



Sujet de thèse :

Elaboration de céramiques ultra haute température pour le spatial

Les céramiques ultra haute température (UHTCs) présentent un champ d'application important dans le domaine du spatial comme revêtement en raison de leur stabilité à haute température $>2000^{\circ}\text{C}$, de leur faible conductivité thermique et de leur faible coefficient de dilatation, qui les protège des chocs thermiques lors de la pénétration des engins spatiaux dans une atmosphère oxydante [3]. Le but de cette thèse est l'élaboration de céramiques mixtes non-oxydes composites à base de diborure et carbure de zirconium dans le but d'améliorer leur résistance à l'oxydation et leurs propriétés mécaniques.

Cette thèse porte sur la mise au point d'un protocole de synthèse à haute température par des méthodes originales (synthèse par électrofilage et sels fondus), afin d'obtenir des poudres et des fibres (renforts) de taille et composition contrôlée. La thèse portera ensuite sur l'approche « d'assemblage » de ces matériaux renforts à une matrice (obtenue in-situ), par des voies de synthèse distinctes de la voie classique par frittage SPS, toujours à haute température, pour en faire des composites à matrice céramique (CMC) ultra haute température. On étudiera en particulier les mécanismes réactionnels afin de minimiser les températures de synthèse, notamment par des méthodes d'analyse thermique.

Afin d'optimiser les performances de ces céramiques ultra haute température, le candidat s'intéressera également aux mécanismes d'oxydation à haute température ainsi que le comportement mécanique à température ambiante et à chaud pour analyser les phénomènes d'endommagement, en fort lien avec l'analyse des microstructures des CMC obtenus.

Elaboration of ultra high temperature ceramics for space applications

Ultra high temperature ceramics (UHTCs) present an important field of application in the space domain as coatings because of their high temperature stability $>2000^{\circ}\text{C}$, their low thermal conductivity and their low expansion coefficient, which protects them from thermal shocks during the penetration of spacecrafts in an oxidizing atmosphere [3]. The aim of this thesis is the elaboration of non-oxidized mixed ceramics based on diboride and zirconium carbide in order to improve their resistance to oxidation and their mechanical properties.

This thesis deals with the development of a high temperature synthesis protocol by original methods (electrospinning and molten salt synthesis), in order to obtain powders and fibers (reinforcements) of controlled size and composition. The thesis will then focus on the "assembly" approach of these reinforcing materials to a matrix (obtained in-situ), by synthesis routes distinct from the classical route by SPS sintering, still at high temperature, to make ultra high temperature ceramic matrix composites (CMC). In particular, the reaction mechanisms will be studied in order to minimize the synthesis temperatures, in particular by thermal analysis methods.

In order to optimize the performances of these ultra high temperature ceramics, the candidate will also study the oxidation mechanisms at high temperature as well as the mechanical behavior at room

temperature and at high temperature in order to analyze the damage phenomena, in strong link with the analysis of the microstructures of the CMC obtained.

Bibliographie :

1. Jarman, J. D., Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Watts, J. L. & King, D. S. Characterization of fusion welded ceramics in the SiC-ZrB₂-ZrC system. *Journal of the European Ceramic Society* **41**, 2255–2262 (2021).
2. Yan, Y., Huang, Z., Dong, S. & Jiang, D. New Route to Synthesize Ultra-Fine Zirconium Diboride Powders Using Inorganic-Organic Hybrid Precursors. *J American Ceramic Society* **89**, 3585–3588 (2006).
3. Paul, A., Binner, J. & Vaidyanathan, B. UHTC Composites for Hypersonic Applications. in *Ultra-High Temperature Ceramics* (eds. Fahrenholtz, W. G., Wuchina, E. J., Lee, W. E. & Zhou, Y.) 144–166 (John Wiley & Sons, Inc, 2014). doi:[10.1002/9781118700853.ch7](https://doi.org/10.1002/9781118700853.ch7).
4. Portehault, D., Delacroix, S., Gouget, G., Grosjean, R. & Chan-Chang, T.-H.-C. Beyond the Compositional Threshold of Nanoparticle-Based Materials. *Acc. Chem. Res.* **51**, 930–939 (2018).
5. Zimmermann, J. W. et al. Thermophysical Properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC Ceramics. *J American Ceramic Society* **91**, 1405–1411 (2008).

Contact : LMI : mathieu.maillard@univ-lyon1.fr / jerome.andrieux@univ-lyon1

LMI-UMR 5615 CNRS / UCBL - Domaine Scientifique de la Doua - **Université Claude Bernard Lyon 1**