, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 6339–6344. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.6339>.
- [94] A.W. Smith, F.W. Meszaros, C.D. Amata, Permeability of Zirconia, Hafnia, and Thoria to Oxygen, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 240–244. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13248.x>.
- [95] A.K. Bhattacharya, V. Shklover, W. Steurer, G. Witz, H. Bossmann, O. Fabrichnaya, Ta₂O₅–Y₂O₃–ZrO₂ system: Experimental study and preliminary thermodynamic description, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.009>.
- [96] J. Yuan, W. Song, H. Zhang, X. Zhou, S. Dong, J. Jiang, L. Deng, X. Cao, TaZr_{2.75}O₈ ceramics as a potential thermal barrier coating material for high-temperature applications, *Mater. Lett.* 247 (2019) 82–85. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.102>.
- [97] Q. Liu, X. Hu, W. Zhu, J. Guo, Z. Tan, Effects of Ta₂O₅ content on mechanical properties and high-temperature performance of Zr₆Ta₂O₁₇ thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* (2021) jace.17990. <https://doi.org/10.1111/jace.17990>.
- [98] A. Karthik, S.R. Srithar, N.R. Dhineshababu, N. Lenin, S. Arunmetha, P. Manivasakan, V. Rajendran, Stabilization of tetragonal zirconia in alumina-zirconia and alumina-yttria stabilized zirconia nanocomposites: A comparative structural analysis, *Mater. Charact.* 158 (2019) 109964. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109964>.
- [99] J.M. Calderon-Moreno, M. Yoshimura, Stabilization of zirconia lamellae in rapidly solidified alumina–zirconia eutectic composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1369–1372. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.013>.
- [100] J.H. Lee, A. Yoshikawa, S.D. Durbin, D. Ho Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, Microstructure of Al₂O₃/ZrO₂ eutectic fibers grown by the micro-pulling down method, *J. Cryst. Growth.* 222 (2001) 791–796. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00998-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00998-2).
- [101] Ya.S. Tishchenko, Physicochemical interaction in the Al₂O₃–HfO₂–Ln₂O₃ systems, *Powder Metall. Met. Ceram.* 53 (2014) 469–478. <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9639-6>.
- [102] O. Fabrichnaya, F. Aldinger, Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO₂–Y₂O₃–Al₂O₃, *J. Mater. Res. Technol.* 95 (2004) 27–39. <https://doi.org/10.3139/146.017909>.
- [103] G.R. Fischer, The eutectic and liquidus in the Al₂O₃–ZrO₂ system, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 3447–3451.
- [104] S. Bourban, N. Karapatis, H. Hofmann, W. Kurz, Solidification microstructure of laser remelted Al₂O₃–ZrO₂ eutectic, *Acta Mater.* (1997) 5069–5075.
- [105] R.A. Blomquist, J.K. Fink, L. Leibowitz, The viscosity of molten alumina, *Ceram. Bull.* 5 (1978) 522.
- [106] G. Urbain, Viscosité de l’alumine liquide, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* 19 (1982) 55–57.
- [107] K. Seya, B.-K. Jang, S. Ueno, Microstructure formation of Al₂O₃–HfO₂ eutectic, *J. Ceram. Soc. Japan.* 123 (2015) 433–436. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.433>.

- [108] L. Scatteia, R. Borrelli, G. Cosentino, E. Beche, J.-L. Sans, M. Balat-Pichelin, Catalytic and Radiative Behaviors of ZrB₂-SiC Ultrahigh Temperature Ceramic Composites, *J. Spacecraft Rockets*. 43 (2006) 1004–1012. <https://doi.org/10.2514/1.21156>.
- [109] S. Meng, H. Chen, J. Hu, Z. Wang, Radiative properties characterization of ZrB₂-SiC-based ultrahigh temperature ceramic at high temperature, *Mater. Des.* 32 (2011) 377–381. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.06.007>.
- [110] L. Scatteia, D. Alfano, F. Monteverde, J.-L. Sans, M. Balat-Pichelin, Effect of the Machining Method on the Catalycity and Emissivity of ZrB₂ and ZrB₂-HfB₂-Based Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1461–1468. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02325.x>.

Nouvelles céramiques ultra-réfractaires synthétisées par frittage flash : étude de l'oxydation et mesure des propriétés thermo-radiatives en conditions extrêmes

Ce travail de thèse porte sur le frittage et l'étude de l'oxydation de nouvelles céramiques ultra-réfractaires à base de diborure (ZrB_2 et HfB_2) en association avec différents ajouts (SiC , $TaSi_2$ et AlN) afin d'améliorer leur résistance à l'oxydation à très haute température. Des matériaux totalement denses avec 20 ou 30 vol.% d'ajout ont tout d'abord été élaborés par frittage flash par courant pulsé (SPS) dans des conditions adaptées et des caractérisations microstructurales ont été réalisées. Des études d'oxydation sur ces nouvelles compositions ont été menées dans des conditions proches d'une rentrée atmosphérique hypersonique (plasma d'air à 1000 Pa) sur une plage de température étendue, de 1800 à 2600 K, avec le moyen d'essai solaire original MESOX placé au foyer du four solaire de 6 kW d'Odeillo. Différentes caractérisations ont été réalisées après oxydation (Microscopie électronique à balayage, Diffraction des rayons X, Spectroscopie Raman) afin de mieux comprendre le comportement de chaque composition. Des mécanismes d'oxydation ont été proposés pour chacune d'elles en se basant notamment sur des diagrammes de phases et des caractérisations. De nouveaux éléments concernant les mécanismes d'oxydation sur des matériaux relativement bien connus tels que $(Hf/Zr)B_2-SiC$ ont été apportés. Une composition s'est révélée plus prometteuse que les autres pour les applications dans le domaine spatial, avec aucune perte de masse mesurée jusqu'à 2600 K. Des mesures d'émissivité spectrale normale – sur des échantillons des trois compositions étudiées et pré-oxydés sous plasma d'air – entre 1300 et 2000 K, sous 1000 Pa air, ont été réalisées au grand four solaire de 1 MW d'Odeillo dans le réacteur MEDIASE.

Mots-clés : Céramiques ultra-réfractaires, frittage SPS, oxydation, plasma d'air, rentrée atmosphérique

New ultra-high temperature ceramics synthesized by flash sintering: study of oxidation and measurement of thermo-radiative properties under extreme conditions

This thesis work deals with the sintering and the study of the oxidation of new diboride-based (ZrB_2 and HfB_2) ultra-high temperature ceramics in association with different additional compounds (SiC , $TaSi_2$ and AlN) to improve their oxidation resistance at very high temperature. Fully dense materials with 20 or 30 vol.% additive were first elaborated by Spark Plasma Sintering (SPS) under optimized conditions and microstructural characterizations have been performed. Oxidation studies on these new compositions were carried out under conditions close to hypersonic atmospheric re-entry (air plasma at 1000 Pa) over a wide temperature range, from 1800 to 2600 K, using the original MESOX facility placed at the focus of the 6 kW Odeillo solar furnace. Different characterizations were performed after oxidation (Scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy) to better understand the oxidation behavior for each composition. Oxidation mechanisms have been proposed for each of them based in particular on phase diagrams and material characterization. New elements concerning the oxidation mechanisms on well known materials such as $(Hf/Zr)B_2-SiC$ have been highlighted. One composition seems to be more promising than the others for space applications, with no mass loss measured up to 2600 K. Normal spectral emissivity measurements – on samples of the three studied compositions and pre-oxidized in air plasma – between 1300 and 2000 K, under 1000 Pa air, were performed in the large 1 MW Odeillo solar furnace using the MEDIASE reactor.

Keywords: Ultra-high temperature ceramics, SPS sintering, oxidation, air plasma, atmospheric reentry