



Sujet de thèse:

Elaboration de céramiques ultra haute température pour le spatial

Les céramiques ultra haute température (UHTCs) présentent un champ d'application importante dans le domaine du spatial comme revêtement en raison de leur stabilité à haute température $>2000^{\circ}\text{C}$ et de leur faible coefficient de dilatation, qui les protège des chocs thermiques lors de la pénétration des engins spatiaux dans une atmosphère oxydante. Le but de ce stage de recherche 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.

Ce travail de thèse comportera 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 de taille et composition contrôlée et d'assembler ces matériaux, toujours à haute température, pour en faire des composites à matrice céramique ultra haute température. Ces céramiques pourront ainsi être utilisées pour réaliser des pièces monolithiques et des fibres longues. On étudiera également par analyse thermique les mécanismes réactionnels afin de minimiser les températures de synthèse.

Les matériaux synthétisés seront caractérisés structurellement par microscopie électronique et analyse de diffraction de rayon X, et d'un point de vue thermomécanique par des essais de flexion à température ambiante et à hautes températures sous air et sous vide. La microstructure du composite et de son renfort fibreux pourra être analysée également par tomographie X. Nous chercherons à étudier le comportement mécanique à température ambiante et à chaud des constituants du composite (fibre et matrice) et du composite lui-même, et à analyser son endommagement. Cette approche permettra de déterminer si le composite peut être le siège de multifissuration, contrairement à la matrice seule, assurant ainsi une meilleure tolérance à l'endommagement si les fibres sont préservées, et d'étudier l'évolution du mécanisme de renforcement en fonction de la température et du type d'environnement (inerte ou oxydant) voire de la nature des fibres.

English :

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

This Ph.D will include the development of a high temperature synthesis protocol by original methods (electrospinning and molten salt synthesis) in order to obtain powders and fibers of controlled size and composition and to assemble these materials, still at high temperature, to make ultra high temperature ceramic matrix composites. These ceramics can be used to make monolithic parts and long fibers. We will also study by thermal analysis the reaction mechanisms in order to minimize the synthesis temperatures.

The synthesized materials will be characterized structurally by electron microscopy and X-ray diffraction analysis, and thermomechanically by bending tests at room temperature and at high temperatures under air and vacuum. The microstructure of the composite and its fibrous reinforcement can also be analyzed by X-ray tomography. We will study the mechanical behavior at room temperature and at high temperature of the composite components (fiber and matrix) and of the composite itself, and analyze its damage. This approach will allow us to determine if the composite can be the seat of multi-cracking, contrary to the matrix alone, thus ensuring a better tolerance to damage if the fibers are preserved, and to study the evolution of the reinforcement mechanism as a function of the temperature and the type of environment (inert or oxidizing) or even the nature of the fibers.

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**