

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité doctorale Physico-chimie de la matière condensée

Par **Marina FRADIN**

Ingénieure ENSCBP

**Caractérisation et modélisation du
comportement à l'oxydation de composites
C/C de col de tuyère de densité variable**

Sous la direction de **Gérard Louis VIGNOLES**
Co-directeur : **Francis REBILLAT**

Soutenue le 8 juin 2023

Membres du jury :

M. Thierry MAGIN	Professeur à l'Université de Liège	Rapporteur
M. Loïc FAVERGEON	Professeur à l'École des Mines de Saint-Etienne	Rapporteur
Mme Sylvie BONNAMY	Directrice de Recherche CNRS, ICMN Orléans	Présidente
M. Jean LACHAUD	Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux	Examinateur
Mme Ysolde PRÉVEREAUD	Ingénieure de Recherche, ONERA Toulouse	Examinatrice
M. Gérard L. VIGNOLES	Professeur à l'Université de Bordeaux, LCTS	Directeur
M. Francis REBILLAT	Professeur à l'Université de Bordeaux, LCTS	Co-directeur
Mme Charlotte GREGIS-BARRÉ	Ingénieure-Chercheuse, ArianeGroup Le Haillan	Invitée

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été intenses et enrichissantes, autant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Les travaux menés à bien ont été l'œuvre de la collaboration de multiples acteurs, que je souhaite remercier ci-après.

En préambule, j'adresse de sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury pour avoir examiné ces travaux. Ainsi, je remercie **Thierry Magin** (*Professeur à l'Université de Liège*) et **Loïc Favergeon** (*Professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne*) pour l'évaluation particulière en tant que rapporteurs, ainsi que **Jean Lachaud** (*Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux*), **Sylvie Bonnamy** (*Directrice de Recherche CNRS*) et **Ysolde Prévereaud** (*Ingénieure de Recherche ONERA*). Vous avez constitué un comité multidisciplinaire, à l'image des méthodes employées. Vos lectures attentives et bienveillantes ont donné lieu à des échanges nourris et des réflexions approfondies, voire même à des propositions de projets futurs.

La suite de mes remerciements vont au **Pr. Gérard L. Vignoles** (*Professeur à l'Université de Bordeaux*) en tant que directeur du *Laboratoire des Composites Thermostructuraux* pour m'avoir accueillie au sein de son unité pendant ces trois années et avoir mis à ma disposition les moyens essentiels à la réussite de ces travaux. Je le remercie également pour son suivi en tant que directeur de thèse. Mes remerciements vont aussi dans ce sens au **Pr. Francis Rebillat** (*Professeur à l'Université de Bordeaux*) qui en a assuré la co-direction. Vos qualités humaines et scientifiques m'auront, très certainement, faite gagner en maturité, autonomie et rigueur scientifiques.

J'adresse également des remerciements nourris à **Charlotte Grégis-Barré** (*Ingénieure-Chercheuse ArianeGroup LH*) et à **Mathilde Ridard** (*Ingénieure ArianeGroup LH*) qui ont assuré avec assiduité et une grande disponibilité le suivi industriel de cette thèse *CIFRE ArianeGroup SAS*. J'ai une attention toute particulière pour **Kévin Haras** (*Ingénieur ArianeGroup LH*), qui a initié cet encadrement industriel, mais qui m'a surtout ouvert les portes du domaine de l'aérospatial en me faisant confiance en stage, d'abord, puis pour mener à bien ces travaux.

Je tiens à remercier sincèrement **Marjolaine Legay** (*Ingénieure ArianeGroup LH*), **André Lafond** (*Ingénieur ArianeGroup LH*), **Michel Cataldi** (*Expert Senior ArianeGroup SMJ*) et **François Abbé** (*Propriété Intellectuelle ArianeGroup LH*) pour leur suivi et le vif intérêt porté à ce travail. Je suis aussi extrêmement reconnaissante envers l'entreprise *ArianeGroup SAS* de m'avoir donné l'opportunité, à de nombreuses reprises, de pouvoir partager mes travaux, aussi bien en France qu'à l'étranger.

Je souhaite chaleureusement remercier **Charlotte Ville** (*Ingénieure ENSCBP*) pour sa contribution à la qualité des résultats de cette thèse via son stage de fin d'étude. Ta bonne humeur et ta rigueur de travail m'auront beaucoup apporté.

Sincères remerciements à **Guillaume Couégnat** (*Ingénieur de Recherche CNRS*) pour son aide dans l'aspect numérique de ces travaux, en particulier le traitement des images tomographiques, et pour son écoute...

Un grand merci à **Olivier Caty** (*Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux*) pour sa constante disponibilité et son implication dans l'acquisition d'images tomographiques. J'en profite pour saluer **Grégory Hauss** qui m'a donné l'accès à la plateforme d'acquisition *Placamat, CNRS*.

Un grand merci à **Laurine Lapuyade** (*Ingénieur d'Étude CNRS*) pour son aide précieuse dans les mesures de porosimétrie mercure et de pycnométrie hélium. Je tiens également à remercier **Muriel Alrivie** (*Assistante technique*), **Julien Danet** (*Ingénieur de Recherche CNRS*) et **Georges Chollon** (*Chargé de Recherche CNRS*) pour leur épaulement dans l'apprentissage et l'utilisation des divers moyens et techniques de caractérisation (MEB, MOLP, Raman), ainsi que pour leurs conseils avisés.

J'aimerais également montrer ma gratitude à tous les autres contributeurs de ces travaux : **Thierry Malard** (*Responsable Informatique*), **Sébastien Couthures** (*Assistant Ingénieur CNRS*), **David Damiani** (*Directeur de Recherche CEA*), **André Ebel** (*Ingénieur de Recherche CNRS*), **Michael Boisserie** (*Technicien à l'Université de Bordeaux*), **Olivier Antonin** (*Assistant Ingénieur CNRS*), **Arnaud Filion** (*Ingénieur-Chercheur ArianeGroup LH*), **Céline Zeppa** (*Ingénieure ArianeGroup LH*), ...

À tous les doctorants, post-doctorants, CDD et stagiaires que j'ai eu la chance de croiser pendant mon séjour au LCTS (et dont je ne prendrais pas le risque de citer les noms de peur d'en omettre certains), un grand merci pour l'ambiance conviviale et chaleureuse !

Lallie, Victor, Nicolas, Natacha, Guillaume, Timothé, Mia, Arnaud, Elena, Axel, Mathieu, Arthur, je vous souhaite beaucoup d'accomplissement et de réussite dans la suite de vos projets.

Je voudrais adresser des remerciements particuliers à mes co-bureaux, **Ferdaous Ben Romdhane** et **Anthony Vassalié**, avec qui j'ai pu partager les bons moments de cette thèse, comme les moins bons.

La dream team, le gang, la légende - **Arthur, Théo, Alexandre, Da Calv, Bourdeau** - les forces de l'ordre, à jamais dans nos cœurs...

Enfin, de simples remerciements ne suffiraient pas à retranscrire toute la reconnaissance que j'ai envers mes proches pour m'avoir soutenue, encouragée et conseillée depuis le début de mon parcours académique. *Papa, Maman, Célia, Pépé, Nanou*, merci. Merci d'avoir toujours prêté une oreille attentive et tendu la main pour me changer les idées lorsque cela fût nécessaire.

Louis-Jean, les week-ends passés ensemble auront été des îlots d'accalmie et de repos dans la tempête. Merci pour ton soutien et tes constants encouragements, toi qui traverse également ce parcours qu'est le doctorat. *L'échec est la mère du succès, mais le courage est comme un muscle, qu'on renforce en travaillant*, alors garde confiance, on arrive tous au bout !

À ma Mémé.

*Le monde est plein de choses claires
que personne ne remarque jamais.*

Sir Arthur Conan Doyle

Table des matières

Table des figures	xi
Liste des tableaux	xix
Nomenclature	xxi
Introduction générale	1
1 Analyse bibliographique	3
1.1 Les composites Carbone/Carbone	4
1.1.1 Généralités sur les matériaux composites à matrice céramique	4
1.1.2 Carbone, graphite et turbostratisme	5
1.1.3 Fibres de carbone ex-PAN	9
1.1.4 Architectures fibreuses	12
1.1.5 Densification par CVI	13
1.1.6 Traitements thermiques	18
1.1.7 Applications	20
1.2 Le col de tuyère	21
1.2.1 Fonctionnement général d'une tuyère de moteur à propergol solide	21
1.2.2 Conditions physico-chimiques et phénomène d'ablation	22
1.2.3 Matériau de la pièce de col	23
1.2.4 Contexte et enjeu industriel	24
1.3 L'oxydation du carbone	25
1.3.1 Aspects thermodynamiques de l'oxydation	25
1.3.2 Réactivités des matériaux carbonés	26
1.3.3 Définition des paramètres cinétiques	28
1.3.4 Effet de l'espèce oxydante sur le comportement à l'oxydation	29
1.3.5 Transfert de masse et compétition réaction/diffusion	31
1.4 Approches expérimentales du comportement des C/C et de leurs constituants	35
1.4.1 Environnements extrêmes et proches col de tuyère	35
1.4.2 Études en conditions cinétiques	38
1.4.3 Identification des échelles de rugosités et de réactivités de surface	42
1.5 Modélisations multi-échelles des transferts de masse et réactions d'oxydation	45
1.5.1 Représentations analytiques en régime stationnaire	45
1.5.2 Simulations numériques 3D en régime stationnaire	49
1.5.3 Travaux précurseurs sur les C/C poreux	52
1.6 Conclusion	55
2 Matériaux et méthodes	57
2.1 Méthodes expérimentales	58
2.1.1 Calculs d'incertitudes	58
2.1.2 Techniques de caractérisation des morphologies	58
2.1.3 Techniques de caractérisation de la topologie	61
2.1.4 Techniques de caractérisation de la microtexture et microstructure des pyrocarbones	66
2.1.5 L'analyse thermogravimétrique	71
2.2 Méthodes numériques	77
2.2.1 Corrélation d'images volumiques avant et après essai d'oxydation : code <i>Kintsugi</i>	77
2.2.2 Caractérisation de la topologie par calcul numérique sur μ -CT : code <i>DMC</i>	77
2.2.3 Reconstruction numérique d'un essai sur <i>ANSYS Fluent</i>	78

2.3	Description et caractérisation des matériaux composites à l'étude	80
2.3.1	La texture A : un composite C/C industriel	80
2.3.2	La texture B : un composite C/C industriel	90
2.3.3	La texture D : deux composites C/C commerciaux	96
2.3.4	Bilan sur les trois textures de C/C	102
2.4	Conclusion	109
3	Études expérimentales du comportement à l'oxydation	111
3.1	Scénarios de comportement en oxydation à densité fixée	112
3.1.1	Cinétiques d'oxydation de la nuance A-37	112
3.1.2	Caractérisations topologiques	114
3.1.3	Proposition de scénarios d'oxydation temps-température	118
3.1.4	Conclusion	120
3.2	Étude de comportement à densité variable (<i>texture A</i>)	121
3.2.1	Cinétiques d'oxydation	121
3.2.2	Caractérisations morphologiques après essai	123
3.2.3	Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales	129
3.2.4	Caractérisations topologiques par méthode numérique	135
3.2.5	Conclusion	140
3.3	Comportement à l'oxydation de la texture B	142
3.3.1	Cinétiques d'oxydation	142
3.3.2	Caractérisations morphologiques après essai	145
3.3.3	Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales	150
3.3.4	Caractérisations topologiques par méthode numérique	155
3.3.5	Conclusion	159
3.4	Comportement en oxydation de C/C commerciaux	160
3.4.1	Cinétiques d'oxydation	160
3.4.2	Caractérisations morphologiques après essai	163
3.4.3	Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales	167
3.4.4	Caractérisations topologiques par méthode numérique	172
3.4.5	Conclusion	175
3.5	Caractérisation de la cinétique d'oxydation d'une matrice pyrocarbone laminaire rugueuse sous O_2 , H_2O et CO_2	176
3.5.1	Conditions d'oxydation et traitement des données	176
3.5.2	Comportement cinétique	177
3.5.3	Identification des paramètres cinétiques	177
3.5.4	Caractérisations morphologiques et topologiques	178
3.5.5	Régime d'oxydation limité par la réaction	180
3.5.6	Comparaison des cinétiques à la littérature	182
3.6	Conclusion	186
4	Reconstruction numérique et modélisation analytique du comportement à l'oxydation	187
4.1	Reconstruction numérique macroscopique d'un essai d'oxydation en ATG	188
4.1.1	Validation de la reconstruction numérique en conditions maîtrisées	188
4.1.2	Reconstruction des essais d'oxydation à 1000°C de la texture A	189
4.2	Développement d'un modèle analytique de comportement à l'oxydation	190
4.2.1	Description du problème	190
4.2.2	Solution au problème	192
4.2.3	Identification des réactivités hétérogènes	196
4.3	Exploitation des résultats expérimentaux (<i>texture A</i>) et validation du modèle	198
4.3.1	Complément de données expérimentales	199
4.3.2	Paramètres cinétiques des fibres ex-PAN et de la matrice PyC LR	199
4.3.3	Longueurs d'affectation par l'oxydation	202
4.3.4	Réactivité effective et vitesse de recul	205
4.3.5	Évaluation de la compétition réaction-diffusion	207
4.3.6	Conclusion sur la validation du modèle analytique	209
4.4	Interprétation des comportements cinétiques et morphologiques des autres textures de C/C	209
4.4.1	Interprétation des résultats de la texture D	209
4.5	Conclusion	212

5	Un modèle analytique comme outil de conception des C/C poreux de col de tuyère	213
5.1	Sensibilité du comportement aux paramètres architecturaux, cinétiques et environnementaux	214
5.1.1	Morphologies après essai	214
5.1.2	Réactivités hétérogènes	216
5.1.3	Vitesse de recul et réactivité effective	216
5.1.4	Conclusion sur la sensibilité aux paramètres	217
5.2	Démonstration analytique de l'optimisation du comportement à l'oxydation	218
5.2.1	Évolutions de la profondeur affectée δ_a	218
5.2.2	Évolution de la réactivité de la surface effective	220
5.2.3	Optimisation de la résistance à l'oxydation	222
5.2.4	Conclusion sur la démonstration analytique de l'optimisation de comportement	223
5.3	Comportement analytique à l'oxydation en modulation continue de la fraction de matrice	223
5.3.1	Analyse du comportement à l'oxydation à 1000°C sous air sec en modulation continue de la fraction de matrice	224
5.3.2	Caractérisation analytique du comportement à l'oxydation à hautes températures (2000°C, 3000°C) sous air sec en modulation continue de la fraction de matrice	226
5.4	Conclusion	228
6	Vers un moyen d'oxydation hautes températures en limite réactionnelle?	231
6.1	Le Four à Images d'Arc	232
6.1.1	Généralités et caractéristiques techniques	232
6.1.2	Matériau et préparation des échantillons	233
6.1.3	Configuration expérimentale	233
6.1.4	Contrôle et homogénéité de la température de l'échantillon	234
6.1.5	Conditions expérimentales des essais d'oxydation	236
6.1.6	Traitement des données cinétiques	236
6.2	Exposition de l'enjeu à travers le comportement à l'oxydation d'un graphite de référence	236
6.2.1	Acquisition des cinétiques d'oxydation en ATG	236
6.2.2	Limite réactionnelle et prévision de l'apport en espèces oxydantes	237
6.3	Résultats et discussion des essais d'oxydation en FIA	238
6.3.1	Évolution de la perte de masse selon l'apport en espèces oxydantes et la température	238
6.3.2	Comparaison avec le potentiel d'oxydation en ATG	239
6.3.3	Déplacement des régimes d'oxydation et maintien du RLR?	240
6.4	Perspectives et enjeux du développement	244
6.4.1	Maîtrise des champs thermiques et écoulements	244
6.4.2	Homogénéité en température au-delà de 1200°C	244
6.4.3	Contrôle de la température par pyrométrie au-delà de 1600°C	245
6.5	Conclusion	246
	Conclusion générale	247
	Annexes	251
A	Détails de la méthode de détermination automatique des morphologies : diamètre de fibre et épaisseur de matrice	252
A.1	Mesure du diamètre de fibre	252
A.2	Mesure du diamètre fibre+matrice	253
A.3	Estimation de l'épaisseur maximale de matrice déposée	253
B	Analyse de l'environnement gazeux par spectrométrie de masse lors des essais d'oxydation sous air sec	254
B.1	Généralités et principe de fonctionnement de la spectrométrie de masse	254
B.2	Objectifs de l'étude	254
B.3	Équipement d'analyse	254
B.4	Traitement des données et hypothèses réalisées	255
B.4.1	Attribution des rapports m/z	255
B.4.2	Hypothèses pour la mise en forme du traitement du spectre brut et l'interprétation des données	255
B.4.3	Méthodes d'interprétation des données	256
B.5	Résultats sous air sec à 1000°C	257

B.5.1	Analyse directe de l'environnement gazeux	257
B.5.2	Interprétation des résultats	258
B.6	Conclusion	259
C	Publications et communications	260
	Bibliographie	261

Table des figures

1.1	Propriétés thermomécaniques des composites et autres matériaux	4
1.2	Température d'utilisation de divers matériaux composites sous air et atmosphère oxydante	5
1.3	Diagramme de phase du carbone et réseau cristallin du graphite	5
1.4	Graphite hexagonal et carbone pyrolytique	6
1.5	Images MET et schéma de l'empilement des plans graphéniques en fonction de la catégorie de pyrocarbone	8
1.6	Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN	9
1.7	Structure du carbone dans une fibre ex-PAN	10
1.8	Architectures possibles pour des fibres de carbone. [24]	12
1.9	Exemples d'architectures 2D stratifiées et tissées	12
1.10	Illustrations pour un composite C/C 2,5D	12
1.11	Procédés de fabrication des composites C/C	13
1.12	Principaux phénomènes physico-chimiques en CVD et équilibre entre réaction et diffusion lors du procédé CVI	14
1.13	Résultats numériques et expérimentaux du gradient de matrice le long d'une préforme après densification par voie CVI	15
1.14	Variantes du procédé CVI	15
1.15	Effets des conditions de déposition sur la microtexture, la densité et la taille des cristallites des matrices pyrocarbone issues d'un précurseur propane	17
1.16	Évolution de la surface développée en fonction de la porosité au cours d'une densification par voie CVI	18
1.17	Schéma du changement de la structure lamellaire d'un carbone turbostratique avec la température lors d'un traitement de graphitisation	19
1.18	Évolution des longueurs L_c et d_{002} en fonction de la température de graphitisation pour des fibres ex-PAN	19
1.19	Exemples d'application des C/C	20
1.20	Schéma d'un moteur à propergol solide et du fonctionnement d'une tuyère de Laval	21
1.21	Phénomènes multi-physiques de l'ablation	22
1.22	Coupe de la tuyère du moteur P80 et matériaux de pièces et revêtements	23
1.23	Col en C/C du MPS du booster de Ariane V après usinage	23
1.24	Illustration du gradient de densité dans un col de tuyère en C/C	24
1.25	Diagramme d'Ellingham du carbone et évolution du ratio CO/CO_2	25
1.26	Schéma des sites préférentiels pour la réaction d'oxydation du carbone	26
1.27	Vitesses de perte de masse par unité de surface TSA et ASA de matériaux carbonés en fonction du taux d'oxydation	27
1.28	Puissance des catalyseurs dans la réaction d'oxydation du carbone sous O_2 , H_2O , CO_2 et H_2	28
1.29	Diagramme d'Arrhenius et détermination des paramètres cinétiques	29
1.30	Diagrammes d'Arrhenius de l'oxydation en atmosphère air sec et air humide de fibres ex-PAN et d'une matrice ex-résine	31
1.31	Illustration d'un cas générique de réaction hétérogène gaz-solide	32
1.32	Illustration de la compétition réaction-diffusion dans le cas d'un solide poreux	33
1.33	Illustration de la variation du flux réactionnel avec la réactivité effective de surface	34
1.34	Illustration simplifiée du critère de compétition réaction-diffusion	34
1.35	Résultats d'oxydation de matériaux graphitiques sous CO_2 et H_2O à 893°C	35
1.36	Illustrations d'essais expérimentaux en conditions extrêmes	36
1.37	Schéma simplifié d'une torche plasma	37
1.38	Schéma simplifié d'une installation de test de comportement par torche oxyacétylénique	38
1.39	Exemples de différents fours tubulaires d'oxydation	39
1.40	Différentes échelles d'hétérogénéités d'un composite à renfort fibreux	43

1.41	Illustration de la définition de propriétés effectives d'un matériau hétérogène	43
1.42	Micrographies illustrant les échelles de rugosités d'un matériau C/C	44
1.43	Illustration d'un ablateur fibreux	46
1.44	Illustration des paramètres de concentration et de réactivité effective pour le modèle analytique d'ablateurs fibreux	47
1.45	Évolution de la morphologie d'une fibre au cours de l'ablation en fonction des paramètres adimensionnés \mathcal{A} et Sh	48
1.46	Schéma du système élémentaire fibre+matrice associé à la modélisation analytique des C/C non poreux	49
1.47	Description schématique du code AMA	50
1.48	Résultats de la simulation numérique de l'oxydation d'un feutre de carbone FiberForm via le code PuMA	51
1.49	Morphologies de deux matériaux C/C poreux après ablation numérique par le code DiAbl3D	52
1.50	Oxydation simulée dans trois régimes de compétition réaction-diffusion pour un composite C_f/Ph_m plein et poreux	53
1.51	Évolution de la taille de pore moyen d'un C/C « plein » au cours de l'oxydation	54
2.1	Schéma de la configuration expérimentale d'un MEB	59
2.2	Schéma général de l'équipement d'un tomographe à rayons X	60
2.3	Illustration du tomographe à rayon X, schéma du porte-échantillon et de la configuration expérimentale de scan	61
2.4	Illustration d'un pycnomètre à hélium	62
2.5	Illustration d'un pénétromètre dans le principe de la porosimétrie mercure	63
2.6	Illustration de la physisorption mono- et multi-couches	64
2.7	Exemples d'isothermes d'adsorption-désorption dans le cadre de la méthode BET	65
2.8	Configuration expérimentale du MOLP et détermination de l'angle d'extinction	66
2.9	Échelles d'anisotropie et d'orientation, et cartographie circulaire d'orientation	67
2.10	Configuration expérimentale d'un spectromètre Raman	68
2.11	Illustration d'un spectre Raman caractéristique d'un pyrocarbone et schéma du pointé laser	68
2.12	Schéma d'un diffractomètre et exemple de diffractogramme	70
2.13	Illustration d'une ATG verticale <i>SETARAM</i> et de son système de balance	72
2.14	Schéma de l'équipement ATG <i>SETARAM Setsys 1600</i>	73
2.15	Échantillon et porte-échantillon du montage expérimental ATG	73
2.16	Programme de chauffe et courbe d'oxydation	74
2.17	Illustration schématique du code de DVC d'images μ -CT <i>Kintsugi</i>	77
2.18	Géométrie et maillage du modèle CFD de l'ATG sur <i>ANSYS Fluent</i>	79
2.19	Illustrations simplifiées de l'architecture de la texture A	80
2.20	Morphologies à différentes échelles d'observation des nuances de la texture A	81
2.21	Évolution des surfaces TSA et SSA de la texture A en fonction de la masse volumique initiale	82
2.22	Distribution des diamètres de pore et répartition des gammes de pores des nuances de la texture A par porosimétrie mercure	83
2.23	Graphes de synthèse de la topologie des nuances de la texture A	85
2.24	Description analytique de la surface développée de la texture A en fonction du taux de porosité	86
2.25	Micrographies par MOLP des différentes nuances de la texture A	87
2.26	Spectres Raman et déconvolutions associées des constituants de la nuance A-37	88
2.27	Spectres Raman et déconvolutions associées des constituants de la texture A	88
2.28	Illustrations simplifiées de l'architecture de la texture B	90
2.29	Morphologies à différentes échelles d'observation des nuances de la texture B	91
2.30	Évolution des surfaces TSA et SSA de la texture B en fonction de la masse volumique initiale	92
2.31	Distribution des diamètres de pore et répartition des gammes de pores des nuances de la texture B par porosimétrie mercure	93
2.32	Micrographies par MOLP des différentes nuances de la texture B	94
2.33	Spectres Raman des constituants des textures A et B	95
2.34	Illustration simplifiée de l'architecture fibreuse de la texture D	96
2.35	Morphologies à différentes échelles d'observation des nuances de la texture D	97
2.36	Évolution des surfaces TSA et SSA de la texture D en fonction de la masse volumique initiale	98
2.37	Distribution des diamètres de pore et répartition des gammes de pores des nuances de la texture D par porosimétrie mercure	99

2.38	Micrographies par MOLP des différentes nuances de la texture D	100
2.39	Spectres Raman et déconvolutions associées des constituants de la nuance $D_{\beta-32}$	100
2.40	Spectres Raman des textures $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$	101
2.41	Évolution des surfaces TSA et SSA des textures A, B et D en fonction de la masse volumique initiale	102
2.42	Évolution du volume de mercure dans chaque catégorie de pores en fonction de la masse volumique pour toutes les nuances de C/C étudiées	103
2.43	Distribution des diamètres de pore et répartition des gammes de pores des nuances A-37, B-36 et $D_{\beta-32}$ par porosimétrie mercure	104
2.44	Distribution des diamètres de pore et répartition des gammes de pores des nuances A-12, B-09 et $D_{\alpha-11}$ par porosimétrie mercure	105
2.45	Graphes de synthèse de la topologie des textures A, B et D	106
2.46	Spectres Raman des nuances A-37, A-12, $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$ pour les fibres et les matrices	107
2.47	Diffractogrammes et graphes de synthèse des longueurs de cohérence en Raman et DRX et de l'écart inter-feuillets par DRX	107
2.48	Graphes de synthèse des données de textures A_e , $FWHM_D$, $HWHM_G$ et I_D/I_G	108
3.1	Courbes d'oxydation en burn-off de la nuance A-37 sous air sec de 450°C à 1100°C	112
3.2	Diagramme d'Arrhenius et ratio de consommation surfacique de la nuance A-37 entre 450 et 1100°C en atmosphère air sec	113
3.3	Tranches à cœur d'images μ -CT de la nuance A-37 à 500°C pour deux temps d'oxydation	114
3.4	Tranches à cœur d'images μ -CT de la nuance A-37 à 650°C pour trois temps d'oxydation	115
3.5	Tranches à cœur d'images μ -CT de la nuance A-37 à 750°C pour trois temps d'oxydation	116
3.6	Tranches à cœur d'images μ -CT de la nuance A-37 à 1000°C pour deux temps d'oxydation	117
3.7	Évolution de la porosité globale et de la vitesse d'ouverture de la porosité globale en fonction du temps pour la nuance A-37 à différentes températures d'oxydation	118
3.8	Scénario de comportement temps-température en régime limité par la réaction	119
3.9	Scénario de comportement temps-température en régime mixte à 650°C	119
3.10	Scénario de comportement temps-température en régime mixte à 750°C	119
3.11	Scénario de comportement temps-température en régime limité par la diffusion	120
3.12	Évolution du burn-off en fonction du temps des nuances de la texture A à 500°C et 1000°C	121
3.13	Vitesse de burn-off et du flux de perte de masse à 500°C et 1000°C des nuances de la texture A	121
3.14	Évolution de la vitesse expérimentale de recul en fonction du temps à 500°C et 1000°C des nuances de la texture A	122
3.15	Comparaison des rapports de $\hat{\tau}$ et de \hat{r}_{exp} avec les rapports de surface spécifique ouverte micro-géométrique par <i>DMC</i> et de masse volumique géométrique à 500°C entre les différentes nuances de la texture A	122
3.16	Comparaison des rapports de $\hat{\tau}$ et de \hat{r}_{exp} avec les rapports de surface spécifique ouverte micro-géométrique par <i>DMC</i> et de masse volumique géométrique à 1000°C entre les différentes nuances de la texture A	123
3.17	Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture A à 500°C	124
3.18	Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture A à 1000°C	125
3.19	Micrographies MEB des nuances de la texture A à différents états d'oxydation	126
3.20	Focus sur l'extrémité d'un fil à partir des images μ -CT des nuances de la texture A après oxydation à 1000°C	127
3.21	Évolution des profondeurs et longueurs affectées par l'oxydation à 1000°C pendant 30 min pour la fibre, la matrice et le matériau total des nuances de la texture A	128
3.22	Schéma des profondeurs et longueurs affectées par l'oxydation selon la fraction de matrice	129
3.23	Évolution de la porosité par pycnométrie hélium des nuances de la texture A après oxydation à 500°C et 1000°C	129
3.24	Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes de pores de la nuance A-55 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C et à 1000°C	130
3.25	Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores des nuances de la texture A en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C et variation relative par rapport à l'état initial	131
3.26	Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes de pores de la nuance A-37 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C et 1000°C	131

3.27	Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores des nuances de la texture A en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 1000°C et variation relative par rapport à l'état initial	132
3.28	Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes de pores de la nuance A-12 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 1000°C	133
3.29	Surface volumique par BET Kr des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	134
3.30	Surface spécifique par BET Kr des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	134
3.31	Surface développée ouverte par <i>DMC</i> des nuances de la texture A avant et après d'oxydation essai à 500°C et 1000°C	136
3.32	Surface développée fermée par <i>DMC</i> des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	137
3.33	Contribution de la variation de la surface fermée dans la variation de la surface ouverte des nuances de la texture A à 500°C et 1000°C	137
3.34	Surface développée totale par <i>DMC</i> des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	138
3.35	Surface spécifique ouverte par <i>DMC</i> des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	139
3.36	Diamètre hydraulique par <i>DMC</i> des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	140
3.37	Évolution du burn-off en fonction du temps des textures A et B à 500°C et 1000°C	142
3.38	Vitesse de burn-off et du flux de perte de masse à 500°C et 1000°C des textures A et B	143
3.39	Évolution de la vitesse expérimentale de recul en fonction du temps à 500°C et 1000°C des nuances des textures A et B	143
3.40	Comparaison des rapports de τ et de \dot{r}_{exp} avec les rapports de surface spécifique ouverte par <i>DMC</i> et de masse volumique géométrique à 500°C entre les différentes nuances de la texture B	144
3.41	Comparaison des rapports de τ et de \dot{r}_{exp} avec les rapports de surface spécifique ouverte par <i>DMC</i> et de masse volumique géométrique à 1000°C entre les différentes nuances de la texture B	144
3.42	Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture B après oxydation à 500°C	145
3.43	Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture B après oxydation à 1000°C	146
3.44	Micrographies MEB des nuances de la texture B à différents états d'oxydation	147
3.45	Focus sur l'extrémité d'un fil à partir des images μ -CT des nuances de la texture B après oxydation à 1000°C	148
3.46	Évolution des profondeurs et longueurs affectées par l'oxydation à 1000°C pour la fibre, la matrice et le matériau total des textures A et B	149
3.47	Comparaison des épaisseurs de recul de l'extrémité d'un fil à partir des images μ -CT des textures A et B après oxydation à 1000°C	150
3.48	Évolution de la porosité par pycnométrie hélium des textures A et B après oxydation à 500°C et 1000°C	151
3.49	Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes de pores de la nuance B-41 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C et 1000°C	151
3.50	Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes de pores de la nuance B-36 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C et 1000°C	152
3.51	Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores des nuances de la texture B en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C et variation relative par rapport à l'état initial	152
3.52	Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes de pores de la nuance B-09 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C et 1000°C	153
3.53	Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores des nuances de la texture B en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 1000°C et variation relative par rapport à l'état initial	153
3.54	Surface volumique par BET Kr des nuances des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	154
3.55	Surface spécifique par BET Kr des nuances des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	155

3.56	Surface développée ouverte par <i>DMC</i> des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	155
3.57	Surface développée fermée par <i>DMC</i> des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	156
3.58	Contribution de la variation de la surface fermée dans la variation de la surface ouverte des textures A et B après oxydation à 500°C et 1000°C	157
3.59	Surface développée totale par <i>DMC</i> des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	157
3.60	Surface spécifique ouverte par <i>DMC</i> des textures A et B avant et après essai à d'oxydation 500°C et 1000°C	158
3.61	Diamètre hydraulique par <i>DMC</i> des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	159
3.62	Évolution du burn-off en fonction du temps des textures A et D à 500°C et 1000°C	160
3.63	Vitesse de burn-off et du flux de perte de masse à 500°C et 1000°C des textures A et D .	160
3.64	Variation relative du taux de burn-off et du flux de perte de masse des textures B et D par rapport à la texture A à 500°C et 1000°C	161
3.65	Évolution de la vitesse expérimentale de recul en fonction du temps à 500°C et 1000°C des nuances des textures A et D	161
3.66	Variation relative de la vitesse expérimentale de recul des textures B et D par rapport à la texture A à 500°C et 1000°C	162
3.67	Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture D après oxydation à 500°C . .	163
3.68	Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture D après oxydation à 1000°C . .	164
3.69	Micrographies MEB des nuances de la texture D à différents états d'oxydation	165
3.70	Focus sur l'extrémité d'un fil à partir des images μ -CT des nuances de la texture D après oxydation à 1000°C	166
3.71	Évolution des profondeurs et longueurs affectées par l'oxydation à 1000°C pour la fibre, la matrice et le matériau total des textures A et D	166
3.72	Comparaison des épaisseurs de recul de l'extrémité d'un fil à partir des images μ -CT des textures A et D après oxydation à 1000°C	167
3.73	Évolution de la porosité par pycnométrie hélium des textures A et D après oxydation à 500°C et 1000°C	168
3.74	Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes de pores de la nuance D_{β} -32 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C et 1000°C	168
3.75	Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure des nuances de la texture D avant et après oxydation à 500°C et à 1000°C	169
3.76	Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes de pores de la nuance D_{α} -11 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 1000°C	169
3.77	Surface volumique par BET Kr des nuances des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	170
3.78	Surface spécifique par BET Kr des nuances des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	171
3.79	Surface développée ouverte par <i>DMC</i> des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	172
3.80	Surface développée fermée par <i>DMC</i> des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	173
3.81	Contribution de la variation de la surface fermée dans la variation de la surface ouverte des textures A et D après oxydation à 500°C et 1000°C	173
3.82	Surface développée totale par <i>DMC</i> des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	174
3.83	Surface spécifique ouverte par <i>DMC</i> des textures A et D avant et après essai à 500°C et 1000°C	174
3.84	Diamètre hydraulique par <i>DMC</i> des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C et 1000°C	175
3.85	Évolution du burn-off en fonction du temps sous O_2/N_2 , H_2O/N_2 et CO_2/N_2	177
3.86	Diagramme d'Arrhenius de la nuance A-37 sous O_2/N_2 , H_2O/N_2 et CO_2/N_2	178
3.87	Micrographies par MEB de l'extrémité d'un fil à différents états vierge et oxydé sous O_2/N_2 , H_2O/N_2 et CO_2/N_2	179

3.88	Tranches à cœur d'images μ -CT avant essai et des résidus sous O_2/N_2 , H_2O/N_2 et CO_2/N_2 à différentes températures	180
3.89	Évolution de ζ avec la température sous O_2/N_2 , H_2O/N_2 et CO_2/N_2	181
3.90	Évolution du module de Thiele de la matrice avec la température pour les essais d'oxydation sous O_2/N_2 , H_2O/N_2 et CO_2/N_2	181
3.91	Comparaison avec la littérature du flux de perte de masse de la matrice PyC LR sous O_2 , H_2O et CO_2	183
3.92	Évolution du flux de perte de masse pour les particules de graphite issus des travaux de Bradley <i>et al.</i> [20] et ceux de la matrice PyC LR de ces travaux sous O_2 , H_2O et CO_2	185
4.1	Diagramme d'Arrhenius de la réactivité de la surface effective d'après la reconstruction numérique	188
4.2	Reconstruction numérique CFD sur <i>ANSYS Fluent</i> de l'essai d'oxydation en ATG de la nuance A-37 à 1000°C sous air sec	189
4.3	Schéma simplifié de la morphologie sur laquelle repose le modèle analytique et notations	191
4.4	Évolution du coefficient de diffusion effectif D_p (normalisé par D_0) en fonction de la porosité et des paramètres géométriques de diffusion	192
4.5	Évolution de Σ_m en fonction de $\phi_{f,0}$ et $\phi_{m,0}$	195
4.6	Évolution de la fonction Ξ avec ξ_i	197
4.7	Évolution de ξ_i dans le domaine de paramètre $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,1$	198
4.8	Diagramme d'Arrhenius des réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice identifiées par la modélisation analytique et par l'expérience sous air sec	200
4.9	Comparaison de l'évolution des réactivités hétérogènes sous air sec déterminées par la modélisation analytique à des résultats issus de la littérature	202
4.10	Évolution de la profondeur affectée par l'oxydation totale δ_a dans le domaine de paramètres définis $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,38$ et comparaison avec les valeurs expérimentales	203
4.11	Évolution de ξ_i dans le domaine de paramètres définis $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,38$ et comparaison avec les valeurs expérimentales	204
4.12	Évolution de ξ_i avec \mathcal{F}	204
4.13	Évolution des longueurs d'affectation par l'oxydation δ_f et δ_m dans le domaine de paramètres définis $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,38$	205
4.14	Évolution de k_{eff} via le modèle analytique à 1000°C pour $\mathcal{F} = 0,38$ dans le domaine $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$	206
4.15	Évolution de v_r via le modèle analytique à 1000°C pour $\mathcal{F} = 0,38$ et $C_b = 0,20 \text{ mol.m}^{-3}$ dans le domaine $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$	207
4.16	Évolution des modules de Thiele de la fibre Θ_f et de la matrice Θ_m dans le domaine de paramètres définis $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,38$	208
4.17	Évolutions de la loi analytique de δ_a avec $\mathcal{F} = 0,38$	210
4.18	Évolutions de la loi analytique de k_{eff} avec $\mathcal{F} = 0,38$	211
4.19	Évolutions de la loi analytique de v_r avec $\mathcal{F} = 0,38$	211
5.1	Étude de sensibilité aux paramètres	215
5.2	Graphiques correspondant à l'Éq. 5.1 pour trois valeurs de \mathcal{F}	219
5.3	Graphiques correspondant à l'Éq. 5.3 pour trois valeurs de \mathcal{F}	219
5.4	Graphique correspondant aux Éqs. 5.1 et 5.3	220
5.5	Graphiques correspondant à l'Éq. 5.5 pour trois valeurs de \mathcal{F}	221
5.6	Graphiques correspondant à l'Éq. 5.7 pour trois valeurs de \mathcal{F}	222
5.7	Graphique correspondant aux Éqs. 5.5 et 5.7	222
5.8	Graphique correspondant aux Éqs. 5.1 et 5.5 pour des combinaisons spécifiques de $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$	223
5.9	Analyse de sensibilité du comportement d'un C/C de fraction de matrice évolutive	225
5.10	Analyse de sensibilité du comportement en fonction de la température pour un C/C de fraction de matrice évolutive	227
6.1	Photographie de l'intérieur du four à images d'arc	232
6.2	Schéma de la configuration expérimentale du four à images d'arc	233
6.3	Illustrations de l'échantillon et du porte-échantillon des essais d'oxydation en FIA	234
6.4	Cartographie en température par caméra thermique de la surface de l'échantillon	235
6.5	Évolution de la température de surface en fonction de la commande des lampes	235

6.6	Diagramme d'Arrhenius et ratio de consommation du graphite de référence entre 450°C et 1200°C en atmosphère air sec en ATG	237
6.7	Débit minimum de dioxygène requis pour maintenir un régime d'oxydation contrôlé par la cinétique en fonction de la température	237
6.8	Évolution du flux de perte de masse par unité de surface géométrique en fonction de la température pour chaque débit entrant de dioxygène en ATG et FIA	238
6.9	Évolution du flux de perte de masse par unité de surface géométrique en fonction du débit entrant de dioxygène pour les essais d'oxydation en ATG et FIA	239
6.10	Contours d'évolution du flux de perte de masse par unité de surface géométrique en fonction du débit et de la température en FIA	240
6.11	Débits de dioxygène choisis pour l'étude du comportement à l'oxydation en FIA	241
6.12	Diagramme d'Arrhenius et ratio de consommation du graphite de référence en atmosphère air sec en ATG et en FIA	241
6.13	Cartographie en température du tube de quartz en fonction de la température de l'échantillon	244
6.14	Caractérisation de la corrélation entre température mesurée par thermocouple, mesure affichée par le pyromètre et émissivité effective	245
A.1	Illustration simplifiée de la méthode expérimentale et automatique de mesure du diamètre de fibre	252
A.2	Illustration simplifiée de la méthode expérimentale et automatique de mesure du diamètre du système fibre+matrice	253
B.1	Courbe d'acquisition du blanc de l'atmosphère air sec et spectre en barres	255
B.2	Spectres en barres des environnements gazeux lors des essais d'oxydation à 1000°C sous air sec des nuances de la texture A	258

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques texturales et structurales des différents types de pyrocarbones	8
1.2	Caractéristiques physico-chimiques de différents types de fibres de carbone	11
1.3	Conditions physico-chimiques de croissance des pyrocarbones en CVI	16
1.4	Valeurs de paramètres de caractéristiques turbostratiques pour des PyC isotropes	17
1.5	Composition à l'équilibre des produits de combustion à $T = 3400\text{K}$ et $P = 2,9\text{ MPa}$	22
1.6	Énergies d'activation associées à la réaction du carbone face à l' O_2 , le CO_2 et l' H_2O	30
1.7	Vitesses de réaction du carbone face à l' O_2 , le CO_2 et l' H_2O	30
1.8	Conditions thermophysiques et vitesses de recul dans des moyens d'essais en conditions extrêmes et proches col de tuyère	36
1.9	Synthèse de constantes de réaction pour des composites C/C et leurs constituants identifiées dans des moyens d'essais en conditions cinétiques	41
1.10	Récapitulatif des conditions et paramètres des modélisations analytiques associées aux ablateurs fibreux et composites C/C denses	49
2.1	Récapitulatif des incertitudes de mesures associées à la pycnométrie hélium	63
2.2	Récapitulatif des incertitudes de mesures associées aux caractérisations par spectroscopie Raman	70
2.3	Récapitulatif des conditions thermochimiques des essais d'oxydation en ATG	75
2.4	Données morphologiques des nuances de porosité de la texture A	81
2.5	Données topologiques de surfaces internes des nuances de la texture A	82
2.6	Données topologiques de surface spécifique, diamètre de pore et diamètre hydraulique des nuances de la texture A	84
2.7	Paramètres pour les Éqs. 2.28a and 2.28b	86
2.8	Paramètres associés au coefficient de diffusion effectif	87
2.9	Données de texture turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de la texture A	89
2.10	Données de structure turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de la texture A	89
2.11	Données morphologiques des nuances de porosité de la texture B	91
2.12	Données topologiques de surfaces internes des nuances de la texture B	92
2.13	Données topologiques de surface spécifique, diamètre de pore et diamètre hydraulique des nuances de la texture B	93
2.14	Données de texture turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de la texture B	95
2.15	Données de structure turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de la texture B	96
2.16	Données morphologiques des nuances de porosité de la texture D	97
2.17	Données topologiques de surfaces internes des nuances de la texture D	98
2.18	Données topologiques de surface spécifique, diamètre de pore et diamètre hydraulique des nuances de la texture D	98
2.19	Données de texture turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de la texture D	101
2.20	Données de structure turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de la texture D	102
3.1	Paramètres cinétiques de la nuance A-37 en atmosphère air sec de 450°C à 1100°C	113
3.2	Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation pour la matrice PyC LR de la nuance A-37 sous O_2/N_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ et CO_2/N_2	178
3.3	Énergies d'activation de divers types de matériaux carbonés sous O_2 , H_2O et CO_2 de la littérature et de cette étude	182
4.1	Données d'entrée et de sortie de la reconstruction numérique des essais d'oxydation à hautes températures	190
4.2	Paramètres associés au coefficient de diffusion effectif	191
4.3	Paramètres du polynôme $\mathcal{P}(\varepsilon)$ associés à l'Éq. 4.26	195

4.4	Caractéristiques morphologiques des nuances de la texture A après essais comme données d'entrée du modèle analytique	199
4.5	Réactivités à l'oxydation des fibres, de la matrice et de la surface effective à partir de la modélisation analytique et de la reconstruction numérique	199
4.6	Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation pour les réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice déterminées analytiquement et expérimentalement sous air sec	201
4.7	Évaluation de l'écart relatif entre les lois analytiques de δ_a et ξ_i et les valeurs expérimentales	203
4.8	Vitesses de recul expérimentale et analytique	207
4.9	Nombres de Sherwood et module de Thiele des fibres et de la matrice associés aux essais d'oxydation de 900°C à 1100°C sous air sec	208
6.1	Conditions expérimentales d'oxydation en FIA	236
6.2	Récapitulatif et comparatif des cinétiques d'oxydation entre 850°C et 1200°C sous air sec en ATG et FIA pour un débit de dioxygène de 500 sccm	242
6.3	Récapitulatif et comparatif des cinétiques d'oxydation entre 850°C et 1200°C sous air sec en ATG et FIA pour un débit de dioxygène de 700 sccm	243
6.4	Récapitulatif et comparatif des cinétiques d'oxydation entre 850°C et 1200°C sous air sec en ATG et FIA pour un débit de dioxygène de 900 sccm	243
B.1	Association des rapports m/z aux espèces chimiques de l'atmosphère au cours d'un essai d'oxydation en ATG	255
B.2	Ratios de consommation de l'O _{2(g)} et de production de CO _(g) et CO _{2(g)} par spectrométrie de masse	259

Nomenclature

Acronymes

ASA	Active Surface Area	
BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller	
C/C	Composite Carbone/Carbone	
CIV	Corrélation d'Images Volumiques	
CVD	Chemical Vapor Deposition	
CVI	Chemical Vapor Infiltration	
DRX	Diffraction à Rayons X	
F-CVI	CVI Forcée	
FWHM	Full Width at Half Maximum	cm^{-1}
HWHM	Half Width at Half Maximum	cm^{-1}
I	Isotrope	
I-CVI	CVI Isotherme et Isobare	
LL	Laminaire Lisse	
LR	Laminaire Rugueux	
LRé	Laminaire Régénéré	
LS	Laminaire Sombre	
MET	Microscopie Électronique en Transmission	
MO	Microscopie Optique	
MOLP	Microscopie Optique à Lumière Polarisée	
MPS	Moteur à Propergol Solide	
PAN	PolyAcryloNitrile	
PyC	Pyrocarbone	
RLC	Régime d'oxydation Limité par la Cinétique de réaction (déf. Section 1.3.5)	
RLD	Régime d'oxydation Limité par la Diffusion (déf. Section 1.3.5)	
SSA	Specific Surface Area	
TG-CVI	CVI à Gradient Thermique	
THT	Traitement Haute Température	
TSA	Total Surface Area	
UHTC	Ultra High Temperature Ceramics	
USB	Unité Structurale de Base	

μ -CT Micro-Tomographie à Rayons X

Symboles grecs

α	Exposant d'Archie (Éqs. 2.29 et 4.3)	-
χ	Ratio de concentration (Éq. 4.10a)	-
δ	Longueur affectée par l'oxydation	m ou μm
$\dot{\tau}$	Taux de burn-off (Éq. 2.20)	%
η_{im}	Tortuosité (Éqs. 2.29 et 4.3)	-
γ	Exposant d'Archie condensé (Éq. 4.3)	-
Γ_{Hg}	Proportion de volume d'intrusion par rapport à la gamme [0,004-600] μm	%
κ	Ratio de conversion (Éq. B.3)	%
λ	Ratio de longueurs caractéristiques (Éq. 4.16)	-
ν_C	Coefficient stœchiométrique	-
Ω	Volume molaire	$m^3 \cdot mol^{-1}$
ϕ	Fraction solide	$\% \cdot s^{-1}$ ou -
Φ_0	Paramètre adimensionné (Éqs. 4.22 et 4.23)	-
$\rho_{géo}$	Masse volumique géométrique	$g \cdot cm^{-3}$
ρ_{vraie}	Masse volumique vraie	$g \cdot cm^{-3}$
σ ou σ_v	Surface interne	m^{-1}
Σ_m	Intégration de l'inverse de la surface de la matrice (Éq. 4.26)	-
τ	Burn-off (Éq. 2.19)	%
Θ	Module de Thiele (Section 4.2.3)	-
ν	Ratio de condensation (Éq. 4.13)	-
ε	Porosité	% ou -
ε_p	Porosité de percolation (Éq. 2.29)	% ou -
$\varepsilon_{f,0}$	Porosité de la préforme (Éq. 2.29)	% ou -
Ξ	Fonction intermédiaire (Éq. 4.32)	-
ξ	Ratio de longueurs affectées (Éq. 4.10b)	-
ζ	Ratio de consommation par unité de surface géométrique (Éq. 2.22)	$\% \cdot mm^{-2}$
ζ_{lim}	Ratio de consommation par unité de surface géométrique limite ($S_{géo} = 216 \text{ mm}^2$)	$\% \cdot mm^{-2}$

Symboles latins

\dot{v}_{exp}	Vitesse de recul expérimentale (Éq. 2.18)	$m \cdot s^{-1}$ ou $\mu m \cdot s^{-1}$
\mathcal{A}	Contraste de réactivité (Éq. 4.31)	-
\mathcal{F}	Contraste de réactivité élargi (Éq. 4.36)	-
\mathcal{M}	Nombre de Mach	-
\mathcal{P}	Fonction polynômiale (Éq. 4.26)	-
\mathcal{R}	Constante des gaz parfait	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
A	Facteur pré-exponentiel	$m \cdot s^{-1}$ ou $g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-a}$
a	Ordre partiel de réaction	-

A_e	Angle d'extinction	°
A_i	Nombre sans dimension (Éqs. 4.14a et 4.14b)	-
C	Concentration molaire	$mol.m^{-3}$
d^*	Longueur caractéristique (Éqs. 4.2a et 4.2b)	m
d^{hydrau}	Diamètre hydraulique (Éq. 2.24)	μm
d_{Hg}^{pic}	Diamètre de pore du volume d'intrusion maximum (déf. Section 2.1.3.2)	μm
D_0	Coefficient de diffusion binaire en milieu libre	$m^2.s^{-1}$
D_a	Nombre de Damköhler	-
D_p	Coefficient de diffusion effectif (Éq. 2.29)	$m^2.s^{-1}$
d_{002}	Distance inter-feuillets	nm
e	Épaisseur	μm
E_a	Énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
H	Enthalpie de réaction	$kJ.mol^{-1}$
I_1	Intégrale première (Éq. 4.8)	$mol.m^{-3}$
I_D/I_G	Rapport d'intensité des bandes D et G	-
j	Flux de matière	$g.m^{-2}.s^{-1}$ ou $mg.m^{-2}.s^{-1}$
k	Réactivité chimique	$m.s^{-1}$
k_0	Facteur pré-exponentiel	$m.s^{-1}$ ou $g.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-a}$
k_{app}	Réactivité chimique effective par CFD	$m.s^{-1}$
L_a	Longueur de cohérence parallèle	nm
L_c	Longueur de cohérence perpendiculaire	nm
m	Masse	mg
M_C	Masse molaire du carbone	$g.mol^{-1}$
P	Nombre sans dimension (Éq. 4.11)	-
P_{ox}	Pression partielle relative au gaz oxydant	Pa
q	Débit	$sccm$ ou $cm^3.min^{-1}$
r	Rayon	m
R^2	Coefficient de corrélation	-
R_0	Ratio de consommation (Éq. 2.21)	%
S_{SSA}	Surface spécifique par méthode BET	$m^2.g^{-1}$
S_{vol}	Surface volumique	m^2
Sh	Nombre de Sherwood	-
$S_{spé}$	Surface spécifique par méthode DMC	$m^2.g^{-1}$
T	Température	K
t	Temps	s
U	Paramètre défini par l'Éq. 4.33b	-
V	Paramètre défini par l'Éq. 4.33a	-
v_r	Vitesse de recul analytique (Éq. 4.39)	$m.s^{-1}$ ou $\mu m.s^{-1}$
$V_{géo}$	Volume géométrique	m^3
W	Paramètre défini par l'Éq. 4.35	-

X	Dénomination neutre d'un descripteur de comportement	-
x	Coordonnée de l'espace cartésien	m

Indices et exposants

\cdot	Dérivée par rapport au temps
0	Relatif à l'état initial
a	Relatif au matériau global
BET	Mesure par la méthode BET
b	Relatif à la frontière gaz-surface solide
c	Relatif au composite
DMC	Mesure par la méthode DMC
D	Relatif à la bande D d'un spectre Raman du pyrocarbone
eff	Relatif à la surface effective hétérogène
exp	Relatif à un essai expérimental
$fer.$	Relatif à la surface interne fermée
f	Relatif à la fibre
G	Relatif à la bande G d'un spectre Raman du pyrocarbone
$géo$	Relatif à la surface géométrique externe
het	Relatif à la réaction d'oxydation hétérogène
i	Relatif à l'interface fibre/matrice
j	Relatif à la direction j
$locale$	Relatif à un endroit de l'extrême surface du matériau
m	Relatif à la matrice
$ouv.$	Relatif à la surface interne ouverte
ox	Relatif à l'espèce oxydante
$Raman$	Relatif à la méthode Raman
s	Relatif au solide
$tot.$	Relatif à la surface interne totale
t	Relatif au temps t
u	Relatif à l'état final
vol	Relatif à la surface du volume poreux

Introduction générale

Les composites à fibres et matrice de carbone (C/C) sont des matériaux céramiques réfractaires d'excellence, à hautes performances, reconnus notamment pour leurs très bonnes propriétés thermomécaniques. Ils sont largement utilisés dans des domaines d'application présentant des conditions thermiques et physico-chimiques extrêmes, où d'autres types de matériaux plus usuels, *i.e.* organiques et métalliques, perdent leur intégrité. On peut citer le domaine industriel au sens large où ils sont utilisés comme matériaux de soles de fours de traitement thermique, mais aussi l'énergie par fusion nucléaire où ils ont longtemps constitué les protections thermiques du dispositif de confinement, l'automobile et l'aéronautique comme disques de freins, et l'aérospatial comme protections thermiques des véhicules de rentrée atmosphérique et comme pièces de structure de moteurs. En l'occurrence, leur faible coefficient de dilatation thermique et leur capacité à résister aux chocs thermiques font d'eux le meilleur choix pour constituer les pièces de col de tuyère de moteurs à propergol solide (MPS), permettant d'en maîtriser la section au cours du tir et d'assurer le maintien des performances de poussée dont elles sont directement dépendantes.

Le talon d'Achille de ces matériaux réside dans la nature même du carbone. Étant extrêmement sensible aux environnements oxydants, tels que celui de la combustion au niveau d'un col de tuyère de MPS, une détérioration précoce du matériau se produit avec l'apparition de rugosités de surface. Ces attaques chimiques, couplées aux effets thermiques et mécaniques de la circulation des gaz à hautes températures et hautes vitesses, provoquent le recul de la paroi du col, appelée *ablation*. La section du col augmente alors sous l'influence de ces phénomènes chimiques et thermomécaniques étroitement liés, et une modification de la poussée, voire sa dégradation, s'en suit. L'anticipation et la maîtrise des performances au cours du tir se fait alors par la connaissance de la vitesse à laquelle la section augmente, c'est-à-dire la vitesse à laquelle la paroi du col recule, obtenue par des retours d'expérience après fonctionnement. Cette étape dans le développement du lanceur s'appelle le *dimensionnement*.

La nature des constituants carbonés d'un composite C/C et les procédés de fabrication employés dépendent de l'application. Pour constituer les pièces de col de tuyère, ils se composent généralement d'une architecture de fibres ex-PolyAcryloNitrile (PAN) densifiée par un procédé d'Infiltration Chimique en Voie Gazeuse (CVI). Ce procédé CVI se décline en cycles alternatifs de densification de l'architecture et d'usinage de la pièce, dans l'objectif d'aboutir à un composite dense et dont le dépôt de matrice est homogène dans toutes les directions du matériau. Toutefois, de par la nature même du procédé CVI et l'architecture complexe du matériau, il est fréquent d'aboutir à une pièce de col présentant un gradient de dépôt macroscopique, *i.e.* de masse volumique et de porosité, dans l'épaisseur et à des porosités résiduelles à différentes échelles.

Ainsi, le dimensionnement réalisé sur la base de C/C idéalement denses n'est pas rigoureux. En effet, les flux de masse et de chaleur, responsables du recul de la paroi, peuvent être notablement différents dans les zones poreuses de ceux habituellement rencontrés et connus dans les zones denses en surface de la pièce. **Le présent projet cherche à identifier, quantifier et modéliser les évolutions cinétiques, morphologiques et topologiques de composites C/C de col de tuyère en fonction de leur masse volumique, *i.e.* du taux de matrice infiltrée, face au phénomène d'oxydation seul, sur la base d'essais expérimentaux et de considérations analytiques. L'objectif étant, à terme, d'évaluer l'impact du comportement à l'oxydation dans le phénomène d'ablation global.**

Le premier chapitre de ce manuscrit a vocation à décrire de manière plus approfondie le contexte et l'enjeu de ce sujet de thèse, ainsi que d'introduire l'ensemble des concepts et notions scientifiques expérimentaux et numériques qui seront nécessaires dans les chapitres suivants. La relation entre la structure du carbone et sa réactivité à l'oxydation, ainsi que des données cinétiques de référence y sont notamment détaillées.

Une fois la problématique exposée, le Chapitre 2 développe la démarche suivie à travers la description des différents moyens expérimentaux et techniques numériques utilisés, ainsi que les méthodes employées pour le traitement des données. Les trois catégories de C/C considérées sont présentées. Elle se différencie par leur architecture et/ou la nature de leurs constituants : le matériau *A*, autour duquel la plus grande partie de ces travaux est axée, sert de référence aux deux autres matériaux *B* et *D*. Chacune de ces catégories se décline en nuances de taux de matrice (*i.e.* de densité) différents. Des descriptions détaillées des architectures et des topologies de chacune des catégories et nuances associées, ainsi que des caractérisations de la nature des constituants, sont proposées.

Le Chapitre 3 est entièrement dédié à la caractérisation expérimentale du comportement à l'oxydation des matériaux considérés à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique. Après une analyse préliminaire permettant de cerner les régimes d'oxydation et de définir les futures conditions expérimentales, le comportement en atmosphère air sec des matériaux *A*, *B* et *D* dans deux régimes d'oxydation distincts est caractérisé par différentes méthodes expérimentales et numériques. Des tendances de comportement en fonction du taux de matrice en sont extraites. Les résultats associés aux trois types de C/C permettent de mettre en avant l'influence de certains paramètres architecturaux et texturaux sur le comportement à l'oxydation. Pour terminer, une étude spécifique est réalisée pour identifier la cinétique intrinsèque de réaction à l'oxydation de la matrice du matériau *A* sous O_2 , H_2O et CO_2 .

Le comportement à l'oxydation en fonction du taux de matrice identifié dans le Chapitre 3 pour le matériau *A* est modélisé analytiquement aux échelles méso- et microscopiques dans le Chapitre 4. Le modèle ainsi développé est validé par comparaison aux résultats expérimentaux bruts et aux tendances de comportement. Différentes hypothèses émises au Chapitre 3 sont éprouvées grâce à ce modèle.

Le potentiel de cette modélisation analytique est exploité dans le Chapitre 5, en l'utilisant comme une aide à l'optimisation du comportement et à la conception de C/C poreux pour une application de type col de tuyère.

Enfin, le développement d'un moyen d'essai non conventionnel en conditions oxydantes est envisagé dans le Chapitre 6. Cette section a vocation à constituer une ouverture dans la caractérisation du comportement à l'oxydation de composites C/C de col de tuyère, ainsi que dans l'identification de cinétiques intrinsèques d'oxydation de leurs constituants, à très hautes températures et sous diverses atmosphères.

Chapitre 1

Analyse bibliographique

Sommaire

1.1	Les composites Carbone/Carbone	4
1.1.1	Généralités sur les matériaux composites à matrice céramique	4
1.1.2	Carbone, graphite et turbostratisme	5
1.1.3	Fibres de carbone ex-PAN	9
1.1.4	Architectures fibreuses	12
1.1.5	Densification par CVI	13
1.1.6	Traitements thermiques	18
1.1.7	Applications	20
1.2	Le col de tuyère	21
1.2.1	Fonctionnement général d'une tuyère de moteur à propergol solide	21
1.2.2	Conditions physico-chimiques et phénomène d'ablation	22
1.2.3	Matériau de la pièce de col	23
1.2.4	Contexte et enjeu industriel	24
1.3	L'oxydation du carbone	25
1.3.1	Aspects thermodynamiques de l'oxydation	25
1.3.2	Réactivités des matériaux carbonés	26
1.3.3	Définition des paramètres cinétiques	28
1.3.4	Effet de l'espèce oxydante sur le comportement à l'oxydation	29
1.3.5	Transfert de masse et compétition réaction/diffusion	31
1.4	Approches expérimentales du comportement des C/C et de leurs constituants	35
1.4.1	Environnements extrêmes et proches col de tuyère	35
1.4.2	Études en conditions cinétiques	38
1.4.3	Identification des échelles de rugosités et de réactivités de surface	42
1.5	Modélisations multi-échelles des transferts de masse et réactions d'oxydation	45
1.5.1	Représentations analytiques en régime stationnaire	45
1.5.2	Simulations numériques 3D en régime stationnaire	49
1.5.3	Travaux précurseurs sur les C/C poreux	52
1.6	Conclusion	55

1.1 Les composites Carbone/Carbone

1.1.1 Généralités sur les matériaux composites à matrice céramique

Par définition, un composite est un solide polyphasé formé de la combinaison d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques différentes, dans l'objectif de lui conférer des propriétés exceptionnelles [138, 141, 157]. L'élément fondamental est le *renfort* qui constitue l'architecture du matériau, et qui peut être de nature fibreuse ou particulaire, uni- ou multidirectionnel; l'autre est la *matrice* protégeant le renfort et permettant d'assurer la tenue mécanique du matériau [30, 47, 157]. C'est par cette dernière que les composites sont discriminés en trois catégories : composites à matrice organique ou polymère (CMO), à matrice métallique (CMM) et à matrice céramique (CMC) [138, 204]. Communément, les composites à matrice carbone sont considérés comme une sous-catégorie des CMC, même si parfois ils sont associés à une quatrième catégorie : les CMCA [204].

Quatre catégories de renforts existent : fibres longues, fibres courtes, whiskers et particules [138, 204]. Dans le cas d'applications en conditions dites *extrêmes* (*i.e.* hautes températures, fortes contraintes mécaniques et attaques chimiques), les fibres longues sont privilégiées pour constituer le renfort des CMC. Elles peuvent être à base de carbone (C), de carbure de silicium (SiC), de nitrure de bore (BN), de nitrure de silicium (Si_3N_4) ou d'oxyde (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3). Les matrices se distinguent en de multiples catégories dont les plus fréquentes restent : carbone, carbure de silicium, nitrure de bore, nitrure de silicium et oxydes. Leurs procédés de fabrication peuvent drastiquement varier entre catégories, mais également au sein de chacune [30, 138, 204].

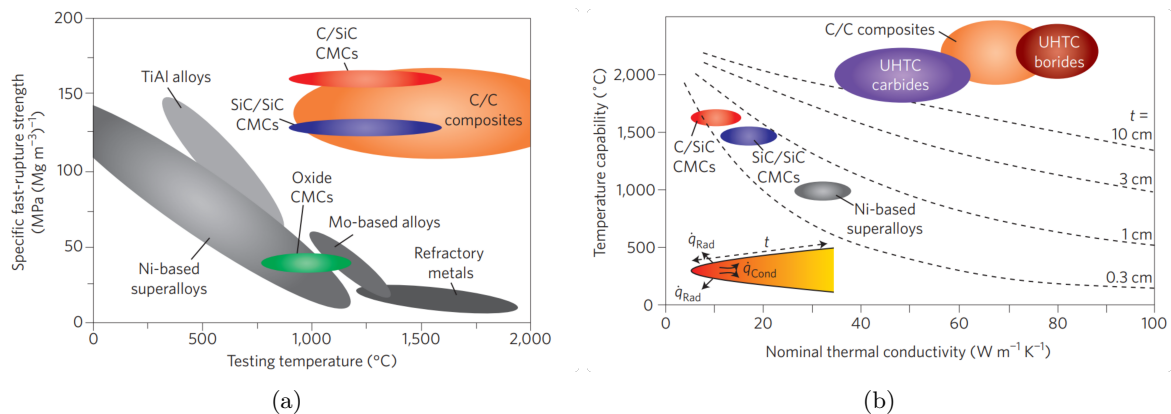


FIGURE 1.1 – Propriétés thermomécaniques des composites et autres matériaux. (a) Force de rupture spécifique en fonction de la température pour divers métaux et composites. (b) Capacité en température en fonction de la conductivité thermique pour différents types de composites, super-alliages et UHTCs. [145]

Grâce à leur matrice céramique, les CMC sont plus légers et bénéficient d'une excellente tenue aux hautes températures, d'où leur appellation de matériaux *thermostructuraux* [138]. En effet, leurs propriétés mécaniques sont exceptionnelles par rapport aux éléments individuels : haute résistance au chargement et à la fatigue (Fig. 1.1a), faible coefficient d'expansion thermique, forte conduction thermique (Fig. 1.1b), bon comportement à la friction [79, 138, 145, 204]. Ils présentent pour la plupart une bonne stabilité chimique à hautes températures, excepté pour les composites Carbone/Carbone (C/C) qui commencent à s'oxyder à partir de 450°C sous air sec, contre 1200°C pour les composites à base de SiC (Fig. 1.2) [79, 138, 172, 190]. Pour pallier ce talon d'Achille que constituent les C/C en atmosphère oxydante et/ou corrosive, des revêtements sont élaborés afin de diminuer le contact avec l'oxygène. Ces revêtements peuvent être à base de SiC ou encore d'Ultra-Réfractaires (Ultra High Temperature Ceramics ou UHTC) [79, 80, 102, 114, 138, 175].

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons aux composites C/C qui sont largement utilisés au col des tuyères de moteurs à propergol solide grâce à leur caractère réfractaire, leur légèreté et leur très bonne résistance aux chocs thermiques [80, 176].

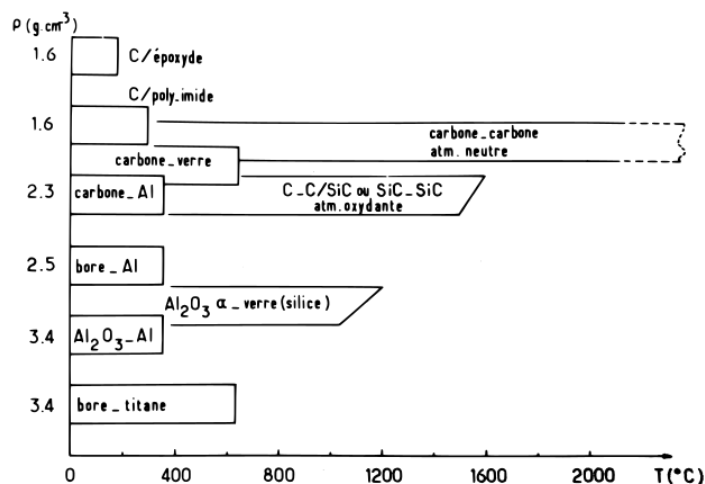


FIGURE 1.2 – Température d’utilisation de divers matériaux composites sous air et atmosphère neutre. [138]

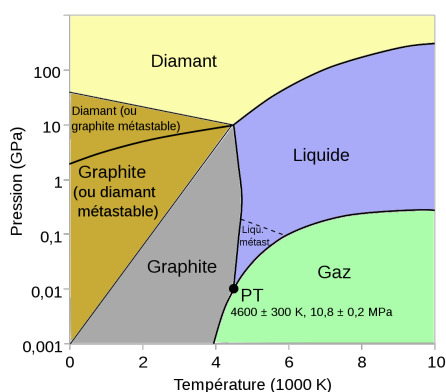
1.1.2 Carbone, graphite et turbostratisme

1.1.2.1 L’atome de carbone

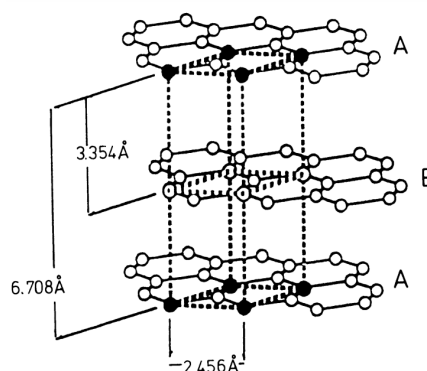
La configuration électronique de l’atome de carbone (C) selon le modèle de Bohr est $1s^2 2s^2 2p^2$. Grâce à cette configuration, un électron est libre sur les deux orbitales p [134, 167]. L’hybridation de ses orbitales lui permet de former trois types de liaisons : sp linéaire type éthyne, sp^2 planaire type graphite et sp^3 tétraédrique type diamant.

1.1.2.2 L’arrangement graphénique et graphitique

Le graphite est une des formes allotropiques solides du carbone (Fig. 1.3a). Dans la structure du graphite, les atomes de carbone sont organisés en hexagones dans des plans bi-dimensionnels de *graphène* (Fig. 1.3b). La distance entre deux atomes de carbone vaut 2,456 Å. Les différentes couches de graphène sont maintenues par des liaisons de Van der Waals et présentent un enchaînement de type AB AB dont l’écart inter-feuillets, aussi noté d_{002} , est estimé à 3,354 Å [24, 60, 134, 138, 167]. L’*Unité Structurale de Base* (USB) est définie comme un enchaînement cohérent de feuillets de graphène. Deux longueurs apparentes de cohérence perpendiculairement L_c et parallèlement L_a aux plans de graphène sont définies (Fig. 1.4a) [24, 134, 189]. La densité d’un graphite idéal est donnée à $2,26 \text{ g.cm}^{-3}$ [134].



(a) Diagramme de phase du carbone



(b) Réseau cristallin du graphite [167]

FIGURE 1.3 – Diagramme de phase du carbone et réseau cristallin du graphite.

1.1.2.3 La notion de turbostratisme

La structure graphitique est idéale. La plupart des matériaux carbonés de type graphite sont un mélange de zones ordonnées, souvent de petites tailles, et de zones moins ordonnées [167]. On parle alors de carbone *pyrolytique*, ou de *pyrocarbone* (PyC), ou encore de graphite *turbostratique* illustré par la Fig. 1.4b. Un pyrocarbone est donc un assemblage de feuillets de graphène élémentaires (gris clair) fautés, c'est-à-dire présentant des joints de domaines, des désinclinaisons et des défauts ponctuels, avec une cohérence tri-dimensionnelle non respectée (*i.e. turbostratisme*) et pouvant être reliés par des défauts ou des atomes interstitiels (liaisons noires et atomes de couleur, en vert l'hydrogène) [134, 189]. C'est ce mélange de zones d'ordres différents qui confèrent les propriétés au matériau à différentes échelles [167]. Ces caractéristiques (défauts, turbostratisme) peuvent être rassemblées en deux catégories : les défauts de *(i) structure* qui se rapportent à la présence de défauts dans les plans et aux bords ; *(ii) de texture* qui correspondent à l'arrangement spatial des domaines cohérents à différentes échelles (nanotexture, microtexture) et qui sont relatifs à l'*anisotropie* du matériau.

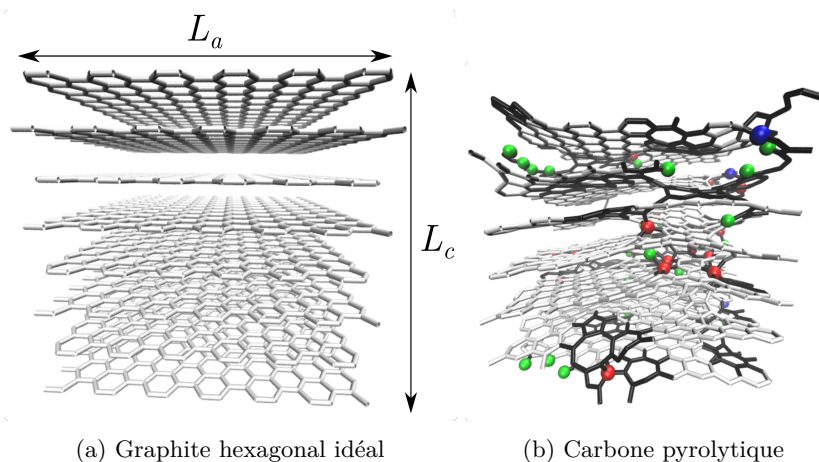


FIGURE 1.4 – Schéma d'un (a) graphite hexagonal idéal et d'un (b) carbone dense pyrolytique présentant du turbostratisme et des défauts structuraux et texturaux. [189]

1.1.2.4 Quantification des défauts de structure et de texture : définition des paramètres turbostratiques

Il existe différents paramètres permettant de caractériser les défauts de structure et de texture des carbones pyrolytiques. Une liste non exhaustive est donnée ci-dessous, ainsi que les techniques de caractérisations permettant de les déterminer qui seront, en partie, détaillées en Section 2.1.4 :

- A_e : l'angle d'extinction A_e ($^\circ$) caractérise l'anisotropie du pyrocarbone relatif aux défauts de texture. Il se mesure par *Miscroscopie Optique à Lumière Polarisée* (MOLP). Un angle proche de 0° indique un matériau très isotrope, tandis qu'une valeur proche de 30° correspond à un monocristal de graphite [189] ;
- $FWHM_D$ ou G : les largeurs de pic à mi-hauteur des bandes D ($\approx 1340 \text{ cm}^{-1}$) et G ($\approx 1610 \text{ cm}^{-1}$) d'un spectre obtenu par *spectroscopie Raman*, notée $FWHM_D$ ou G (cm^{-1}) pour Full Width at Half Maximum, donnent une information de structure en étant proportionnelles à la quantité de défauts présents dans et aux bords des plans [18, 189]. Plus les bandes D et G sont fines, moins le matériau présente de défauts. La bande D est inexistante dans un graphite pur, mais dans la pratique, elle apparaît même en présence de très peu de défauts. La bande G, associée à la structure graphitique, fournit également une information sur le degré de graphitisation du matériau [201] ;
- I_D et I_G : les intensités des bandes D et G constituent également un indicateur. La diminution de l'intensité de la bande D indique une diminution de la quantité de défauts et une augmentation de celle de la bande G souligne une tendance vers une structure graphitique [112]. C'est pourquoi le paramètre généralement évalué est leur rapport noté I_D/I_G , ou parfois R [112, 136, 189]. Une diminution de ce rapport est donc significative d'une structure se rapprochant de celle d'un graphite.

En 1970, Tuinstra et Koenig [180] ont établi la toute première corrélation entre le rapport I_D/I_G , déterminé par spectroscopie Raman, et la longueur de cohérence L_a , identifiée par DRX, appelée *loi de Tuinstra-Koenig*, selon l'Éq. 1.1 [125, 180, 189, 203] ;

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4,4}{L_a \text{ (nm)}} \quad (1.1)$$

- L_c et L_a : les longueurs de cohérence L_c et L_a , qui sont des informations de texture, sont couramment déterminées expérimentalement par la méthode de *Diffraction des Rayons X* (DRX) [60, 134, 181, 189]. La *Microscopie Électronique en Transmission* (MET) est aussi une technique expérimentale de détermination des longueurs de cohérence, mais elle s'avère être plus précise que la DRX puisqu'elle permet d'imager les cristallites à l'échelle nanométrique et d'en faire une mesure directe [189].

Depuis 1970, de nombreuses études se sont succédées, ayant pour objectif d'améliorer la loi de Tuinstra-Koenig, qui s'avère présenter des déviations pour les faibles valeurs de L_a [125, 203]. Ferrari et Roberston [59], Zickler *et al.* [203] et Cançado *et al.* [27], par exemple, ont cherché à déterminer des relations entre I_D/I_G et les faibles valeurs de L_a en particulier. La loi décrite par l'Éq. 1.2, identifiée par Cançado *et al.* [27], où L_a est encore une fonction inverse de I_D/I_G , et aussi de E_L l'énergie du laser, peut être citée.

$$L_a = \frac{560}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1.2)$$

Ces études reportent unanimement une dépendance du paramètre I_D/I_G à la longueur d'onde du laser, mais également aux corrélations choisies pour interpréter les spectres Raman, ce qui peut poser question sur la reproductibilité et sur la comparabilité des mesures. L'étude la plus récente est celle de Mallet-Ladeira *et al.* [125], qui a conduit à déterminer un paramètre peu sensible à la longueur d'onde et à l'énergie du laser, adéquate pour les tailles de cristallites des pyrocarbones. La loi donnée par l'Éq. 1.3 fait alors intervenir la demi-longueur à mi-hauteur de la bande G, notée $HWHM_G$, parfois noté Γ_G (cm^{-1}) et est valable pour des tailles de cristallites inférieures à 10 nm.

$$HWHM_G = \Gamma_G = (68 \pm 4) - (5,2 \pm 0,5)L_a \text{ (nm)} \quad (1.3)$$

Les lois citées ci-dessus ont été établies sur différents types de matériaux carbonés, aussi bien des coques que des pyrocarbones. Plusieurs travaux de la littérature ont montré qu'elles étaient aussi valables dans le cas de matériaux isotropes et pour des fibres de carbone ex-PAN [135, 201, 203] ;

- d_{002} : enfin, l'écart inter-feuillets d_{002} peut être déterminé par DRX et constitue une information de structure [60, 134, 181, 189].

1.1.2.5 Classification des carbones pyrolytiques

Les caractéristiques de microtexture des pyrocarbones exposées à la Section 1.1.2.4 précédente permettent de les classer en cinq catégories détaillées ci-dessous par anisotropie croissante [18, 63, 112, 181, 189]. Le Tableau 1.1 regroupe les données texture et de structure mentionnées. La Fig. 1.5 donne une illustration schématique et une illustration par images MET de chaque catégorie :

- **isotrope (I)** : les PyC de type isotrope ont un angle d'extinction nul, ou quasi, du fait de l'organisation chaotique des rares couches qui présentent une cohérence (Fig. 1.5a). De ce fait, les tailles de cristallites sont plus faibles que pour les autres PyC, avec des valeurs reportées inférieures à 2 nm. Cependant, leur quantité de défauts peut varier et n'est pas un caractère discriminant de cette catégorie ;
- **laminaire sombre (LS)** : les PyC LS, quant à eux, sont faiblement anisotropes. Ils se caractérisent par la présence de grandes couches avec beaucoup de distorsions et des torsions de plan en forme de Ω . Ces dernières leur confèrent une porosité structurale qui se ressent aux échelles supérieures. D'autre part, ils présentent une quantité de défauts moindre que les Laminaires Régénérés (détaillés dans la suite) qui sont pourtant plus anisotropes ;

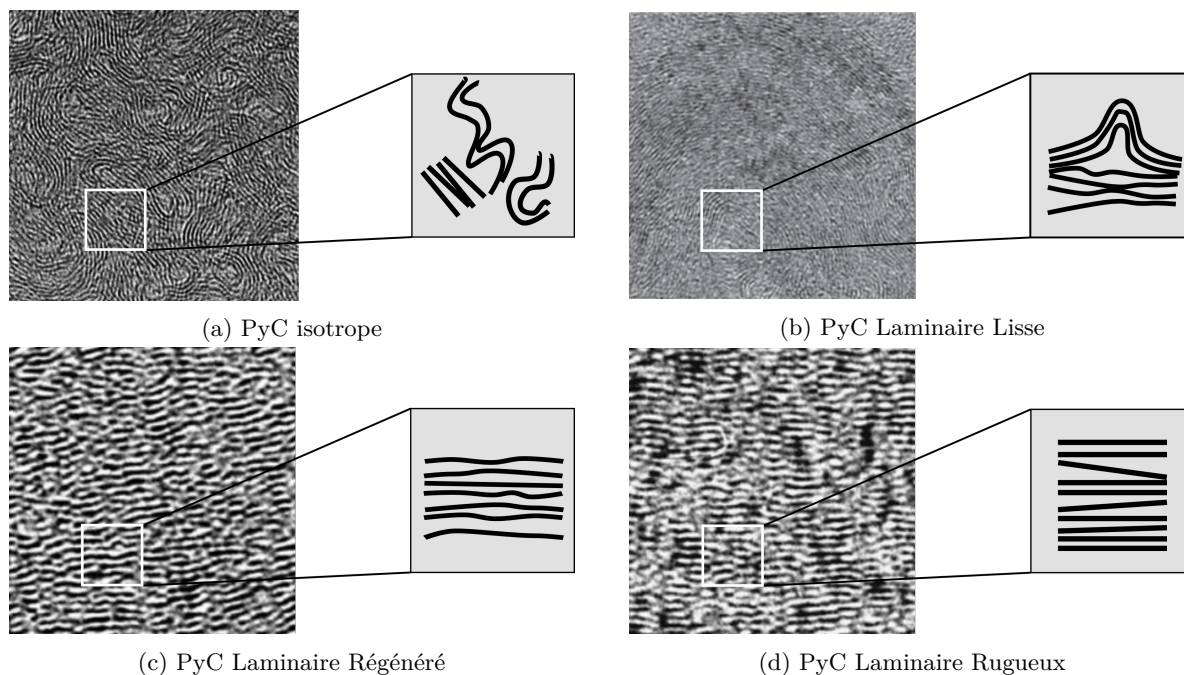


FIGURE 1.5 – Images MET et schémas de l'empilement en fonction de la catégorie de pyrocarbone. [12, 189]

- **laminaire lisse (LL)** : ils peuvent présenter des torsions de plans à 180° (Fig. 1.5b). Ils constituent un état de transition entre les types LS et LRé, avec un angle d'extinction intermédiaire compris entre 5 et 12° ;
- **laminaire régénéré (LRé)** : très anisotropes avec une bonne orientation des USB entre elles, ils présentent cependant beaucoup de défauts dans les plans, avec par exemple des distorsions (Fig. 1.5c), et avec une $FWHM_D$ comprise entre 150 et 200 cm^{-1} . Leur densité s'en ressent, avec des valeurs inférieures à celles des PyC LR ;
- **laminaire rugueux (LR)** : les PyC LR présentent la structure la plus anisotrope, c'est-à-dire le meilleur arrangement spatial des USB, avec un angle d'extinction compris entre 12 et 20° . Les longueurs de cohérence L_a et L_c sont les plus élevées parmi les cinq types de PyC. Les plans graphéniques sont droits et lisses (Fig. 1.5d), et présentent peu de défauts avec une $FWHM_D$ comprise entre 80 et 100 cm^{-1} . Grâce à ces caractéristiques, leur densité est la plus élevée, comprise entre $2,1$ et $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

	I	LS	LL	LRé	LR
A_e ($^\circ$)	[0-5]	[0-5]	[5-12]	[12-20]	[12-20]
$FWHM_D$ (cm^{-1})	[50-200]	[110-140]	[110-160]	[150-200]	[80-100]
d_{002} (nm)	-	0,350	0,345	0,345	0,345
L_a (nm)	< 2	< 3	[2-4]	[2,5-5]	[4-6]
L_c (nm)	< 2	< 3	[2-4]	[2,5-6]	[4,5-7]
Densité (g.cm^{-3})	[1,70-1,90]	[1,70-1,90]	[1,90-2,00]	[2,05-2,15]	[2,10-2,20]
Graphitable	non	non	non	oui	oui

TABLEAU 1.1 – Caractéristiques texturales et structurales des différents types de pyrocarbones. [63, 189]

Il est important de noter que la classification présentée ci-dessus, ainsi que les valeurs d'angle d'extinction et de $FWHM_D$, datent de travaux récents (autour des années 2010) avec l'utilisation de méthodes de caractérisation plus perfectionnées [18, 63, 181]. Les classifications issues de travaux antérieurs ne distinguent pas les PyC LL des PyC LS, ni les PyC LRé des PyC LR [60, 144]. De plus, les valeurs associées

aux bornes de classification peuvent s'avérer différentes. Les valeurs des longueurs de cohérence parallèles, déterminées via les lois citées en Section 1.1.2.4, doivent également être remises en perspective selon les conditions d'acquisition par spectroscopie Raman.

Pour conclure, ce sont les procédés de fabrication et les conditions thermo-chimiques utilisés qui sont responsables de ces différences de microstructure et de microtexture. Cet aspect est détaillé en Section 1.1.5.

1.1.3 Fibres de carbone ex-PAN

Il existe trois grandes catégories de fibres de carbone qui se différencient par le précurseur utilisé : rayonne (ou ex-cellulose), ex-braï à partir de houille de pétrole ou de charbon, et ex-PAN à partir du polymère PolyAcryloNitrile [30, 42, 51]. Nous ne nous intéresserons qu'à ces dernières dans ces travaux.

1.1.3.1 Généralités

Le marché de la fibre ex-PAN est dominé aujourd'hui par le Japon, d'une part car le premier brevet déposé en 1961 par Akio Shindo sur l'utilisation du précurseur PAN est japonais, et d'autre part car le Japon a été un des précurseurs de la méthode de *wet-spinning* utilisée pour la fabrication [60, 61]. Le procédé de fabrication des fibres ex-PAN, détaillé dans le paragraphe suivant, ne présente pas le meilleur rendement des fibres de carbone, qui est attribué aux fibres ex-braï [60].

1.1.3.2 Processus de fabrication

La première étape de fabrication des fibres ex-PAN est la polymérisation en solution du monomère AcryloNitrile (AN). Le choix des solvants (diméthylacétamide DMAc, diméthylformamide DMF, diméthylsulfoxyde DMSO, etc.) est crucial car ils jouent un rôle majeur dans la pureté des fibres précurseurs PAN, mais aussi sur la régularité finale de la fibre [51, 61].

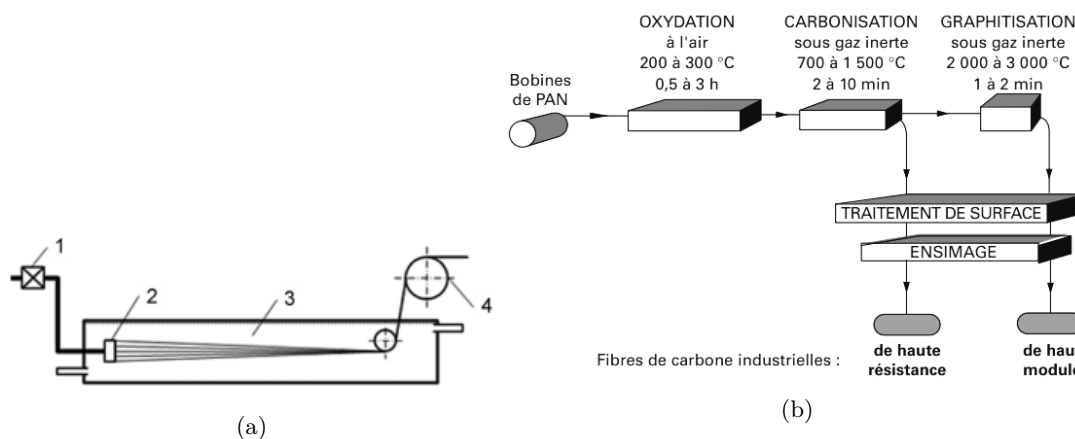


FIGURE 1.6 – Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN. (a) Principe du *wet-spinning* (1 : pompe doseuse, 2 : filière, 3 : bain de précipitation, 4 : bobineur). [61] (b) De l'oxydation à la graphitisation, après filage. [51]

La méthode du *wet-spinning* est utilisée (Fig. 1.6a). Elle consiste en l'extrusion de la solution de copolymère dans un bain de précipitation afin de former les filaments (*i.e.* le *filage*). Les filaments sont ensuite allongés, jusqu'à 500 % d'allongement afin de leur conférer une orientation axiale préférentielle. Un précurseur de PAN peut alors contenir de 1 000 à 12 000 filaments [51].

Il s'ensuit une étape de *stabilisation* et d'*oxydation* entre 200°C et 300°C (Fig. 1.6b), de 30 minutes à 3 heures, dans le but de le déshydrogéner et d'entamer la formation de cycles et de doubles liaisons. Au cours de cette étape de stabilisation, le PAN vire du blanc au noir et sa densité passe d'environ 1,18 g.cm⁻³ à 1,35 g.cm⁻³ [51, 61, 196]. Des études récentes ont montré que des énergies d'activation de l'ordre de 96,4 et 190,0 kJ.mol⁻¹ pouvaient être respectivement associées à ces deux mécanismes [196].

La *carbonisation*, se déroulant de 1200°C à 1600°C pendant 2 à 10 minutes, a pour vocation d'éliminer tout atome autre que le carbone sous forme gazeuse (CH₄, CO, CO₂, H₂O, N₂, NH₃...) et de favoriser

l'apparition de motifs polyaromatiques. Le PAN oxydé perd environ 50% de sa masse au cours de cette étape, pour être constitué en moyenne de 90 à 97% de carbone et moins de 10% d'azote, d'1% d'oxygène et d'1% d'hydrogène [24, 53, 60, 61, 167]. C'est au cours de cette étape que les propriétés mécaniques sont en grande partie conférées.

Puis, à l'issue d'un traitement à très haute température jusqu'à 3 000°C, appelé *graphitisation*, similaire au processus détaillé à la Section 1.1.6 suivante, les fibres de carbone ex-PAN contiennent près de 99% de carbone, leur densité avoisine 1,80 g.cm⁻³ et leur diamètre dépasse les 5 µm [51, 60, 61].

1.1.3.3 Structure graphitique et paramètres turbostratiques

Au terme de la graphitisation, les fibres ex-PAN présentent alors une structure graphitique définie avec des USB d'une dizaine de feuillets et sont connues pour être de nature isotrope. En effet, elles sont décrites comme fibrillaires le long de l'axe de la fibre, suivant la structure primaire du polymère. Elles présentent des plans de graphite en « rubans » à coeur, et du carbone légèrement plus graphité au bord. De nombreux espaces vides sont présents dans cette structure désordonnée qui sont responsables d'une densité finale d'environ 1,80 g.cm⁻³ qui restera toujours inférieure à 2,26 g.cm⁻³, celle d'un graphite parfait [53, 51, 61, 83, 134]. Une représentation est donnée en Fig. 1.7a.

La définition de la longueur de cohérence L_a correspond alors à la longueur d'une unité cohérente entre deux distorsions ou croisements d'USB (Fig. 1.7b) et peut être discrétisée entre une orientation perpendiculaire à l'axe de la fibre ($L_{a\perp}$) et une orientation parallèle ($L_{a\parallel}$) [61, 83, 134, 167, 189]. Cependant, les cristallites peuvent aussi se retrouver désorientés par rapport à l'axe de la fibre avec un angle moyen de 30%, tel que représenté par la Fig. 1.7c [61, 167].

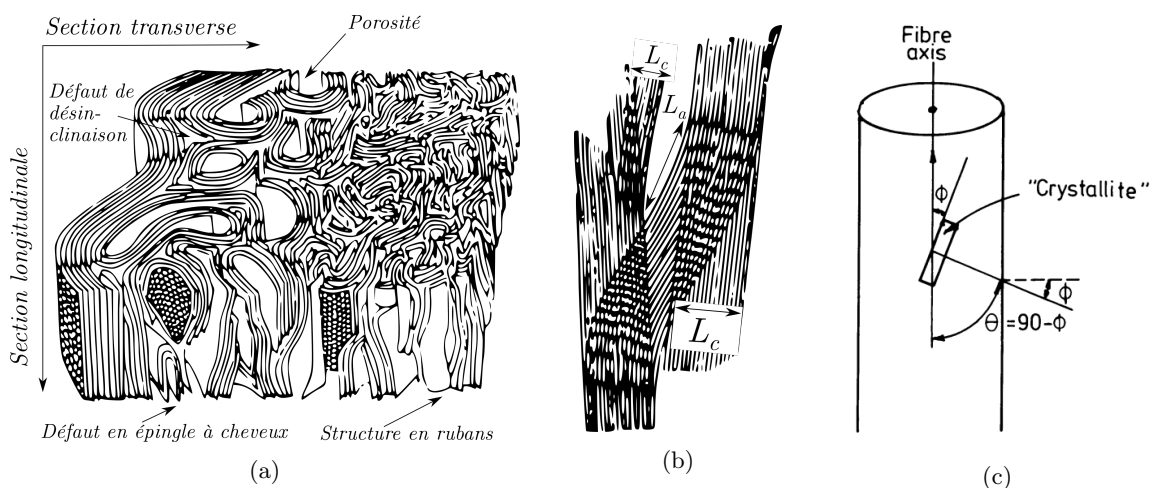


FIGURE 1.7 – Structure du carbone dans une fibre ex-PAN. (a) Nano-structure du carbone dans un plan longitudinal 2D d'une fibre ex-PAN. [83] (b) Microstructure 3D du carbone dans un plan transversal d'une fibre ex-PAN. [83] (c) Orientation des cristallites dans une fibre ex-PAN. [167]

Les paramètres caractérisant le turbostratisme des fibres ex-PAN sont identiques à ceux présentés en Section 1.1.2.5 pour des matériaux PyC isotropes. Les valeurs de référence pour ces paramètres présentées au Tableau 1.1, sont toujours valables, à l'exception des longueurs de cohérence qui sont souvent supérieures à celles des PyC isotropes (voir Section 1.1.3.4).

1.1.3.4 Quelques types de fibres ex-PAN et caractéristiques structurales

Le Tableau 1.2 présente une liste non exhaustive de différents types de fibres de carbone, associées à leur densité, diamètre et longueurs de cohérence en général déterminées par DRX.

Dénomination	Manufactureur	Précurseur	THT °C	Densité $g.cm^{-3}$	Diamètre μm	d_{002} nm	L_c nm	$L_{a\parallel}$ nm	$L_{a\perp}$ nm	Référence(s)
AS4	Hercules (USA)	PAN	1600	1,78	-	0,350	-	-	-	[134, 167]
HTA-3K Tenax	Teijin (Japan)	PAN	-	1,78	7	0,347	2,1	5,3	4,2	[12]
Panex33	Zoltek (USA)	PAN	1350	1,76/1,80	7	0,343	4,2	7	7	[42, 146, 166]
T300	Toray (Japon)	PAN	1600	1,75	6-8	0,350	-	5	5	[42, 106, 134, 167]
Toray (T1000)	Toray (Japon)	PAN	1600	1,85	5	0,348	1,7	2,9	5,2	[42, 134, 167]
Torayca M46	Toray (Japon)	PAN	-	1,84	7	0,343	6,2	-	-	[24, 167]
QCF-1200	- (USA)	PAN	1200	1,81	6,8	-	2,2	3,8	-	[202]
Thornel P100	Amoco (USA)	brai	2500	2,15	11	0,339	10,6/24	26	26	[24, 42, 146, 166, 167]
VSB-32	- (Chine)	brai	-	2,11	10,7	0,344	9,0	3,0	3,0	[76]
XN-05	GRANOC (Japon)	brai	1800	1,61/1,65	10	0,345	3,5	6,4	6,4	[42, 146, 166]
FC2	Snecma (France)	cellulose	2100	1,6-1,99	6,5	0,356	1,4	-	-	[42, 146, 166]

TABLEAU 1.2 – Caractéristiques physico-chimiques de différents types de fibres de carbone

1.1.4 Architectures fibreuses

Les possibilités d’agencement dans l’espace pour les fibres de carbone, qu’elles soient ex-PAN, ex-brai ou ex-cellulose, sont multiples (Fig. 1.8). On distingue les architectures : type feutres sans direction préférentielle; uni-directionnelles ou 1D qui sont un assemblage rectiligne de fibres; bi-directionnelles ou 2D qui se déclinent en de multiples variantes d’empilements d’ensembles 1D dans plusieurs directions appelés stratifiés (Fig. 1.9a) et de tissages (Figs. 1.9b, 1.9c, 1.9d); tri-directionnelles ou 3D orthogonales; puis les agencements n-D (4D, 5D, ...) [24, 47, 60, 138].

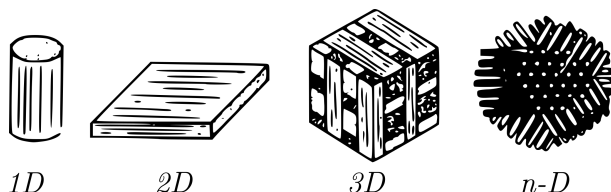


FIGURE 1.8 – Architectures possibles pour des fibres de carbone. [24]

Il existe une dernière catégorie, qui se situe à mi-chemin entre le 2D et le 3D. Il s’agit de l’architecture 2,5D, ou encore dite *3D-aiguilleté*, qui se compose de plans 2D unidirectionnels superposés dans différentes orientations ou tissés, et maintenus dans la troisième direction par l’enfoncement de certains paquets de fibres. Cette pratique se nomme l’*aiguilletage* et se réalise via un équipement spécifique mettant en jeu des aiguilles. La Fig. 1.10 en propose une illustration. Le taux de fils aiguilletés et la profondeur d’aiguilletage confèrent des propriétés spécifiques au matériau [197].

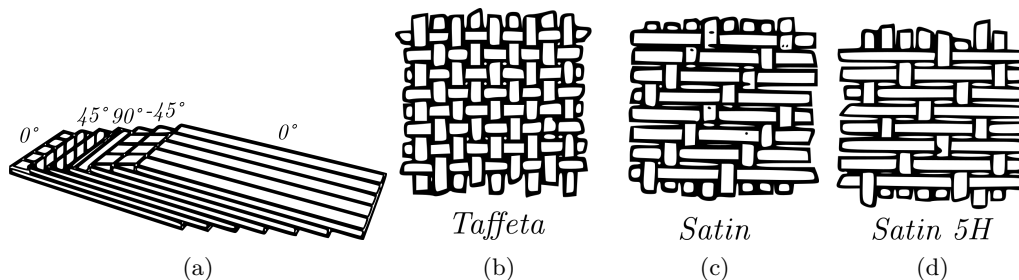


FIGURE 1.9 – Exemples d’architecture 2D stratifiées et tissées. (a) Stratifié. [65] (b, c, d) Différents types de tissés. [60]

Pour les agencements 1D, 2D et 2,5D, et parfois 3D, les fibres sont regroupées en fils (ou torons), tandis que pour les architectures 4D et plus, les fibres sont, en général, des baguettes ex-brai. La direction d’enchevêtrement et l’architecture finale confèrent des propriétés mécaniques et de transport de gaz particulières au matériau [32, 140, 159]. Le choix de l’architecture dépend donc de l’application visée. Par exemple, pour des applications aéronautiques et aérospatiales, ce sont les architectures types 2,5D, 3D et 4D qui sont favorisées pour leurs propriétés thermomécaniques multidirectionnelles [60, 176].

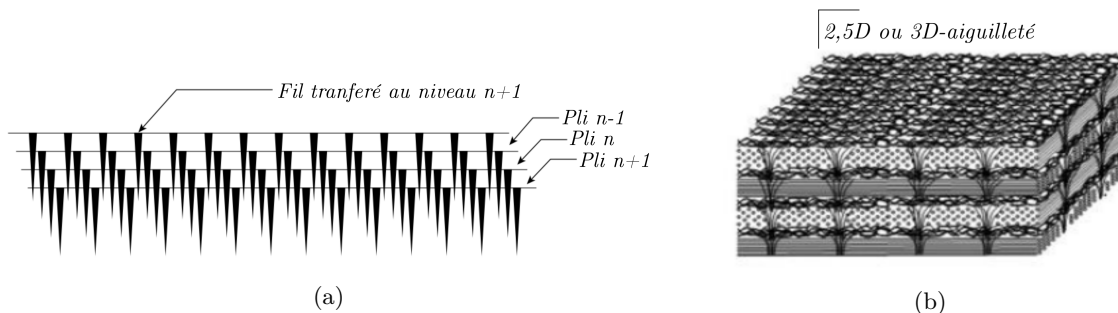


FIGURE 1.10 – Illustrations pour un composite C/C 2,5D. (a) Procédé d’aiguilletage. [197] (b) Schéma de l’architecture d’un composite C/C 2,5D ou 3D-aiguilleté. [62]

Dans ces travaux, des C/C d’architecture 2,5D ont été sélectionnés pour leurs caractéristiques, dont les détails sont donnés en Section 2.3.

1.1.5 Densification par CVI

1.1.5.1 Voies de densification par matrice carbonée

Les voies de densification des architectures fibreuses par une matrice carbonée se déclinent en deux grandes catégories, telles qu'illustrées par la Fig. 1.11 : (i) l'infiltration par voie liquide de résines organiques ou de mélanges de brai, et (ii) le *Dépôt Chimique en phase Vapeur* (*Chemical Vapor Deposition* ou *CVD*) [30, 60]. Le principe d'*Infiltration Chimique en phase Vapeur* (*Chemical Vapor Infiltration* ou *CVI*) est une sous catégorie de la CVD [30, 60, 80, 108, 182]. Ces procédés peuvent aussi s'avérer complémentaires : par exemple les porosités résiduelles d'un C/C à matrice organique après pyrolyse peuvent être complétées par CVI [100]. Les composites formés à partir de résine organique avant pyrolyse font partie des CMO, tandis que ceux fabriqués par infiltration de brai, par CVD (et CVI) et des CMO pyrolysés sont catégorisés comme CMC [30].

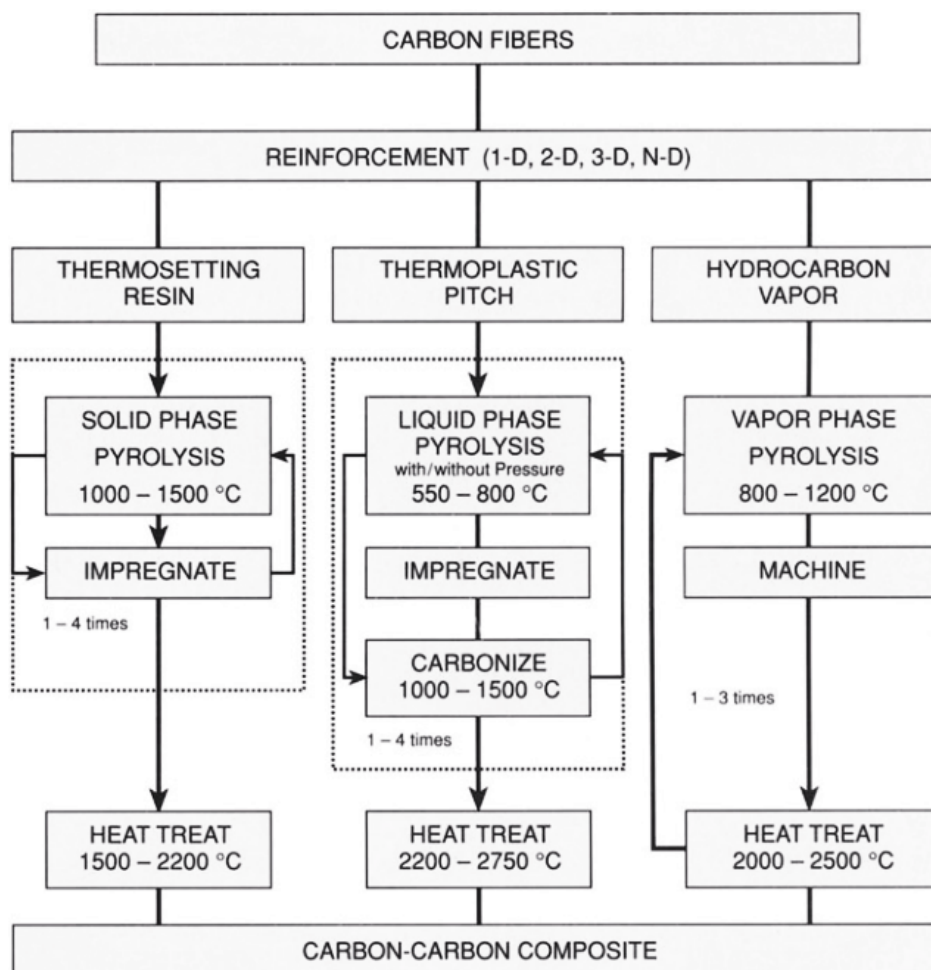


FIGURE 1.11 – Procédés de fabrication des composites C/C, de l'imprégnation à l'infiltration en phase vapeur. [60]

Les caractéristiques de temps, températures, cycles infiltration/carbonisation, coûts varient entre chaque procédé, de la même manière que la nature de la matrice formée.

En effet, les caractéristiques de texture et de structure de cette dernière, ainsi que sa porosité en sont fortement dépendantes. Par exemple, les matrices issues de la pyrolyse de résines organiques sont peu denses ($1,6-1,9 \text{ g.cm}^{-3}$) avec des taux de porosité intra-matrice importants, du fait des relâchements de gaz lors des processus de pyrolyse, et une texture isotropique non graphitable [60]. Tandis que les matrices formées par infiltration de brai sont connues pour être denses, présenter une texture dépendante de la phase initiale et être graphitables [60, 63]. Enfin, les matrices issues de CVD (et CVI) peuvent présenter une densité proche de 2 g.cm^{-3} , avec des taux de porosité intra-matrice très faibles. Leur texture

pyrocarbone varie d'isotrope à laminaire rugueux en fonction des conditions de fabrication et peut être graphitable pour les formes LR et LRé [60, 110]. Ainsi, le choix d'un procédé par rapport à un autre se fait en fonction de l'application visée.

La suite de cette section développe les différents types de procédés CVI et l'influence des conditions expérimentales sur la texture des pyrocarbones formés.

1.1.5.2 Principe général de la CVI

Le principe de la CVI est similaire à celui de la CVD. Dans le processus CVD, un précurseur gazeux de type *hydrocarbure* (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_6H_6) se décompose à haute température au contact d'un *substrat* (Fig. 1.12a) [24, 30, 134, 160]. Il en résulte la formation d'une couche solide de pyrocarbone et la production d'espèces gazeuses, majoritairement de l'hydrogène. La CVI se différencie de la CVD dans le sens où une étape supplémentaire d'infiltration du gaz dans une préforme fibreuse faisant office de substrat est nécessaire [24, 30, 134, 160]. L'objectif étant de remplir autant que possible les porosités intra-fil et inter-fils. Après infiltration « totale », les porosités résiduelles sont au maximum de l'ordre de 15 à 20% [30]. Bien souvent, le gaz utilisé pour la CVI est du propane [18]. Dans le processus de CVI en conditions isothermes, la formation du dépôt peut être favorisée en surface du substrat du fait de conditions physico-chimiques particulières conduisant à une cinétique de dépôt trop élevée. Il en résulte un blocage précoce des pores et une limitation de l'infiltration à cœur (Fig. 1.12b). Un gradient croissant de densité s'établit alors de l'intérieur de la préforme vers l'extérieur.

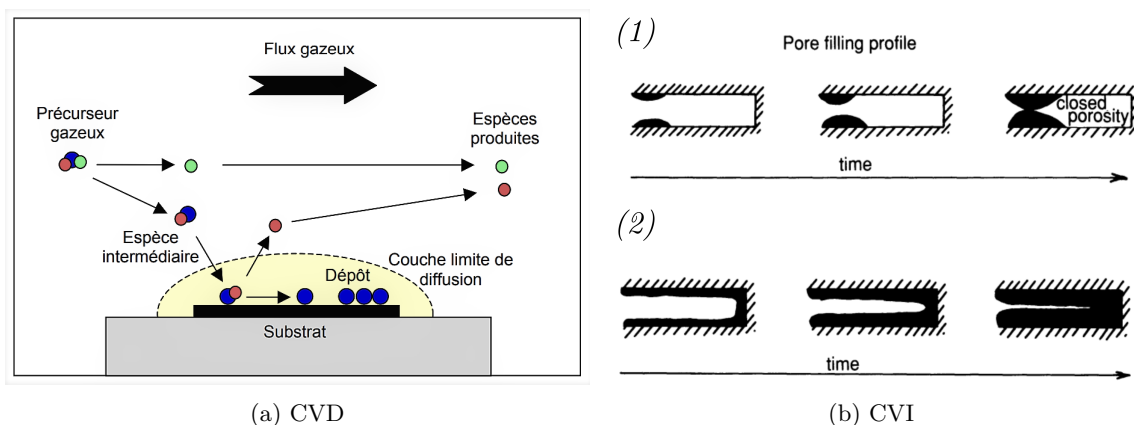
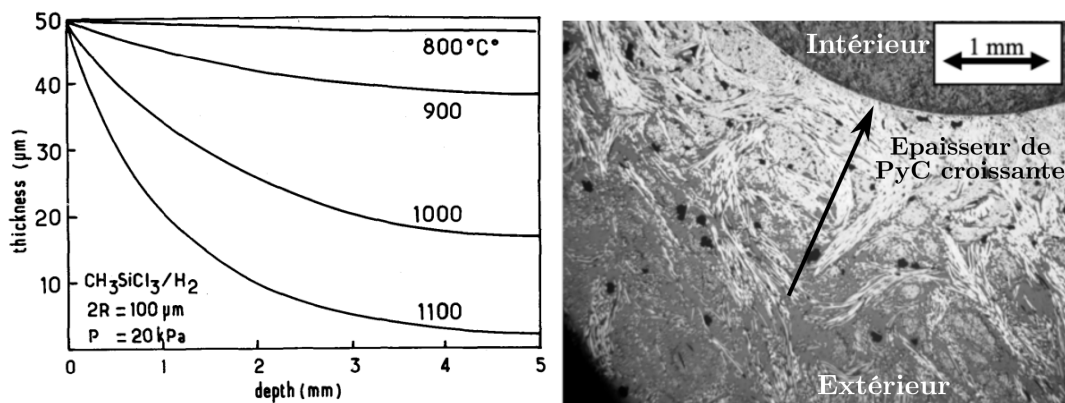


FIGURE 1.12 – (a) Principaux phénomènes physico-chimiques en CVD. [160] (b) Équilibre entre réaction et diffusion lors du procédé CVI : (1) Diffusion défavorisée au profit de la réaction ; (2) Réaction défavorisée au profit de la diffusion. [167]

Ce phénomène a été reporté dans de nombreux travaux, notamment dans ceux de Naslain *et al.* [139] concernant le dépôt d'une matrice SiC (Fig. 1.13a), ou ceux de Vignoles *et al.* [187] portant sur la formation d'une matrice pyrocarbone par infiltration de fluide supercritique (sous catégorie de la CVI) (Fig. 1.13b). D'après la Fig. 1.13, le sens du gradient de matrice peut être inversé selon le type de CVI choisi et les conditions physico-chimiques associées. Ceci est détaillé dans la Section 1.1.5.3 suivante.

Ce problème peut être surmonté en favorisant la diffusion du gaz à la place de la réaction, par exemple en diminuant la température et la pression [24, 134]. Les conditions physico-chimiques (*i.e.* température, pression, temps de résidence, précurseur, nature du substrat, ...) n'impactent pas seulement la répartition de la matrice le long de la préforme, mais contrôlent également la nature du pyrocarbone déposé, la taille de ses cristallites et ainsi la densité finale de la matrice [18, 24, 110, 144, 160]. Ceci est détaillé en Section 1.1.5.4.



(a) Gradient de matrice SiC par simulation CVI (b) Gradient de matrice PyC par CVI supercritique

FIGURE 1.13 – Résultats numériques et expérimentaux du gradient de matrice le long d’une préforme après densification par voie CVI. (a) Évolution de l’épaisseur de matrice SiC par simulation du processus CVI. [139] (b) Gradient de matrice PyC après infiltration d’une préforme carbonée par un fluide supercritique [187].

1.1.5.3 Différentes déclinaisons de CVI

CVI Isotherme et Isobare (I-CVI) :

Le procédé de CVI isobare et isotherme, représenté par la Fig. 1.14 (a) est le procédé originel. En I-CVI, la préforme est placée dans une enceinte, maintenue à température et à pression constantes, entourée d’un suscepteur associé à un inducteur de graphite [24, 30, 160]. La température usuelle de fonctionnement est généralement aux alentours de 1100°C. Ce procédé reste le plus flexible et le plus utilisé d’un point de vue industriel car les réacteurs à parois chaudes peuvent atteindre des volumes de plusieurs mètres cubes et ainsi accueillir simultanément de nombreuses pièces de tailles conséquentes [160]. Il présente une grande versatilité dans les natures de gaz qui peuvent être introduits, permettant de varier la composition chimique du dépôt [30]. Cependant, l’I-CVI nécessite des temps longs de quelques centaines d’heures et favorise la création de gradient de densité dans la préforme [30]. C’est pourquoi, au cours du processus de densification, les pièces doivent être usinées au fur et à mesure pour libérer les pores de surface [24, 30, 99, 100, 160]. D’autres versions de réacteurs CVI ont ainsi été développées pour améliorer le contrôle des flux gazeux et/ou de la température à travers la préforme (Fig. 1.14).

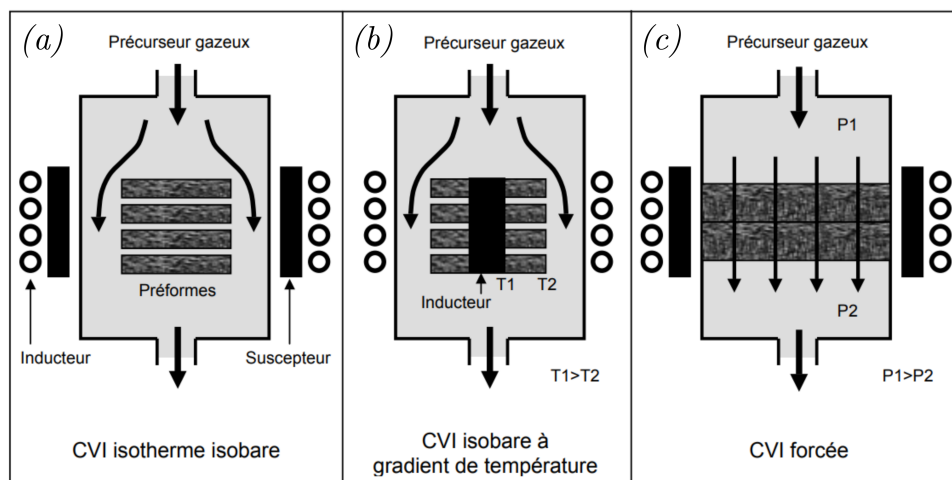


FIGURE 1.14 – Variantes du procédé CVI. [160]

CVI Isobare à Gradient de Température (TG-CVI) :

Afin de pallier la présence d'un gradient de température vers l'extérieur entraînant un gradient de densité non désiré en I-CVI, le susceptible est directement placé au cœur de la pièce en TG-CVI (Fig. 1.14 (b)) [24, 30, 160]. Les bords sont, quant à eux, refroidis par la circulation du gaz. Ceci permet alors d'imposer et d'inverser volontairement le gradient de température, d'où l'appellation de CVI isobare à gradient de température (TG-CVI). Le cœur étant alors plus chaud (environ 1200°C) que les bords, le gradient de densité est inversé pour favoriser une homogénéité de densité finale et d'éviter d'usiner la pièce au fur et à mesure de la densification. La vitesse de densification est alors 10 fois plus élevée qu'en I-CVI, mais limite l'usage de ce procédé à des pièces individuelles de grandes tailles [24, 30]. Il est important de noter qu'au cours du processus, la conductivité thermique du matériau, surtout pour un matériau carboné, augmente et réduit l'intensité du gradient, donc l'efficacité du procédé. D'autre part, lorsque la pièce à densifier est en carbone, elle peut servir elle-même de susceptible.

La CVI Forcée (F-CVI) :

Le principe de la CVI forcée (F-CVI), illustré par la Fig. 1.14 (c), consiste à imposer une différence de pression entre les deux faces de la préforme fibreuse dans le sens du flux gazeux. Dans cette configuration, le transport de gaz se fait essentiellement par convection, et non par diffusion [30, 160]. Les temps de densification sont alors considérablement réduits. Cependant, un appauvrissement de la phase gazeuse est envisageable, engendrant un gradient de densité et une modification de la composition. Ce procédé de densification est réservé à de petites pièces de géométries simples [30, 160]. Il est aussi conseillé de réaliser la densification de chaque pièce individuellement en F-CVI.

D'autres techniques de CVI ont été développées mais restent moins courantes : la CVI pulsée en pression (PPCVI) qui consiste à injecter le gaz de manière discontinue, le procédé de « caléfaction » (ou « Kalamazoo ») mettant en jeu un précurseur d'hydrocarbure liquide, ou encore l'infiltration par un fluide supercritique (*CSCFI*) [30, 160, 187, 189].

1.1.5.4 Influence des conditions opératoires sur le turbostratisme de la matrice

Les plans graphéniques d'une matrice pyrocarbone déposée sur une préforme par CVI sont orientés parallèlement à l'axe de la fibre et perpendiculairement à son rayon [60]. Les conditions physico-chimiques d'opération du processus CVI, qui sont la température, la pression, le temps de séjour (ou maturation), le précurseur, le débit et le ratio surface/volume du substrat et sa nature, entre autres, impactent au premier ordre la nature des pyrocarbones déposés. La taille de leurs cristallites ainsi que la densité finale de la matrice en sont également dépendantes.

	I	LS	LRé	LR
Température (°C)	1500	1100-1300	-	350-1400
Temps de séjour	Court	Modéré	Élevé	Très court
Réaction	-	Hétérogène	Homogène	Hétérogène
Molécules réactives	-	-	Grosses (cycles)	Petites
Anisotropie	Nulle	Faible	Modérée	Forte
Quantité de défauts	-	Modérée	Forte	Faible

TABLEAU 1.3 – Conditions physico-chimiques de croissance des pyrocarbones en CVI. [18, 60]

Le Tableau 1.3 regroupe les différentes conditions physico-chimiques associées à chaque type de PyC disponibles dans la littérature jusqu'à aujourd'hui. Globalement, plus le temps de maturation est long et la température élevée, plus le PyC formé a de chances de présenter une croissance perturbée, de contenir des défauts, ainsi que d'être issu de la condensation d'espèces lourdes et de nucléations en phase homogène [189]. Ainsi, les PyC LR, qui sont formés dans des conditions de températures modérées à des temps de séjour courts, présentent un empilement très droit avec peu de défauts, se rapprochant du graphite.

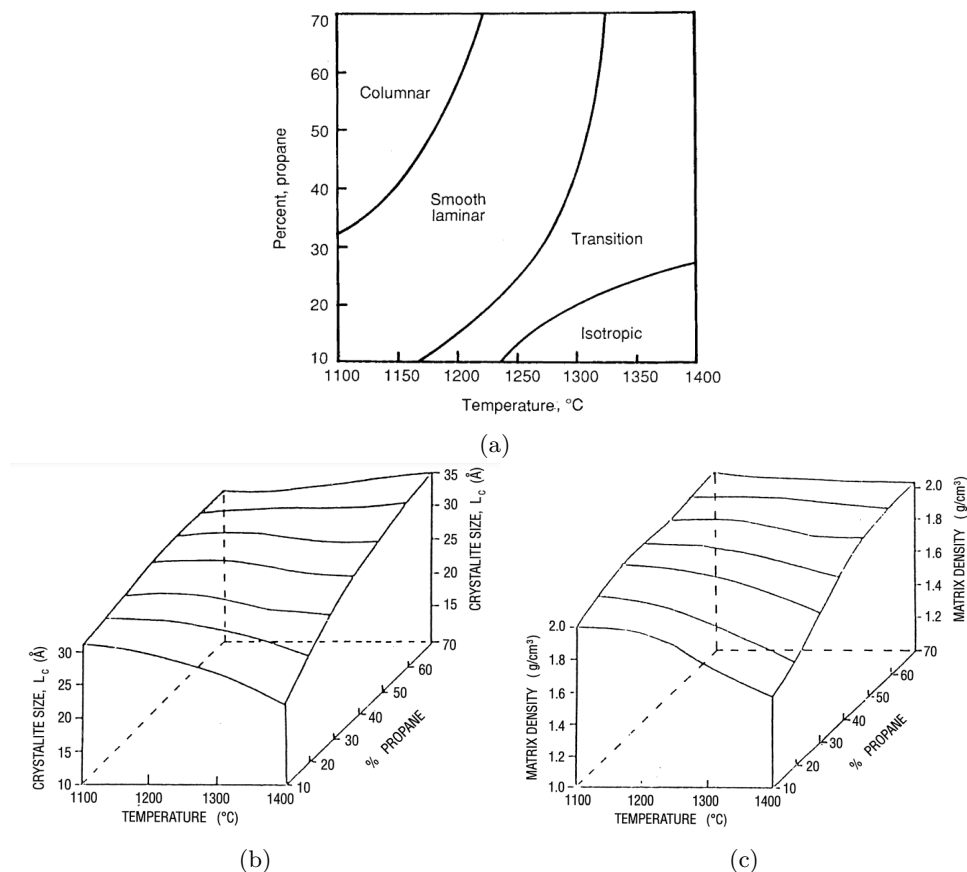


FIGURE 1.15 – Effets des conditions de déposition sur : (a) la microtexture des matrices pyrocarbone issues d'un précurseur propane [24, 144] ; (b) la taille des cristallites ; (c) la densité. [144]

À travers l'exemple du précurseur propane, la Fig. 1.15a illustre les domaines de formation des PyC en fonction du couple température-pression. La densité de la matrice et la taille de ses cristallites, qui dépendent de l'anisotropie et de la quantité de défauts d'un pyrocarbone, sont des conséquences directes des conditions du procédé CVI. En effet, la Fig. 1.15 montre que les conditions de pression et de température favorables à la formation de PyC LR (Fig. 1.15a) correspondent à la zone de croissance de cristallites de grandes tailles (Fig. 1.15b) et d'une matrice dense (Fig. 1.15c). À l'inverse, les conditions de CVI formant un pyrocarbone isotrope sont assimilées à de faibles tailles de cristallites et à une matrice poreuse. Ainsi, à l'issue d'un processus CVI, une matrice PyC LR est plus dense, présente une structure plus proche du graphite avec de larges USB, qu'une matrice de type PyC LS ou isotrope (Section 1.1.2).

Débit $L.h^{-1}$	Traitement thermique $^{\circ}C$	d_{002} nm	L_c nm	$FWHM_D$ cm^{-1}	$FWHM_G$ cm^{-1}
50	-	0,3499	6,4	183,7	131,3
	2500	0,3411	12,7	50,8	54,5
80	-	0,3489	6,5	65,4	67,0
	2500	0,3412	12,4	51,4	51,2
120	-	0,3451	8,4	57,0	65,0
	2500	0,34502	12,9	55,6	52,0

TABLEAU 1.4 – Valeurs de paramètres de caractéristiques turbostratiques pour des PyC isotropes déposés par CVD à différents débits, avant et après traitement thermique. [201]

Les travaux de Zhang *et al.* [201], résumés dans le Tableau 1.4, montrent que l'augmentation du débit de

gaz précurseur lors du dépôt de PyC isotropes par CVD favorise la diminution de l'écart inter-feuillets, l'augmentation de la longueur de cohérence L_c des cristallites, mais surtout permet de diminuer la quantité de défauts dans les plans et d'augmenter le degré de graphitisation global du matériau, d'après les valeurs décroissantes de $FWHM_D$ et $FWHM_G$.

Des travaux ont été plus loin dans l'étude du rôle des conditions physico-chimiques sur la nature des PyC en CVI en montrant qu'un gradient de nature de PyC pouvait aussi se créer de l'intérieur vers l'extérieur de la préforme [110]. En effet, un temps de résidence court favorise la formation de PyC LR à cœur et de PyC LS aux bords, et la tendance est inversée pour des temps de résidence longs. Un temps de résidence moyen (selon les considérations de Lavenac *et al.* [110]) est donc en faveur d'une distribution homogène de la nature LR de pyrocarbone le long de la préforme.

1.1.5.5 Évolutions topologiques

Lors du processus de densification par CVI, les caractéristiques topologiques de surface et de porosité du matériau évoluent. En effet, dans un premier temps, la surface développée croît jusqu'à coalescence. Elle diminue ensuite pour atteindre une certaine porosité minimale, dite « de percolation », à partir de laquelle les gaz ne peuvent plus pénétrer. Il existe plusieurs études cherchant à caractériser le transport des gaz au cours de la densification d'un composite C/C [32, 37, 160].

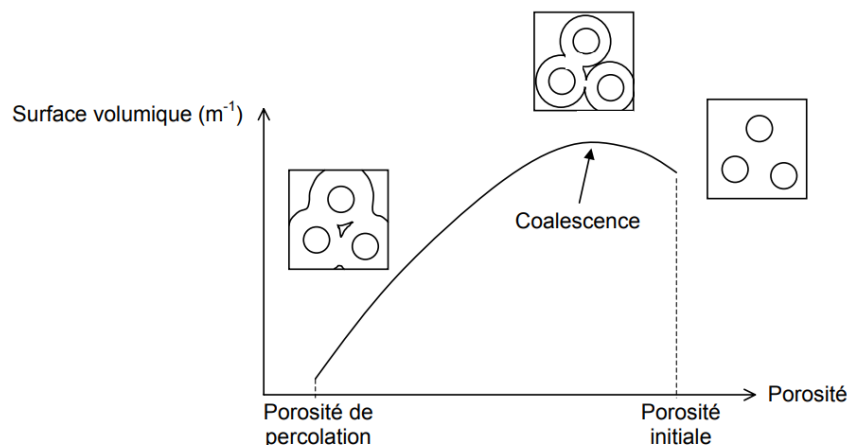


FIGURE 1.16 – Illustration de l'évolution de la surface développée en fonction de la porosité au cours d'une densification par voie CVI. [160]

1.1.6 Traitements thermiques

1.1.6.1 Principe de la graphitisation

La graphitisation est un procédé de traitement thermique à très hautes températures (THT) d'un matériau carboné non parfait, type carbone turbostratique, à l'état solide en atmosphère inerte [24, 134, 167]. Le degré de graphitisation que peut atteindre le matériau à la suite du traitement dépend de la température, de la pression et du temps alloué, mais aussi de son état initial. Les températures de traitement débutent à environ 900°C et peuvent facilement excéder 2200°C, jusqu'à 2800°C [24, 112, 134].

Les étapes de graphitisation en fonction de la température sont illustrées par la Fig. 1.17. Jusqu'à environ 1500-1600°C, les atomes d'hydrogène sont éliminés et les cycles carbonés se résorbent pour commencer à former une structure bi-dimensionnelle hexagonale sans grande cohérence tri-dimensionnelle [134]. Des traitements à des températures supérieures permettent de développer davantage la structure cristalline du graphite en éliminant le turbostratisme, en resserrant et en élargissant les plans, et en corrigeant les défauts planaires.

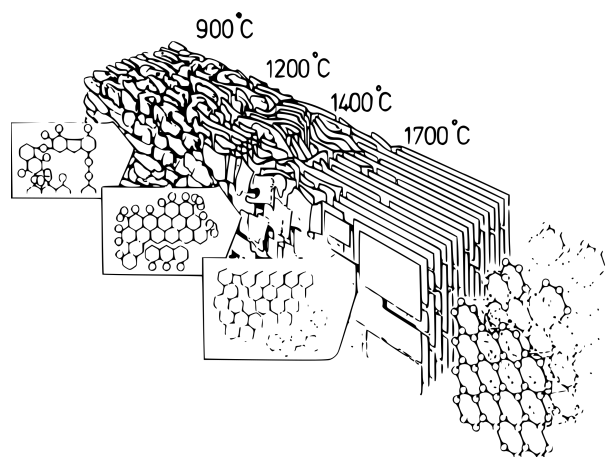


FIGURE 1.17 – Schéma du changement de la structure lamellaire d'un carbone turbostratique avec la température lors d'un traitement de graphitisation. [68]

1.1.6.2 Évolution des caractéristiques turbostratiques

Comme déjà suggéré en Section 1.1.2.4, les paramètres caractérisant le turbostratisme d'un matériau vont évoluer lors d'un traitement de graphitisation.

Il a été montré sur des pyrocarbones, mais également sur des matériaux graphitiques, que la $FWHM_D$, le rapport I_D/I_G , l'intensité de la bande D et la distance inter-feuillets d_{002} diminuent, tandis que l'intensité de la bande G et les longueurs de cohérence ont tendance à augmenter [18, 112, 136, 181, 189]. Le déplacement en longueur d'onde de la bande G vers de plus faibles valeurs sur un spectre Raman est également un signe de graphitisation du matériau [112]. Seule l'anisotropie, et donc A_e , sont invariants avec le traitement thermique.

1.1.6.3 Traitement des défauts pour des fibres ex-PAN

La Fig. 1.18 illustre l'évolution de la structure cristalline de différents types de fibres ex-PAN isotropes au cours de la graphitisation. En effet, même à des températures très élevées de traitement, l'écart inter-feuillets reste bien au-dessus de celui d'un graphite idéal, bien que la structure et la texture générale s'arrangent par l'augmentation de la valeur de L_c et la diminution de celle de d_{002} .

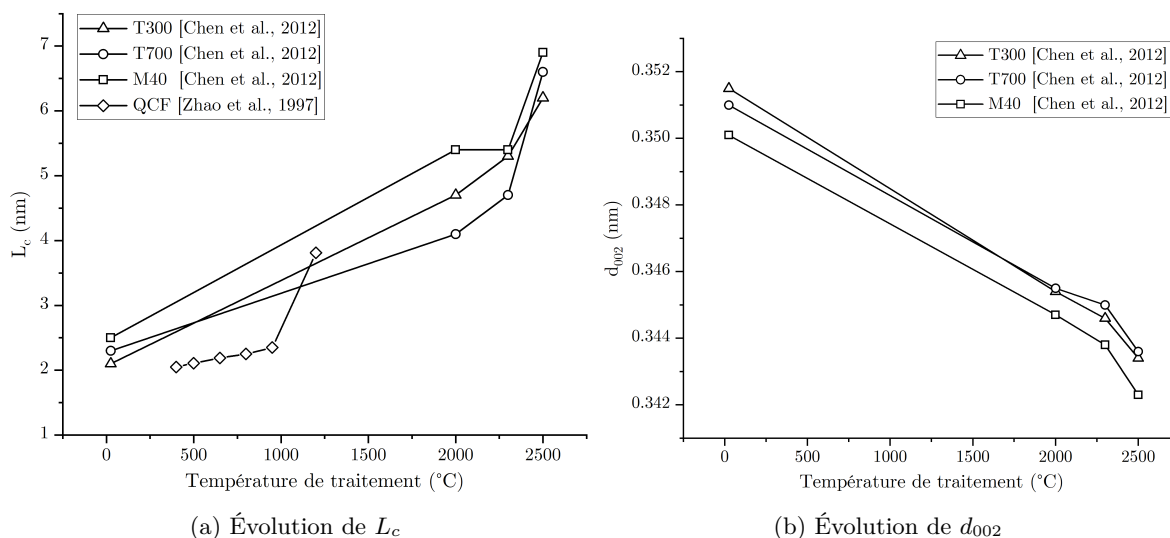


FIGURE 1.18 – Évolution des longueurs (a) L_c et (b) d_{002} en fonction de la température de graphitisation pour différentes types de fibres ex-PAN. [35, 202]

Musiol *et al.* [135] ont relevé une diminution du rapport I_D/I_G de 4,14 à 0,34 après traitement thermique de fibres ex-PAN à 1000°C puis à 2800°C. Ceci atteste de la capacité de résorption des défauts et de l'augmentation du degré de graphitisation globale des fibres ex-PAN par traitement thermique.

1.1.6.4 Traitement des défauts pour des matrices PyC

Il a été montré pour des carbones pyrolytiques de type LRé et LR, que la longueur de cohérence L_a n'évolue pas ou peu en-dessous de 2000°C, indiquant une température seuil en-dessous de laquelle les plans se redressent, et au-dessus l'expansion bi-dimensionnelle de la structure cristalline est favorisée [112, 181].

La graphitisation d'un pyrocarbone par THT entraîne également l'élimination des différents défauts présents au sein et aux bords des plans graphéniques. En effet, les résultats des travaux de Zhang *et al.* [201] (Tableau 1.4) montrent une diminution du paramètre $FWHM_D$ avec la température de graphitisation. Une température « seuil » d'environ 2200°C a également été établie quant à la réduction du paramètre $FWHM_D$, correspondant à la quantité de défauts dans les plans [181].

D'autre part, seuls les pyrocarbones LRé et LR sont graphitables. À l'inverse, les isotropes, LL et LS peuvent présenter une amélioration de la structure cristalline après traitement mais ne pourront jamais prétendre à une graphitisation complète (Tableau 1.1) [134, 189]. En effet, les résultats du Tableau 1.4 montrent la diminution de la quantité globale de défauts après traitement thermique pour un PyC isotrope, avec une distance inter-feuillets restant cependant supérieure à celle de référence pour le graphite.

1.1.7 Applications

Les matériaux composites sont très largement utilisés dans plusieurs secteurs : médical, sportif, architecture, électrique, transport ... Ils sont alors dits « grands publics ». Tandis que les composites hautes performances, tels que les composites C/C, sont, quant à eux, utilisés dans des domaines de pointe tels que l'aéronautique, l'aérospatial, l'énergie ... [62, 134, 141, 176]. Par exemple, dans le domaine de la compétition automobile, les disques de frein des voitures de F1 sont fabriqués en C/C (Fig. 1.19e), de même que les disques de freins d'avions [60, 134, 176]. Toujours dans les applications aéronautiques, les volets des moteurs M-88 des avions rafales produits par ArianeGroup sont en composites C/C (Fig. 1.19d). Dans le secteur de l'énergie, les C/C ont été utilisés par le CEA comme protections thermomécaniques de l'intérieur du Tokamak Tore Supra sous forme de tuiles (Fig. 1.19b). Grâce à leurs très bonnes propriétés d'isolation thermique, les feutres de carbone recouvrent les véhicules de rentrée atmosphérique (Fig. 1.19a). Dernièrement, le divergent déployable de la tuyère du moteur RL10B-2, situé sur le deuxième étage de la fusée *SLS* dans le cadre de la mission *Artémis-1* menée par la NASA, est en C/C (Fig. 1.19f). Ces composites se retrouvent encore comme pièces de col de tuyère de moteur à propergol solide, par exemple sur le booster latéral du lanceur *Ariane V* sous forme de C/C 3D-aiguilletés (Fig. 1.19c) [60, 138, 176]. C'est sur cette dernière application que porte l'intérêt de ce travail.



FIGURE 1.19 – (a) Véhicule de rentrée atmosphérique (Source : ESA). (b) Armure du Tokamak Tore Supra (Source : CEA Cadarache). (c) Tuyère du moteur à propergol solide P120, avec au sommet son col en C/C (Source : ArianeGroup). (d) Volets du moteur M-88 (Source : Safran Aircraft Engines). (e) Freinage d'une monoplace en F1 (Source : Renault). (f) Divergent rétractable du moteur RL10B-2 du deuxième étage de la fusée *SLS* (Source : NASA).

1.2 Le col de tuyère

1.2.1 Fonctionnement général d'une tuyère de moteur à propergol solide

Parmi les différents types de système de propulsion pour les fusées ou missiles (chimiques, nucléaires, solaires), les *Moteurs à Propergol Solide (MPS)* font partie de la catégorie des systèmes de propulsion chimique (Fig. 1.20a), aux côtés de la propulsion liquide par exemple [174]. Les gaz et produits solides issus de la combustion du *propergol solide* dans un moteur de ce type, peuvent être éjectés à travers une *tuyère*, de différentes longueurs et formes, se situant à l'extrémité du MPS [19, 174]. La fonction de la tuyère est d'accélérer les gaz de combustion par conversion de l'énergie thermique en énergie cinétique [8].

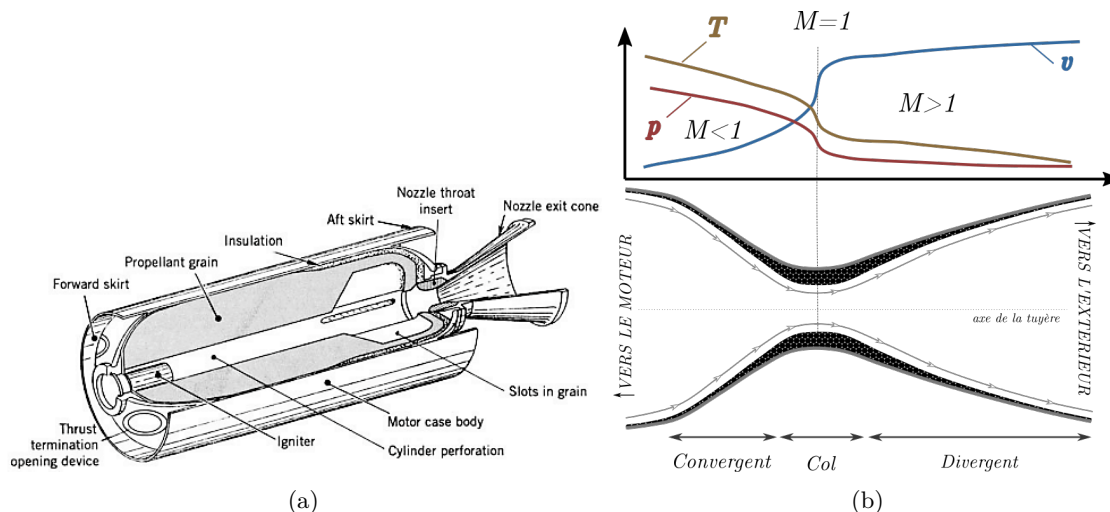


FIGURE 1.20 – (a) Schéma d'un moteur à propergol solide. [174] (b) Schéma du fonctionnement d'une tuyère de Laval.

Le type de tuyère auquel nous allons nous intéresser est la *tuyère de Laval* qui se compose d'un convergent en sortie du moteur, d'un col, puis d'un divergent (Fig. 1.20b) [6, 174]. Afin de comprendre la fonction de chacune de ces parties, il est nécessaire de s'intéresser à l'équation d'Hugoniot qui est la suivante [6] :

$$\frac{dS}{S} = (\mathcal{M}^2 - 1) \frac{dv}{v} \quad (1.4)$$

L'Éq. 1.4 représente la variation de la vitesse des gaz en fonction de la variation de la section de la tuyère le long de sa veine (*i.e.* écoulement). \mathcal{M} , appelé nombre de *Mach*, est le ratio de la vitesse du gaz comparé à la vitesse du son dans les conditions de la veine. Ainsi, trois types de régimes peuvent être définis, correspondant aux trois parties de la tuyère [6, 174] :

- **convergent** : dans la chambre la vitesse v étant quasi nulle, ceci impose $\mathcal{M} \approx 0$ et $S \rightarrow \infty$ d'après l'Éq. 1.4. La paroi est donc censée être orthogonale. Cependant, initialement $\mathcal{M}^2 - 1 < 0$ ce qui impose $dS < 0$, donc une paroi convergente. Puis v augmente dans le convergent, tout en maintenant $\mathcal{M} < 1$. Le fluide est dit subsonique ;
- **col** : une singularité apparaît lorsque $\mathcal{M} = 1$ et que le fluide est dit sonique. D'après l'Éq. 1.4, pour maintenir une accélération $dv > 0$, dS doit être nul, ce qui impose un minimum de section, appelé *col* ;
- **divergent** : au delà du col $\mathcal{M} > 1$ et $dv > 0$, dS doit donc être positif, soit la présence d'un divergent. L'écoulement est alors dit supersonique.

Cette relation section/vitesse décrit ainsi les performances du lanceur. En effet, on comprend alors qu'une augmentation de la section initiale du col $dS > 0$ imposerait une diminution de la vitesse et donc de la poussée [6, 174]. Des équations plus détaillées permettent de définir des coefficients d'effectivité de la poussée, de prévoir les variations de la performance en fonction de l'évolution de la section et de l'optimiser [8, 174].

1.2.2 Conditions physico-chimiques et phénomène d’ablation

La Fig. 1.20b schématise les variations des conditions de température, pression et vitesse de gaz le long de la veine de la tuyère. Dans la chambre de combustion, la vitesse des gaz est quasi nulle mais leur température et leur pression, originellement très élevées à l’allumage, diminuent peu à peu au passage des différentes sections de la tuyère car sont converties en énergie cinétique. Dans le cas du type de col de tuyère de MPS d’intérêt dans ces travaux, des valeurs de température avoisinant les 3000°C, de pression de l’ordre de 2,5-3 MPa et des vitesses d’environ 1000 m.s⁻¹ ($\mathcal{M} = 1$) ont été historiquement relevées [15, 16, 100]. Cependant, ces valeurs varient d’un type de tuyère à un autre en fonction de ses dimensions mais également selon la composition du propergol utilisé [35, 36, 115]. Les transferts de chaleur et de masse sont donc très importants au niveau du col [185, 189].

Espèce	Fraction molaire	Masse molaire
	%	<i>g.mol⁻¹</i>
H ₂	31,3	2
CO	23,2	28
HCl	14,7	36,5
H ₂ O	12,5	18
N ₂	8,6	14
H	4,8	1
Cl	1,5	35,5
CO ₂	1,2	44

TABLEAU 1.5 – Composition à l’équilibre des produits de combustion à T = 3400K et P = 2,9 MPa. [16]

Il est unanimement reporté que H₂, CO, HCl et H₂O constituent dans cet ordre les quatre espèces les plus présentes au sein des gaz de combustion au niveau du col de la tuyère [16, 35, 115]. Le Tableau 1.5 en donne le détail ainsi que les proportions associées. Cependant, les espèces identifiées comme les plus réactives au sein de ce mélange et entraînant l’érosion chimique des matériaux constituant les pièces de col, sont H₂O et CO₂, et parfois HO [16, 35, 115, 186]. Les propergols solides contiennent généralement des particules solides d’alumine Al₂O₃ dans le but d’augmenter la température des gaz et ainsi leur vitesse. Entraînées par les gaz à fortes vitesses, ces particules produisent de l’érosion mécanique.

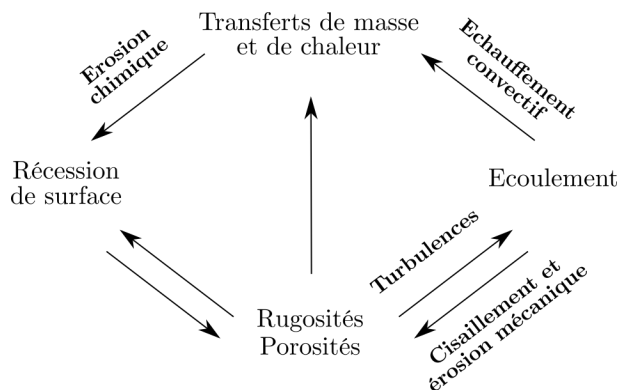


FIGURE 1.21 – Phénomènes multi-physiques de l’ablation (inspiré de [189]).

L’ensemble des phénomènes multi-physiques extrêmes décrits ci-dessus ne sont pas indépendants. Ils sont bien au contraire étroitement couplés comme le schéma de la Fig. 1.21 l’illustre, et s’inter-alimentent pour former un phénomène appelé *ablation*. En effet, des travaux expérimentaux et de modélisation montrent que la formation de rugosités à la surface du matériau causées par les érosions chimiques et mécaniques tendent à rendre l’écoulement turbulent et à augmenter la température de paroi, ce qui favorise d’autant plus les réactions chimiques et l’érosion [49, 185]. Ce phénomène n’est évidemment pas limité au col des tuyères de MPS, puisqu’il intervient également dans le cas de la rentrée atmosphérique [186].

D’autre part, il est important de noter que le mélange des produits de combustion est visqueux, ce qui rend sa vitesse à la paroi nulle [6]. Une *couche limite de vitesse* existe ainsi à la surface de la paroi, dans

laquelle les gradients sont importants. À cause des phénomènes thermiques, mécaniques et chimiques couplés et intenses, un autre type de couche limite se crée à la paroi, appelée cette fois *couche limite de diffusion*, dans laquelle la concentration des gaz oxydants est graduelle.

1.2.3 Matériau de la pièce de col

Pour résister aux conditions physico-chimiques extrêmes du col de tuyère présentées à la Section 1.2.2, les matériaux composites C/C se sont avérés présenter la meilleure association entre excellentes propriétés thermomécaniques et légèreté (Section 1.1.1), par rapport à certains métaux initialement utilisés, tels que le tungstène [19, 60, 100, 134, 138, 189].

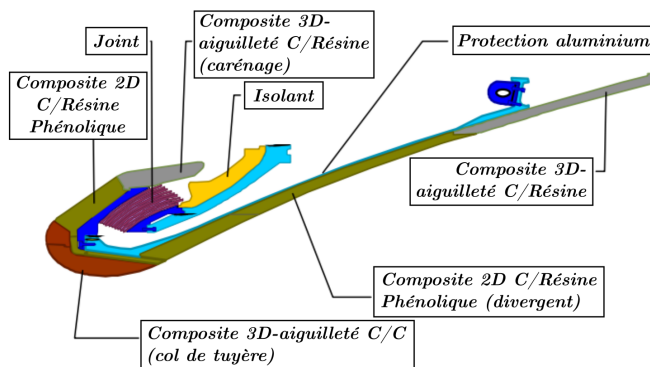


FIGURE 1.22 – Coupe de la tuyère du moteur P80 et matériaux de pièces et revêtements. [19]

La plupart des différentes pièces qui constituent une tuyère de MPS sont fabriquées en matériaux composites, qu'ils soient CMO, CMC ou CMM, en fonction des contraintes associées à la localisation le long de la veine. La Fig. 1.22 en donne une illustration en prenant comme exemple la tuyère du moteur P80 en place sur le lanceur Vega C, et cousin du moteur P120 qui constitue aujourd'hui les boosters latéraux du lanceur civil *Ariane VI*.

Les matériaux C/C de pièces de col qui font l'objet de ces travaux présentent, comme indiqué en Section 1.1.4, une architecture de type 3D-aiguilleté. Les plis uni-directionnels constituant l'architecture 2D, appelés plis *X* et *Y*, sont enroulés autour d'un mandrin cylindrique imitant la forme du futur col, l'aiguilletage est ensuite constitué perpendiculairement à l'axe du mandrin [11, 99, 100, 101]. Cette pièce massive est ensuite densifiée par voie(s) CVI et régulièrement usinée pour libérer les pores (sur les principes détaillés en Section 1.1.5.3) et prendre la forme du col exposé en Fig. 1.23.



FIGURE 1.23 – Col en C/C du MPS du booster de *Ariane V* après usinage. [60]

L'inconvénient majeur des C/C, comme énoncé en Section 1.1.1, est leur propension à s'oxyder sous l'effet d'espèces corrosives tels que H_2O , CO_2 , HO , H_2 , O_2 qui sont présentes en diverses proportions au col des tuyères, à partir de basses températures. Le recul de surface des pièces de col, engendré par cette oxydation et favorisé par l'érosion mécanique (Section 1.2.2), peut s'avérer détrimentaire pour les performances du lanceur. Comme détaillé en Section 1.2.1, un agrandissement de la section du col peut venir perturber la poussée. **Le comportement à l'érosion des différentes pièces le long de la veine au cours du fonctionnement du moteur se doit d'être connu afin de pouvoir anticiper les variations de poussée et de les moduler dans l'objectif de maîtriser et maintenir les performances du lanceur. L'ensemble de ces opérations est communément appelé le « dimensionnement » des pièces et du moteur.**

Le dimensionnement fait appel à la fois au retour d'expérience sur les matériaux après fonctionnement, à des essais en laboratoire de tests de comportement et à la simulation numérique des transferts de masse et de chaleur dans la veine. Ainsi, la vitesse de recul d'un matériau en fonction de son positionnement le long de la veine et des contraintes qu'il subit est un paramètre clé du dimensionnement d'un moteur, du maintien et du contrôle de ses performances dans le temps.

1.2.4 Contexte et enjeu industriel

Du fait de son procédé de fabrication par voie(s) CVI et les techniques d'usinage utilisées, un col de tuyère en C/C est sujet à présenter un gradient de densité (*i.e.* de matrice) en trois dimensions, comme l'illustre la Fig. 1.24. Les retours d'expérience après tirs ont mis en avant que la vitesse de recul des C/C de col, dans les conditions d'ablation de la tuyère, n'était pas constante dans la profondeur et était accentuée lorsque les zones de moindre densité commencent à être atteintes.

La problématique est double. D'une part, ce comportement entraîne des rugosités de surface à l'échelle de la veine, accentue le phénomène d'ablation et perturbe la circulation du gaz et ses interactions avec les parois de manière imprévisible. D'autre part, ceci traduit un manquement dans le dimensionnement préalable de la pièce de col. En effet, des données concernant la vitesse de récession d'un matériau C/C, présentant des variations de densité en son sein, dans des conditions d'ablation, sont aujourd'hui manquantes.

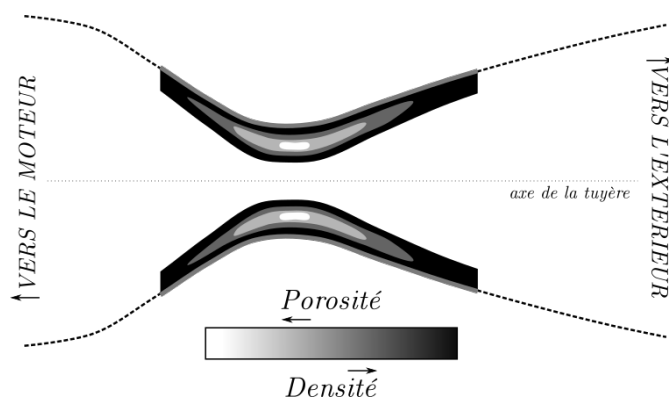


FIGURE 1.24 – Illustration du gradient de densité dans un col de tuyère en C/C.

Dans ce contexte, l'enjeu d'ArianeGroup SAS est d'améliorer sa connaissance concernant **le comportement à l'ablation d'un C/C de col de tuyère présentant des variations de densité** afin de toujours améliorer et perfectionner le dimensionnement de ses pièces et les performances de ses lanceurs. Comme il sera détaillé dans les Sections 1.4 et 1.5 suivantes, les travaux pré-existants sur ce sujet sont rares et incomplets.

Les conditions physico-chimiques constituant le phénomène d'ablation étant déjà très complexes, il a été choisi de centrer ces recherches sur **le comportement de C/C poreux en conditions d'oxydation simples, en prenant en compte les transferts de masse et la réaction d'oxydation.**

1.3 L'oxydation du carbone

La réaction du carbone solide $C_{(s)}$ avec une espèce oxydante gazeuse, telle que $O_{2(g)}$, $CO_{2(g)}$ ou $H_2O_{(g)}$, conduisant à sa vaporisation sous forme gazeuse $C_{(g)}$, est dite *hétérogène*. Elle est dépendante et contrôlée par une multitude de facteurs mesurables et quantifiables (température, pression partielle, sites réactionnels, surface développée,...) décrits dans cette section.

1.3.1 Aspects thermodynamiques de l'oxydation

La réaction d'oxydation du carbone par le dioxygène gazeux fait intervenir, dans le détail, un grand nombre de réactions intermédiaires, au cours desquelles les phénomènes d'adsorption et de désorption sont complexes [12, 190]. Dans la pratique, les bilans de réaction prévus par le diagramme d'Ellingham du carbone sont retenus (Fig. 1.25a). Ainsi, pour des températures inférieures à 700°C (973K), l'équation R 1 est considérée pour illustrer la réaction du carbone face au dioxygène, au-dessus il s'agit de l'équation R2 :



Les enthalpies ΔH associées en conditions standards valent respectivement $-393,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-111,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces réactions sont favorisées dans le sens direct jusqu'à 4000K [190]. Le ratio de production CO/CO_2 est contrôlé par la température : une augmentation de cette dernière est en faveur de la production de CO [5, 190].

$$CO/CO_2 = 10^{3,4} e^{-E_a/RT} \quad (1.5)$$

L'Éq. 1.5, permettant de calculer ce ratio, a été empiriquement déterminée dans les années 1950 par le scientifique J. R. Arthur sur des carbones entre 460°C et 900°C , puis vérifiée plus tard jusqu'à 2000°C , avec E_a valant $51,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [5, 190]. Son évolution est donnée en Fig. 1.25b et montre, qu'en effet, au-delà de 973K la production de CO devient largement majoritaire sur celle de CO_2 .

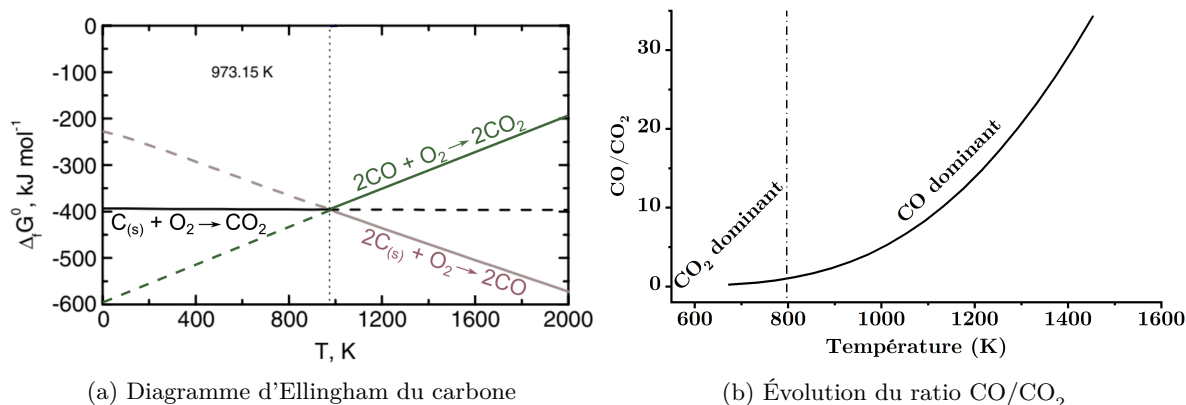


FIGURE 1.25 – (a) Diagramme d'Ellingham du carbone. (b) Évolution du ratio de production CO/CO_2 donné par l'Éq. 1.5.

La recombinaison du CO en CO_2 selon la réaction R3 est aussi à prendre en compte. Elle est thermodynamiquement favorisée à toute température avec une enthalpie de réaction de $-282,0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [190].



Lorsqu'un excès de $CO_{2(g)}$ est produit du fait de la concomitance des réactions R1, R2 et R3, ce dernier est sujet à se chimisorber à la surface du carbone. Un équilibre réactionnel, appelé *équilibre de Boudouard*,

se forme alors entre le $\text{CO}_{2(g)}$ et $\text{CO}_{(g)}$, décrit par la réaction R4 [29, 149]. L'enthalpie de réaction associée est $\Delta H = +170,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [149, 190]. Cet équilibre est défavorisé dans le sens direct jusqu'à 973K (Fig. 1.25a). Il a été reporté dans la littérature qu'une augmentation de la pression jouera en défaveur de la transformation en $\text{CO}_{(g)}$.



Dans les espèces gazeuses oxydantes susceptibles de vaporiser le carbone solide, on compte aussi l' $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, dont l'équation de réaction est donnée par l'Éq. R5. L'enthalpie de réaction associée est de $\Delta H = +130,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et elle est défavorisée dans le sens direct jusqu'à environ 973K [190].



1.3.2 Réactivités des matériaux carbonés

1.3.2.1 Sites préférentiels de réaction

De nombreuses études datant du 20^{ème} siècle ont permis de mettre en avant que la chimisorption de l'oxygène sur le carbone se réalise majoritairement sur les atomes en bord de feuillet, plutôt que sur les atomes situés dans les plans, dits « atomes basaux » [54, 105, 190]. Le lien a donc été fait avec la réaction d'oxydation : la réactivité d'un carbone est proportionnelle à sa quantité de défauts de bords [44, 54, 103, 105]. Les défauts et lacunes des plans basaux ont également été reportés comme pouvant être potentiellement oxydés, bien que souvent associés à des réserves d'atomes d'oxygène pour la chimisorption dissociative des atomes de bords [12, 105].

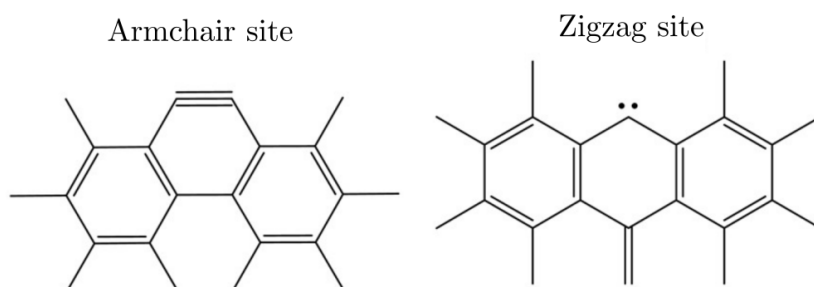


FIGURE 1.26 – Schéma des sites préférentiels pour la réaction d'oxydation du carbone. [155]

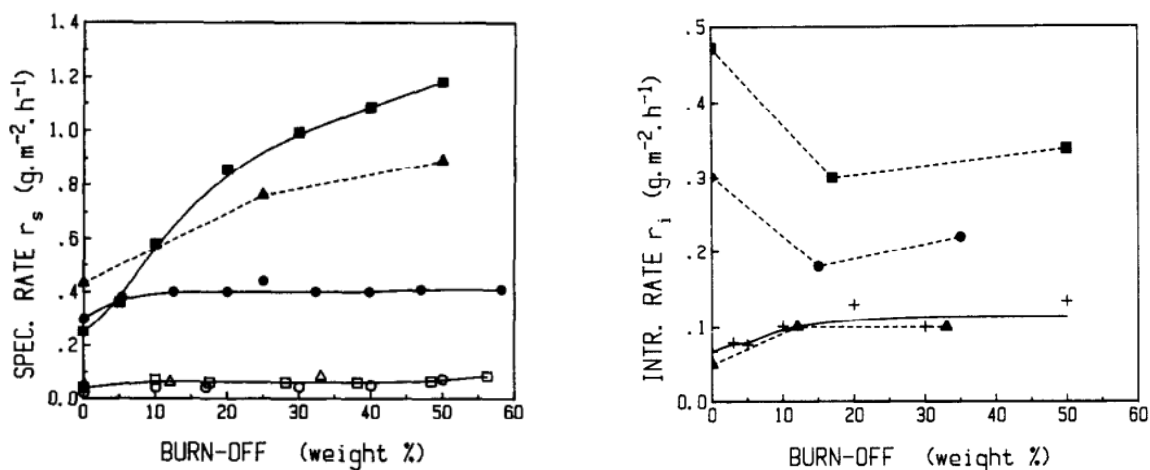
Les configurations « *armchair* » et « *zig-zag* » (Fig. 1.26) du carbone sont associées aux sites préférentiels d'oxydation [155]. Certaines études tendent à montrer que la configuration zigzag est moins stable, donc plus réactive que la configuration armchair [41, 85].

1.3.2.2 Influence de la surface développée et notion de densité de sites actifs

La relation entre la densité de sites actifs et la réactivité du carbone a été faite en faisant apparaître la notion de « *Active Sites Area* » (ASA) ou « densité de sites actifs » [44, 54, 103, 105, 190]. Une méthode de titration mettant en jeu la chimisorption de l'oxygène sur le carbone a été développée [105, 190]. Après un dégazage préalable du matériau à 950°C sous vide, les quantités de monoxyde et dioxyde de carbone dégagées sont mesurées dans une atmosphère à 300°C sous une pression de dioxygène de 66,5 MPa [54, 105, 190]. L'hypothèse qu'un atome d'oxygène ne peut occuper qu'un seul atome de carbone est faite.

Dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle, de nombreuses études se sont alors intéressées à caractériser la quantité de sites actifs sur différentes natures de carbones et à en estimer la proportion par rapport à la surface totale développée, ou *Total Surface Area* (TSA), par le matériau carboné du fait de sa porosité et de sa topologie. La mesure de TSA se fait par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET), décrite en Section 2.1.3.3. Par exemple, pour certains types de graphite, Laine *et al.* [105] ont montré que la surface TSA augmente moins vite que la surface ASA au cours de l'oxydation.

Ehrburger *et al.* [54] et Lahaye *et al.* [103] se sont intéressés à l'évolution des surfaces ASA et TSA pour des composites C/C, ainsi que les fibres de carbone ex-PAN et la matrice pyrocarbone ex-méthane constitutifs de ces C/C, selon des traitements thermiques différents à basse et haute températures (Fig. 1.27). Leurs résultats sont en accord avec ce qui est mentionné précédemment : la surface TSA reste plus faible et évolue moins rapidement que l'ASA au cours de l'oxydation. Ils ont aussi montré le lien entre traitement thermique et diminution de la réactivité, par l'effet positif de la résorption des défauts de bords. Les fibres de leur étude semblent présenter une plus grande ASA que la matrice et sont donc plus réactives. Enfin, la conclusion principale et fondamentale de cette étude est que, la réactivité du matériau final n'est pas issue de l'addition des réactivités individuelles des composants en termes de sites actifs, ou bien de moyennes arithmétique ou géométrique [103].



(a) ● : 3DLT composite; ■ : LT fibres; ▲ : LT Pyrocarbone; ○ : SDHT composite; □ : HT fibres; △ : HT Pyrocarbone

(b) + : V3G graphite; ■ : HT fibres; ▲ : HT Pyrocarbone; ● : HT Char

FIGURE 1.27 – Vitesses de perte de masse par unité de surface (a) TSA (r_s) et (b) ASA (r_i) de matériaux carbonés en fonction du taux d'oxydation (*burn-off*) (LT : traitement thermique à basse température; HT : à haute température). [54, 103]

Les travaux de Smith [172] sont venus appuyer ces considérations. L'étude porte sur la caractérisation du comportement à l'oxydation à pression atmosphérique de dioxygène de différents types de matériaux carbonés (coke de pétrole, charbon, graphite et graphite purifié, résine, ...). La vitesse de perte de masse est normalisée par rapport à la surface géométrique de l'échantillon. En procédant de cette manière, l'ordre de grandeur de vitesse d'oxydation pour une même température d'oxydation varie considérablement jusqu'à un facteur 10^4 . La limite de cette méthode de normalisation réside dans le fait que le comportement à l'oxydation de chaque type de matériau carboné est caractérisé par sa densité de défauts, et non par la simple surface externe.

1.3.2.3 Présence de catalyseurs

Le comportement à l'oxydation d'un matériau peut être grandement modifié par la présence de catalyseurs ou d'inhibiteurs à l'oxydation.

Le principe d'un catalyseur est d'abaisser la température d'initiation de la réaction d'oxydation. Les principaux catalyseurs du carbone en réaction avec le dioxygène sont les alcalins et les oxydes de métaux alcalins (Na_2CO_3), les oxydes de terres rares (BaO_2), les métaux de transition (Ni, Co, Cu, Cr, Fe) et leurs oxydes (Cr_2O_3 , MoO_3), les métaux nobles (Ag, Pt) et enfin des espèces comme le plomb (Pb) [52, 129]. Par exemple, l'effet de catalyse du K_2CO_3 et du MoO_3 sur un composite C/C a fait l'objet des travaux de Duvivier [52] et de McKee [130]. D'autres travaux de McKee [129], dans lesquels la température d'initiation d'oxydation d'une poudre de graphite sous O_2 évaluée à 740°C , est abaissée à 380°C en présence de plomb et à 593°C en présence de fer.

La puissance d'un catalyseur varie en fonction de l'espèce oxydante [132]. La Fig. 1.28 présente les résultats de Mims *et al.* [132]. À titre d'exemple, le chrome est un bon catalyseur de la réaction du carbone

face au dioxygène, et reste médiocre face à l' H_2O et au CO_2 . En revanche, le titane catalysera la réaction d'oxydation du carbone avec l' H_2O et le CO_2 , mais aura peu d'impact avec l' O_2 .

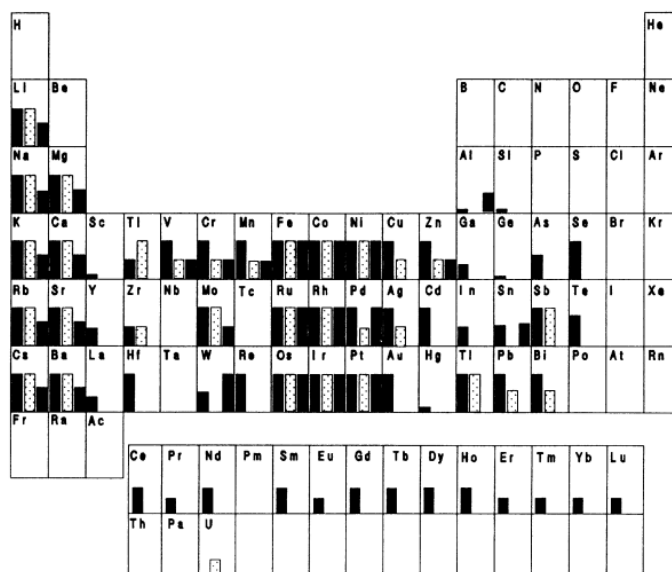


FIGURE 1.28 – Puissance des catalyseurs dans la réaction d'oxydation du carbone sous O_2 (gauche), H_2O , CO_2 (milieu) et H_2 (droite). [132]

1.3.3 Définition des paramètres cinétiques

Afin d'évaluer et de quantifier la réactivité du carbone face à une espèce oxydante, mais également de comparer les réactivités de différentes espèces carbonées, il est nécessaire de définir des paramètres cinétiques.

1.3.3.1 Réactivité intrinsèque et loi d'Arrhenius

Historiquement, la première relation permettant de lier la vitesse d'une réaction chimique à la température revient au scientifique Ludwig Wilhelmy en 1850 [104]. Or, c'est celle de Svante A. Arrhenius qui est retenue en 1889, pour donner la loi éponyme de *loi d'Arrhenius*, énoncée par l'Éq. 1.6 [74, 104, 120]. La constante de vitesse est notée k et peut être exprimée en g.m^{-2} , ou m.s^{-1} , ou encore $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ selon le choix de l'auteur. La température T est exprimée en K.

$$k = Ae^{-E_a/\mathcal{R}T} \quad (1.6)$$

La réactivité donnée par l'Éq. 1.6 est qualifiée d'*intrinsèque* pour une phase solide donnée. A est appelé *facteur pré-exponentiel* et fait office de « taux de fréquence », de la même unité que k . Il est aussi parfois noté k_0 . L'énergie d'activation E_a est considérée comme le minimum de différence d'énergie entre les réactifs et l'état de transition [74, 104, 120]. Après avoir été longtemps exprimée en cal.mol^{-1} ou kcal.mol^{-1} , son unité universelle aujourd'hui est le J.mol^{-1} dans l'Éq. 1.6. Elle est bien souvent exprimée en kJ.mol^{-1} dans la littérature. Enfin, \mathcal{R} est la constante des gaz parfaits. A et E_a sont généralement traités comme constants avec la température et indépendants pour une réaction donnée, bien que des études récentes ont pu montrer leur évolution avec la température, notamment dans la réaction d'oxydation du graphite [74, 104, 151].

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{\mathcal{R}T} \quad (1.7)$$

Ainsi, le paramètre E_a ne permet pas à lui seul de juger des différences de réactivité face à une espèce oxydante : la connaissance de A est nécessaire. La détermination desdits paramètres cinétiques A et E_a se fait en traçant le logarithme népérien de l'Éq. 1.6 exprimée par l'Éq. 1.7 : $-E_a/\mathcal{R}$ en est la pente et $\ln A$ l'intersection avec l'axe des ordonnées, comme illustrées par la Fig. 1.29.

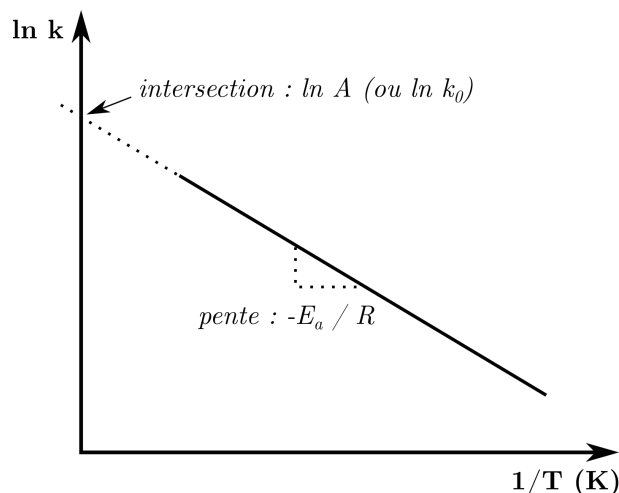


FIGURE 1.29 – Diagramme d'Arrhenius et détermination des paramètres cinétiques.

1.3.3.2 Autres écritures de la vitesse de réaction

Dans le cas d'une réaction d'oxydation hétérogène gaz-carbone, l'Éq. 1.6 peut être développée selon les Éqs. 1.8a et 1.8b pour exprimer un flux de matière, alternativement en fonction de la pression partielle P_{ox} ou de la concentration C_{ox} en oxydants. L'exposant a est l'ordre de réaction exprimé sans unité, et M_C la masse molaire du carbone en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans ce cas, k a pour unité $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-a}$ (Éq. 1.8a) ou $\text{mol}^{1-a}\cdot\text{m}^{3a-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Éq. 1.8b).

La formulation en tant que vitesse de recul (Éqs. 1.9a et 1.9b) est aussi une possibilité, avec ρ_s la masse molaire du solide carboné, devant être exprimée en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$\begin{cases} j = kP_{ox}^a & (1.8a) \\ j = kC_{ox}^a M_C & (1.8b) \end{cases}$$

$$\begin{cases} v_r = k \frac{P_{ox}^a}{\rho_s} & (1.9a) \\ v_r = k C_{ox}^a \frac{M_C}{\rho_s} & (1.9b) \end{cases}$$

Lorsque le tracé du logarithme de la loi d'Arrhenius n'est pas linéaire, ceci signifie que des phénomènes plus complexes entrent en jeu, tels que la présence de réactions concurrentes et des effets de diffusion [74, 120, 190]. La Section 1.3.5 s'intéresse à ce dernier cas.

1.3.4 Effet de l'espèce oxydante sur le comportement à l'oxydation

La réactivité du carbone dépend également de l'espèce oxydante en jeu. Dans cette section, la réactivité du carbone face à trois espèces oxydantes est comparée.

1.3.4.1 Réactivités face à O_2 , CO_2 et H_2O

Les énergies d'activation associées aux réactions R2, R4, R5 sont résumées dans le Tableau 1.6. En se basant uniquement sur les énergies d'activation, il semble que la classification suivante quant à la réactivité du carbone puisse être faite : $\text{CO}_2 < \text{H}_2\text{O} < \text{O}_2$. Cependant, comparer les énergies d'activation seules ne suffit pas (Section 1.3.3). Il est nécessaire de disposer du facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius pour être quantitatif. D'autre part, pour appuyer cette classification, il a été rapporté expérimentalement que le graphite commence à s'oxyder au contact du dioxygène à partir de 400°C contre 700°C sous H_2O ou CO_2 à pression atmosphérique [52], ce qui est en accord avec l'analyse thermodynamique de la Section 1.3.1.

Réaction	T° d'activation °C	Énergie d'activation kJ.mol ⁻¹	Ordre partiel -	Référence
R2 O ₂	400	209,2-242,7	-	Von Rossberg [161]
		179,4	0,28-1	Smith [172]
		86,6	1	Borie <i>et al.</i> [16]
R5 H ₂ O	700	334,7	-	Von Rossberg [161]
		287,9	0,5	Bradley <i>et al.</i> [20]
		175,3	1	Libby et Blake [117]
R4 CO ₂	700	359,8	-	Von Rossberg [161]
		284,9	0,5	Bradley <i>et al.</i> [20]
		167,4-313,8	1	Golovina [64]
		246,9	-	Ergun [55]
		364	-	Shelef et Walker [169]

TABLEAU 1.6 – Énergies d'activation associées à la réaction du carbone face à l'O₂, le CO₂ et l'H₂O. [16, 20, 64, 117, 172, 190]

Le Tableau 1.7 regroupe les résultats d'une étude rapportée dans les travaux de Duivier [52] donnant la quantité de carbone perdue par unité de surface TSA mesurée par BET en fonction du temps à 1000°C à une pression de 1 atm, pour les trois espèces oxydantes citées précédemment. Ainsi, la classification énoncée ci-dessus est correcte à cette température. Le carbone est ainsi 500 fois plus réactif face à l'O₂ que l'H₂O, et plus de 2 500 fois face au CO₂.

Thrower et Marx [178] ont également montré la plus grande réactivité du carbone face à H₂O que CO₂ en étudiant la perte de masse d'un graphite à 893°C à différentes pressions partielles et différents débits d'espèces oxydantes. Par exemple, pour un débit de 13,8 cm³.s⁻¹ et une pression partielle en oxydants d'environ 27 Pa, la perte de masse associée à la réaction sous CO₂ est de 2,4 × 10³ mole.s⁻¹, et est quasiment doublée sous H₂O. Le détail des résultats est donné en Fig. 1.35.

Espèce	Vitesse de réaction
	mgC.m ⁻² .h ⁻¹
O ₂	56 104
CO ₂	21
H ₂ O	100

TABLEAU 1.7 – Vitesses de réaction du carbone face à l'O₂, le CO₂ et l'H₂O. [52]

En terme d'ordre de réaction, il est généralement admis que le carbone, dans une réaction d'oxydation avec du dioxygène, admet un ordre de réaction entre 0,5 et 1 (Tableau 1.6).

1.3.4.2 Combinaison d'espèces oxydantes

La combinaison de deux espèces oxydantes peut modifier la réactivité du carbone par rapport à chacune individuellement.

Pour des fibres ex-PAN HTA 3K et d'une matrice carbonée ex-résine, il a été montré par les travaux de Bertran *et al.* [13, 14] que l'ajout d'H₂O dans un mélange O₂/N₂ déclenche l'augmentation de la perte de masse du système et ainsi la réactivité du carbone face à l'O₂ (Fig. 1.30). Cependant, à pression partielle d'O₂ fixée, la pression partielle d'H₂O n'influe pas sur cette augmentation de réactivité (Fig.1.30b). En termes d'énergies d'activation, les systèmes O₂/H₂O/N₂_{fibres} ou _{matrice} accusent des énergies d'activation de 132 et 102 kJ.mol⁻¹ respectivement, contre 142 et 122 kJ.mol⁻¹ pour le simple système O₂/N₂_{fibres} ou _{matrice}. Celles-ci suggèrent en effet une augmentation de la réactivité en présence d'H₂O.

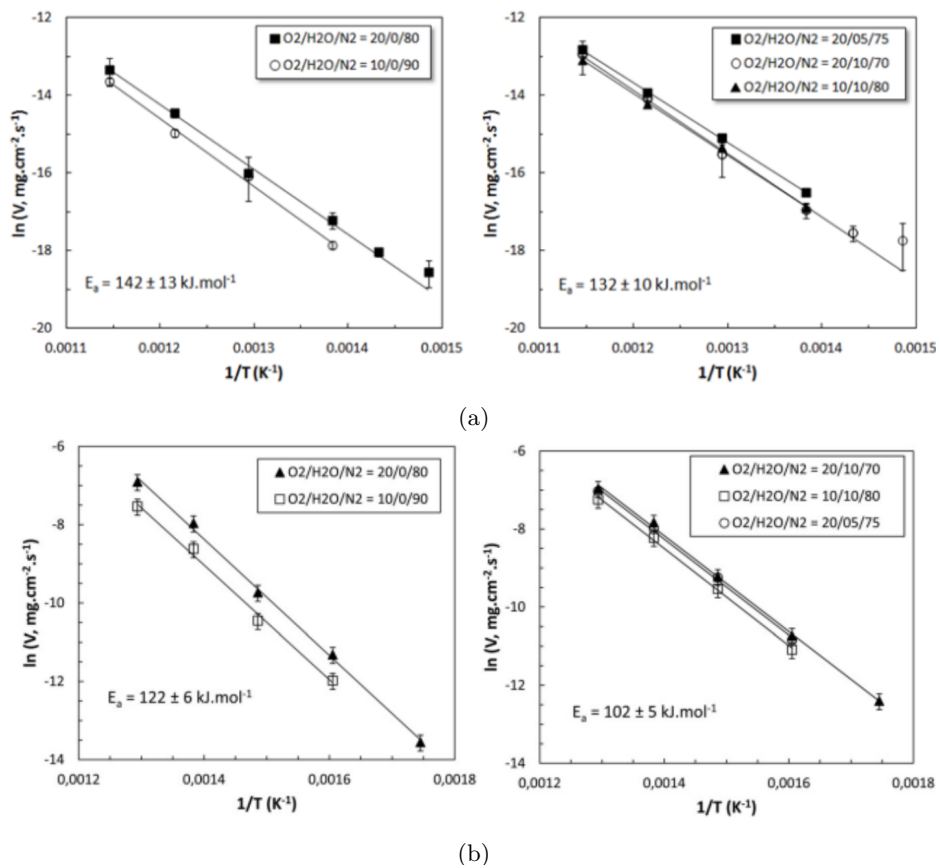


FIGURE 1.30 – Diagrammes d'Arrhenius de l'oxydation en atmosphère air sec et air humide (a) de fibres ex-PAN HTA 3K et (b) d'une matrice ex-résine. [13, 14]

1.3.5 Transfert de masse et compétition réaction/diffusion

Le transfert de masse constitue également un paramètre important à prendre en compte dans une réaction solide-gaz, en particulier dans un milieu poreux.

1.3.5.1 Définition du phénomène de compétition réaction-diffusion

L'interaction que constitue la réaction hétérogène d'oxydation entre un gaz oxydant et un solide carboné poreux peut être schématisée par la Fig. 1.31. Le gaz, de concentration C_0 initiale dans le volume libre, circule à la surface du matériau poreux de profondeur e . La consommation du gaz par le volume de matériau engendre un appauvrissement de la concentration en espèces oxydantes, en volume et à la paroi du matériau, caractérisé par un gradient de concentration. Ce phénomène est communément appelée **compétition réaction-diffusion** [186]. À la paroi, la concentration n'est alors plus égale à C_0 , mais à C_b ($< C_0$) pour « *boundary* ». Le gradient ainsi présent (entre C_0 et C_b) se définit par la présence d'une « *couche limite* » d'épaisseur δ . Les propriétés de transport de gaz et de diffusion sont différentes à la surface du matériau et en son volume. En surface, le coefficient de diffusion associé au gaz est dit « binaire », ou libre, défini par la première loi de Fick [50, 93], noté D_0 (parfois D_b ou $D_{i,j}$). Tandis que, dans le volume poreux, il est fonction des caractéristiques topologiques du solide (porosité, tortuosité) et est souvent noté D_{eff} pour « effectif » ou D_p pour « pores » [32, 37].

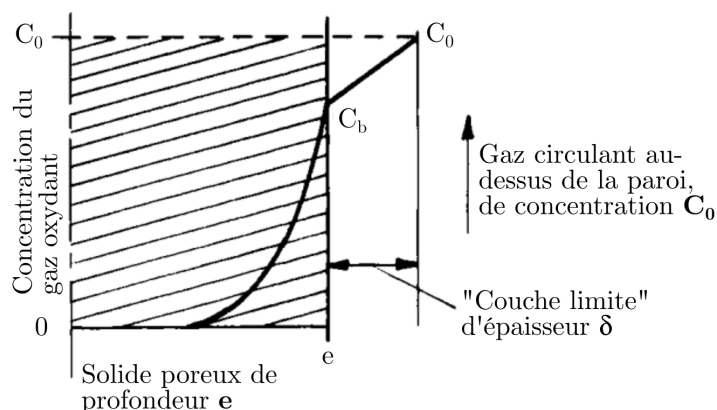


FIGURE 1.31 – Illustration d'un cas générique de réaction hétérogène gaz-solide. [190]

1.3.5.2 Régimes de réaction

Ce phénomène de compétition réaction-diffusion peut être idéalement divisé en trois catégories de réaction, ou « système », ou encore « régime », telles que schématisées sur le diagramme d'Arrhenius de la Fig. 1.32 [190] :

- **Zone I** : la diffusion des gaz à la paroi et en volume étant suffisante, la concentration est uniforme dans le système : C_b à la paroi est égale à C_0 d'entrée. Le régime est contrôlé uniquement par **la cinétique intrinsèque de la réaction chimique** en question. Dans ce cas, le flux réactionnel j_{eff} de la surface hétérogène de matériau (voir Section 1.4.3.4), tel que tracé par la Fig. 1.33, est la quantité maximale de produits de réaction à cette température. On parle de *régime limité par la réaction* en surface et en volume, noté *RLR*. Dans ce cas, l'énergie d'activation E_a associée est l'énergie « vraie » du mécanisme de réaction entre l'espèce oxydante et le carbone, notée E_t pour « true » sur la Fig. 1.32. La réactivité de la surface *effective* du matériau notée k_{eff} est la réactivité *vraie*, ou *intrinsèque* [93, 200] ;
- **Zone II** : la zone II est une zone dite *mixte* où la limitation par le transport de masse en volume et la limitation par la cinétique de réaction en surface cohabitent. Elle est entourée par deux zones de transition : *II-a* où la limitation par la diffusion en volume est initiée et progresse, mais la limitation par la réaction en surface subsiste, et *II-b* où la limitation par la diffusion en surface a commencé. Selon les travaux rapportés par Walker *et al.* [190], l'énergie d'activation d'un système mixte correspond à la moitié de l'énergie vraie. Elle est alors appelée énergie d'activation « *apparente* ». Dans cette zone, le flux réactionnel effectif décroît (Fig. 1.33) étant limité par le transport de masse, suivant l'Éq. 1.10. La réactivité effective est également impactée par les effets de diffusion, bien qu'elle continue d'augmenter à cause de la température. Elle n'est alors plus qualifiée d'intrinsèque, mais d'*apparente*, au même titre que le flux ou la vitesse effective ;
- **Zone III** : dans la zone III, la limitation par le transport de masse en volume et en surface est totale : C_b est très faible (voire nulle), et donc très inférieure à C_0 . Le flux réactionnel sature, ne pouvant excéder la capacité maximale de diffusion (Fig. 1.33). L'énergie d'activation apparente est alors proche de 0. Le facteur limitant de la réaction d'oxydation est **le transport de masse**, ou plus communément **la diffusion des gaz**. On parle alors d'une réaction en *régime limité par la diffusion* noté *RLD* par la suite, en surface et en volume.

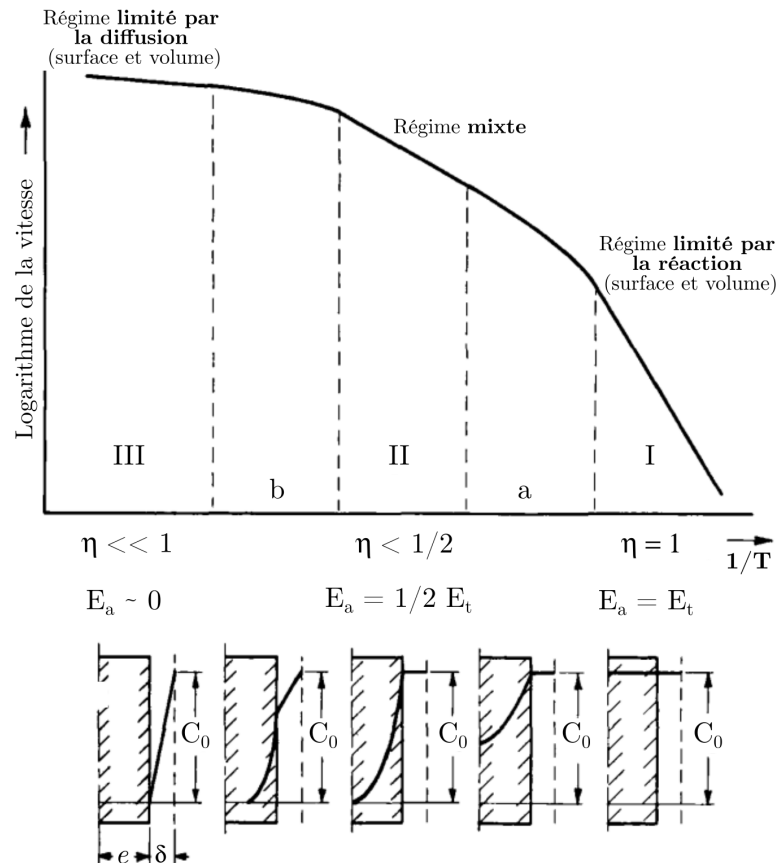


FIGURE 1.32 – Illustration des trois zones représentant le changement de cinétique de réaction d'un solide poreux avec la température, ou compétition réaction-diffusion. [190]

Les constatations justifient le recours aux modélisations analytiques et/ou numériques pour comprendre le couplage entre les effets de transfert de masse avec la cinétique de réaction d'oxydation, dans le volume du matériau et à sa surface, en prenant en compte toute sa complexité topologique. Cet aspect est détaillé en Section 1.5.

1.3.5.3 Critère de réaction-diffusion

Le paramètre permettant d'évaluer le régime de réaction d'une interaction d'oxydation gaz-solide poreux est le module de Thiele, noté η dans ce début de paragraphe. Historiquement, il est défini comme le ratio de la vitesse de réaction actuelle du système et la vitesse de réaction idéale sans limitation par la diffusion. Logiquement, η vaut 1 dans le domaine de limitation par la réaction, puis décroît jusqu'à une valeur quasiment nulle dans un régime fortement limité par le transport de masse (Fig. 1.32).

Le phénomène de compétition réaction-diffusion intervient dans tout mécanisme de réaction hétérogène gaz-solide, à plus ou moins forte intensité. Il a été reporté de nombreuses fois dans la littérature lors de l'étude du comportement à l'oxydation par divers moyens d'essai : four demi-cylindrique [93], analyse thermogravimétrique [13, 14, 200], four tubulaire [14, 149], four par chauffage rayonnement infrarouge [133], torche plasma [188], ...

La définition du paramètre de compétition réaction-diffusion a progressivement évolué au fur et à mesure des travaux de recherche pour se préciser et s'adapter au système. Aujourd'hui, le module de Thiele est communément noté Θ . Il a pris la forme du ratio de la vitesse de réaction sur la vitesse de diffusion. Ainsi, comme l'illustre la Fig. 1.34, Θ de valeur très inférieure à 1 indiquera un système fortement piloté par la réaction avec une très bonne diffusion, tandis que Θ de valeur supérieure à 1 est signe d'un régime réactionnel fortement limité par la diffusion. Des valeurs proches de 1 sont en faveur d'un régime mixte transitionnel.

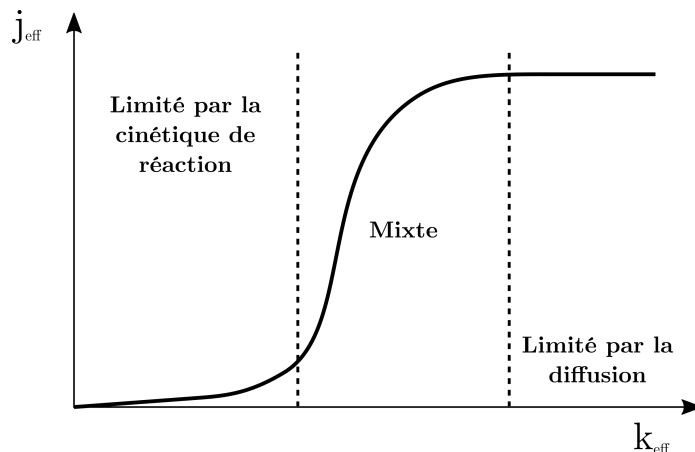


FIGURE 1.33 – Illustration de la variation du flux réactionnel avec la réactivité effective de surface.

Des travaux récents sur l'étude du comportement à l'oxydation ou à la nitruration d'ablateurs fibreux définissent ainsi un module de Thiele plus précis prenant en compte la surface développée par le volume fibreux, la réactivité hétérogène associée à la fibre et la profondeur du matériau poreux (voir Section 1.5.1.2) [93, 149, 188]. Pour des solides non poreux, le nombre de Damköhler défini par $Da = \frac{k_{eff}\delta}{D_0}$, permet d'évaluer le régime de réaction macroscopique à la paroi seulement, correspondant aux situations de paroi des zones *I*, *II-b* et *III* [50, 90, 93]. Enfin, un nombre de Sherwood *Sh*, reformulé par rapport à sa définition initiale de ratio de transfert de masse par convection et par diffusion, a été introduit pour évaluer la compétition réaction-diffusion à l'échelle de la fibre ou de la matrice (voir Sections 1.5.1.2 et 1.5.1.3) [90, 188].

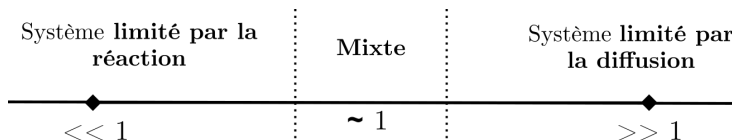


FIGURE 1.34 – Illustration simplifiée du critère de compétition réaction-diffusion θ .

1.3.5.4 Études expérimentales de l'influence des conditions physico-chimiques sur la compétition réaction-diffusion

Dans cette section est abordée l'influence des conditions physico-chimiques de la réaction d'oxydation sur le déplacement de la limite de régime entre RLR et RLD.

Comme l'illustre la Fig. 1.32, le premier paramètre physique influant la compétition réaction-diffusion est la température. Une augmentation de cette dernière favorisera l'entrée dans un régime RLD, à cause de la dépendance croissante sous forme exponentielle de la réactivité chimique du carbone avec la température, plus rapide que l'augmentation de la capacité du gaz à diffuser.

Les travaux de Gulbransen *et al.* [70] ainsi que ceux de Thrower et Marx [178] ont montré l'augmentation logique de la perte de masse avec l'augmentation de la pression partielle (*i.e.* concentration) en espèces oxydantes, sur différents types de graphites à 893°C et 1473°C, sous O₂ et air, CO₂ et H₂O respectivement. Ces résultats soulignent le déplacement de la limite de compétition vers des températures plus élevées avec l'augmentation de la quantité d'espèces oxydantes dans l'atmosphère de réaction. En effet, la capacité de diffusion des gaz est proportionnelle à la différence de concentration entre le volume libre et la surface du matériau, divisée par l'épaisseur de la couche de diffusion [66].

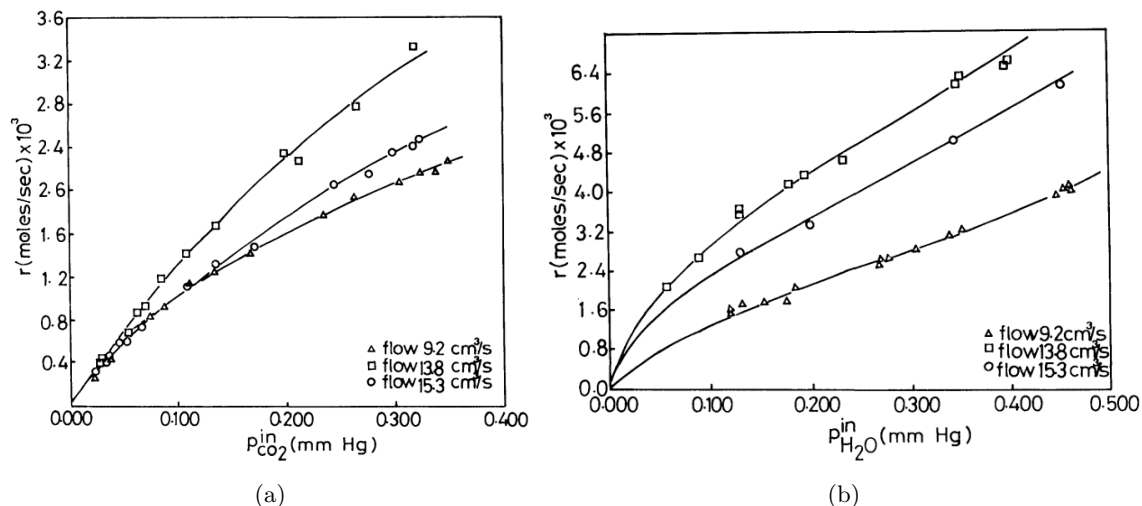


FIGURE 1.35 – Résultats d'oxydation de matériaux graphitiques à 893°C pour différentes pressions partielles de gaz oxydants et différents débits d'entrée sous (a) CO_2 et (b) H_2O . [178]

Ces mêmes résultats, ainsi que ceux de Chang *et al.* [31], ont mis en avant le déplacement de la limite de compétition vers de plus hautes températures avec l'augmentation du débit d'entrée de l'atmosphère oxydante. La Fig. 1.35 issue des travaux de Thrower et Marx [70, 178] illustre ce phénomène. Lorsque le débit d'entrée augmente, l'épaisseur de la couche de diffusion diminue, permettant un apport de masse plus important à la surface réactive [66]. Cependant, une diminution de la perte de masse peut être observée sur les graphes de la Fig. 1.35 au passage de débits de 13,8 à 15,3 cm³.s⁻¹. Goto *et al.* [66] expliquent ce phénomène par l'apparition de rugosités à la surface du matériau, venant modifier les transferts de masse et de chaleur.

1.4 Approches expérimentales du comportement des C/C et de leurs constituants

Du fait des besoins de dimensionnement des pièces de col en C/C exprimés précédemment en Section 1.2.3, la volonté de caractériser leur comportement à l'ablation et à l'oxydation, mais aussi celui de leurs constituants, est grandissante. L'environnement le plus propice à une étude représentative est bien évidemment l'environnement d'un col de tuyère lui-même.

Cependant, ce type de caractérisation en tir réel ou sur banc d'essai, décrit par la suite en Section 1.4.1.1, est onéreux et demande une grande technicité. Il est ainsi nécessaire de disposer de techniques expérimentales de laboratoire permettant d'en reproduire au mieux les conditions physico-chimiques, voire même de les découpler pour en comprendre toute leur complexité. Ces moyens peuvent se distinguer en deux catégories : (1) ceux qualifiés de « *conditions extrêmes* » qui permettent de reproduire le phénomène d'ablation dans toute sa complexité et qui sont décrits en Section 1.4.1 ; (2) ceux dits en « *conditions cinétiques* », décrits en Section 1.4.2, dont l'objectif est d'isoler le phénomène d'oxydation des effets mécaniques et convectifs afin d'en étudier la cinétique.

1.4.1 Environnements extrêmes et proches col de tuyère

Dans cette section sont décrits les moyens d'essais réels ou expérimentaux permettant de se rapprocher au mieux des conditions réelles d'un col de tuyère, telles qu'exposées en Section 1.2.2.

1.4.1.1 Moteurs à propergol solide réduits

L'utilisation d'un MPS (réel ou réduit) pour caractériser le comportement à l'ablation a été reportée de nombreuses fois dans la littérature [15, 35, 115, 118, 191]. Le Tableau 1.8 résume les conditions physico-chimiques de la chambre de combustion de ces études, ainsi que les vitesses de recul accusées par la surface des matériaux testés. Les compositions chimiques des gaz de combustion sont similaires à celles de référence exposées en Section 1.2.2, et la présence de particules d' Al_2O_3 est reportée.

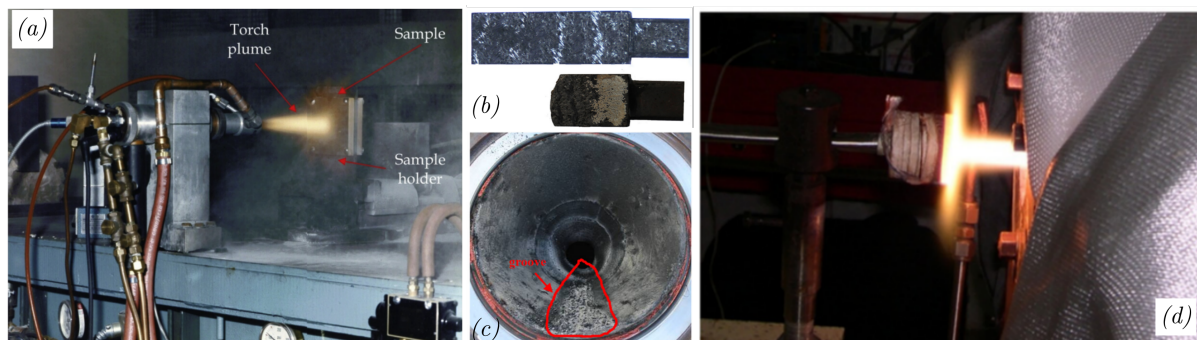


FIGURE 1.36 – Illustrations d’essais expérimentaux en conditions extrêmes. (a) Moteur à propergol solide réduit. [158] (b) Avant/après essai d’un échantillon de composite C/C dans la plume d’un MPS. [118] (c) Col de tuyère en C/C de MPS réduit après test. [191] (d) Torche plasma N_2/O_2 . [88]

Pour ce type d’essai, deux configurations sont possibles : (1) le matériau d’étude est le matériau constituant la pièce de col de la tuyère du MPS utilisé, comme reporté dans les travaux de Borie *et al.* [15], Li *et al.* [115] et Wang *et al.* [191]; (2) le matériau à tester est usiné en forme de pointe (Fig. 1.36b) et est placé dans l’écoulement des gaz de combustion en sortie de la tuyère, appelé « plume », tel que reporté dans les travaux de Chen *et al.* [35] et Liu *et al.* [118].

Moyen	Matériau	T° K	Pression	Écoulement	Recul $mm.s^{-1}$	Réf.
			MPa	$m.s^{-1}$		
			Flux $MW.m^{-2}$			
MPS	C/PyC 2,5D	3400	5,0	-	0,18-0,46	[15]
	C/PyC 2,5D	3327	7,0	-	0,4841	[35]
	ex-PAN/PyC	3380	12-15	1049	0,123	[115]
	ex-PAN/PyC	3340	7-8	1044	0,045	[115]
	C/PyC 2,5D	3473	7,5	1100-1600	4,15	[118]
	ex-PAN/brai	3500	10	-	0,1-0,5	[191]
Torche plasma	ex-PAN/Ph	3000	-	-	0,11	[36]
	ex-PAN/PyC	3000	-	-	0,09	[36]
	ex-PAN/brai 4D	> 2473	10	-	0,06	[88]
	ex-PAN/brai 3D	2800	2,35	-	0,006	[113]
	ex-PAN/brai 4D	6200	4,6	-	0,005-0,078	[171]
	Calcarb	1500	0,3	-	0,002	[188]
Torche oxyacéty- lénique	C/C 4D	≈ 3000	3,9	-	0,020	[56]
	C/PyC 2,5D	≈ 3000	3,9	-	0,018	[56]
	ex-PAN/PIP 3D	≈ 3273	-	-	0,035	[119]

TABLEAU 1.8 – Conditions thermophysiques et vitesses de recul dans des moyens d’essais en conditions extrêmes et proches col de tuyère. [15, 35, 36, 56, 88, 113, 115, 118, 119, 171, 188, 191]

Les vitesses de recul semblent être assez variables selon le matériaux et le moteur utilisé (Tableau 1.8). Cependant, les différents auteurs sont unanimes quant à l’influence de l’érosion mécanique par les particules d’ Al_2O_3 sur l’épaisseur érodée finale.

1.4.1.2 Torches plasma

Cependant, reproduire un tir avec un MPS (réel ou réduit) est onéreux et requiert un certain savoir-faire. Pour se rapprocher au mieux des conditions thermomécaniques et chimiques à moindre coût, des

moyens hauts flux, tels que les *torches plasma*, sont utilisés.

Dans ces torches, la création d'un arc électrique entre une anode et une cathode dans un gaz, ou mélange de gaz, entraîne l'ionisation de ce dernier sous forme d'un plasma. Dans le cas de tests de comportement de matériaux, le plasma est ensuite détendu dans une chambre appelée « mixing chamber », suivie d'une tuyère afin de les accélérer [43, 186]. L'échantillon est alors placé en sortie de tuyère. Une illustration simplifiée de ce moyen d'essai dans le cas d'un mélange N_2/O_2 est donnée en Fig. 1.37. La nature du gaz peut varier pour représenter au mieux l'application. L'usage d'une torche plasma sous air est mentionné dans les travaux de Levet *et al.* [113] et de Shi *et al.* [171], sous oxygène et azote dans les travaux de Kumar *et al.* [88], sous azote seul pour ceux de Vignoles *et al.* [188] pour des applications de rentrée atmosphérique et sous argon et hydrogène pour ceux de Cho *et al.* [36] pour une application col de tuyère.

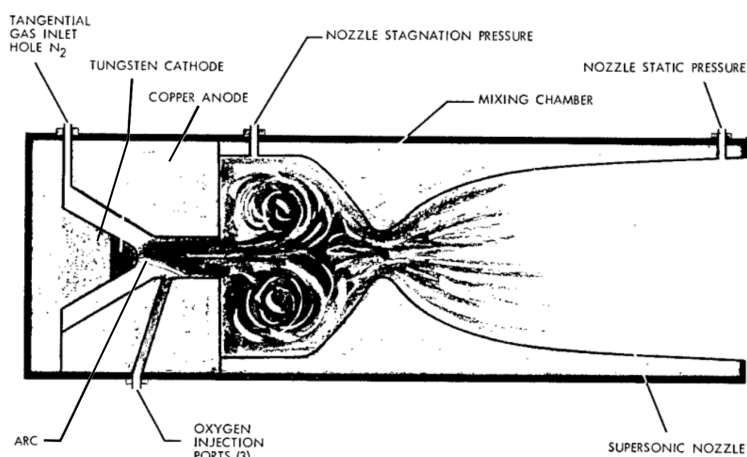


FIGURE 1.37 – Schéma simplifié d'une torche plasma en configuration adaptée pour l'étude de comportement de matériaux. [43]

L'échauffement de l'échantillon se fait majoritairement par effets convectifs avec des flux thermiques de plusieurs dizaines de mégawatts par mètre carré et des températures en moyenne autour de 3000K à la surface, à cause des fortes vitesses de gaz engendrées (Tableau 1.8). Des forces de cisaillement peuvent apparaître, permettant de se rapprocher encore plus près des conditions d'un col de tuyère, bien qu'en général ce moyen soit surtout utilisé pour simuler les conditions de la rentrée atmosphérique terrestre ou martienne [43].

1.4.1.3 Torchés oxyacétyléniques

Les torchés oxyacétyléniques constituent également un moyen de reproduction de certaines conditions aérodynamiques et chimiques de l'ablation avec l'utilisation d'une flamme d'oxygène et d'acétylène (Fig. 1.38) [158].

Contrairement à la torche plasma, les espèces oxydantes et corrosives sont sous forme moléculaire. Mais ce qui différencie principalement la torche oxyacétylénique de la torche plasma, ce sont tout d'abord : son plus faible coût d'utilisation, sa disponibilité et sa simplicité d'utilisation. En termes de conditions thermiques, les torchés oxyacétyléniques permettent d'atteindre au maximum des températures d'environ 3300K, des flux thermiques de 8 MW.m^{-2} et des vitesses d'une centaine de mètres par seconde, contre plus de 5000K, 500 m.s^{-1} et 70 MW.m^{-2} au maximum pour une torche plasma [43, 158]. Un exemple d'étude sous torche oxyacétylénique est donné dans le Tableau 1.8.

Que l'étude de comportement se déroule au moyen d'un MPS réduit, d'une torche plasma ou oxyacétylénique, l'essai est en général très instrumenté au moyen de thermocouples, caméras thermiques, pyromètres, fluxmètres, caméras ultra-rapides, lasers, etc., comme illustré par la Fig. 1.38. L'objectif est de collecter des données de comportement (température, transfert de chaleur, épaisseur de recul, etc.), mais également d'exploiter les essais afin d'aboutir à une simulation numérique représentative.

Par ailleurs, il reste à noter l'utilisation de moyens un peu moins courants, tels qu'une tuyère miniature

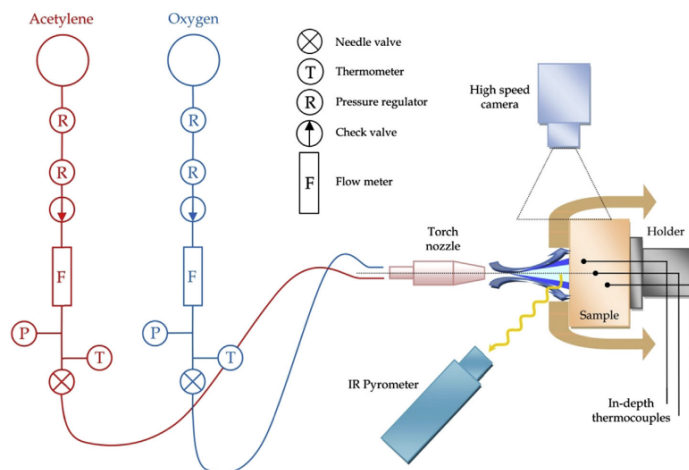


FIGURE 1.38 – Schéma simplifié d'une installation de test de comportement par torche oxyacétylénique. [158]

et artisanale dans les travaux de Wang *et al.* [191], reproduisant un écoulement supersonique autour d'un échantillon chauffé par un laser.

1.4.2 Études en conditions cinétiques

Afin de décrire le comportement à l'oxydation seul des composites C/C et de leurs constituants de manière décorrélée des effets mécaniques et convectifs, et du phénomène d'ablation en général, il existe des moyens d'essais dits « en conditions cinétiques ».

À la différence des moyens « en conditions extrêmes », l'équipement expérimental est bien souvent constitué d'une enceinte semi-fermée avec une circulation de gaz continue à débit et concentration d'entrée fixés, où l'échantillon est maintenu homogène en température autant que possible. L'atmosphère est ainsi contrôlée en pression, concentration, débit et température. En termes de valeurs, les débits et les températures restent modérés, voire faibles, pour limiter les effets de diffusion et l'apparition de rugosités, d'érosion mécanique et d'effets convectifs. Deux types de moyen peuvent être distingués : (1) avec mesure de la masse en continue, souvent dans une enceinte verticale comme les appareils d'Analyses Thermogravimétriques (ATG), ou parfois horizontale telles que les thermobalances ; (2) avec une mesure ponctuelle de la masse, souvent dans une enceinte horizontale comme les fours tubulaires et demi-cylindriques. La maîtrise des conditions d'oxydation invite alors à déterminer des constantes cinétiques intrinsèques et à suivre l'évolution topologique du matériau, à la différence des essais présentés à la section précédente où le régime de réaction est fortement limité par la diffusion et les vitesses restent effectives à la surface exposée.

1.4.2.1 Analyse thermogravimétrique et thermobalance

L'Analyse Thermogravimétrique ou ATG constitue le moyen le plus répandu pour déterminer le comportement en température et/ou à l'oxydation de différents types de matériaux.

Ce moyen est constitué d'une enceinte (verticale ou horizontale), entourée d'un resistor permettant une chauffe homogène de l'échantillon. La circulation des gaz peut se faire dans le sens de la gravité, ou à l'opposé, selon le modèle de l'appareil. Grâce à un creuset ou à un crochet, l'échantillon est suspendu au centre de l'enceinte et est relié à une balance de précision. La variation de masse de l'échantillon, négative dans le cas d'une réaction d'oxydation de type active, est ainsi relevée au cours du temps. Davantage de détails sur le fonctionnement de l'ATG sont donnés en Section 2.1.5.

Les températures d'étude maximales en ATG restent généralement faibles. Par exemple, pour le système SETARAM Setsys 1600 utilisé dans ces travaux et décrit en Section 2.1.5, la température maximale de l'enceinte verticale est de 1400°C. En fonction des données recherchées, l'expérience peut se faire soit en palier de température, soit en rampe. Les débits d'entrée en gaz oxydants sont variables entre

les études, de quelques dizaines de $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ à plusieurs centaines ($33,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans les travaux de Bertran *et al.* [13, 14] par exemple, $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans ceux de Drawin *et al.* [48]). Les possibilités de natures de gaz et de pressions partielles sont aussi nombreuses : O_2 pur [70, 107], air sec [28, 31, 40, 44, 48, 54, 70, 71, 72, 76, 81, 82, 130, 151, 170, 200, 202], air humide [13, 14], atmosphère humide [154], N_2 pur [36].

Bien que ce type de moyen permette un contrôle des conditions physico-chimiques, ceci n'assure pas forcément que le système se trouve toujours en limitation par la cinétique de réaction et que les données cinétiques déterminées sont intrinsèques. En effet, des limitations par la diffusion ont été reportées en surface et en volume du creuset de l'échantillon dans les travaux de Bertran *et al.* [13, 14] et dans ceux de Zancanaro *et al.* [200]. Quelques exemples d'essais en ATG sont résumés dans le Tableau 1.9.

La thermobalance, illustrée en Fig. 1.39a, est l'ancêtre historique de l'ATG. L'échantillon est placé sur une microbalance de précision située au centre de l'enceinte tubulaire. Le relevé de la mesure se fait au cours du temps. Ce type de moyen a été employé dans les travaux de McKee [130], de Dacic *et al.* [40] et plus récemment de Luo *et al.* [123]. Les débits d'entrée en espèces oxydantes rencontrés sont plus élevés qu'en ATG : de 200 à $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des températures jusqu'à 1200°C .

1.4.2.2 Four tubulaire et four demi-cylindrique

À l'inverse des ATG, les fours tubulaires et demi-cylindriques sont constitués d'une enceinte cylindrique ou semi-cylindrique horizontale. La position de l'échantillon, l'écoulement du gaz autour de l'échantillon ainsi que le relevé de masse peuvent varier d'un moyen à l'autre.

Ils constituent également un moyen d'oxydation en conditions cinétiques. Le fait que le relevé de masse se déroule de manière ponctuelle, et non en continu, dans les fours demi-cylindriques constitue une différence majeure par rapport aux moyens présentés précédemment. Un tel moyen a été utilisé dans les travaux de Lachaud *et al.* [93] pour suivre l'oxydation de C/C, ainsi que des fibres constitutives et des portions de matrices ex-brai et ex-résines à 898K sous air sec pour des vitesses d'environ $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Des effets de limitation par la diffusion en surface et en volume des échantillons sont également reportés dans ces travaux.

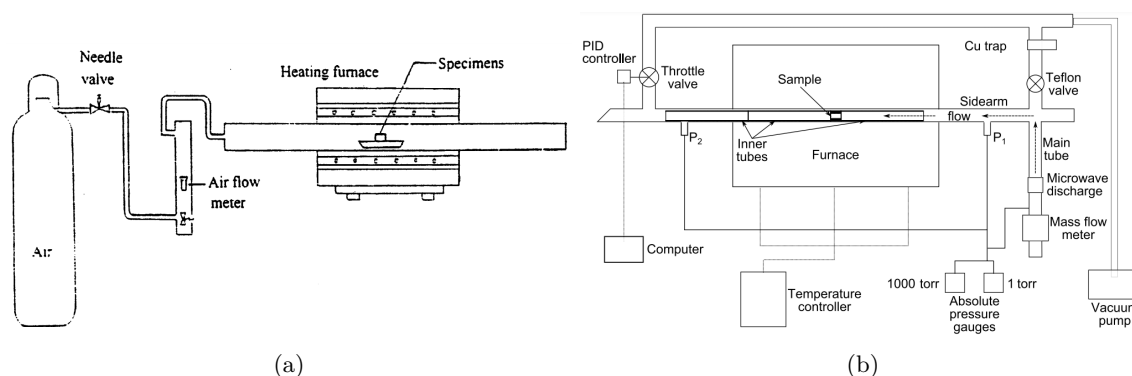


FIGURE 1.39 – Exemples de fours d'oxydation cylindriques. (a) Thermobalance. [123] (b) Tube d'oxydation. [149]

Des fours cylindriques plus sophistiqués et adaptés à l'application finale ont été développés ces dernières années, tels que le « tube d'oxydation » présenté en Fig. 1.39b issu des travaux de Panerai *et al.* [147, 149]. L'objectif de ce moyen est de déterminer le comportement de feutres de carbone traversés par un gaz oxydant à température constante. Des températures entre 700K à 1500K peuvent être atteintes et des atmosphères oxydantes telles que l'air sec, le dioxygène, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone sont envisageables. Ces travaux mentionnent également des limitations par la diffusion en surface et en volume des feutres.

Par ailleurs, d'autres types de fours tubulaires originaux, tels que celui employé dans les travaux de Yuanjian *et al.* [198] permettent l'oxydation en continu d'une bobine de fil ex-PAN sous air avec un débit de $1200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

1.4.2.3 Identification de constantes cinétiques

Le Tableau 1.9 regroupe des données cinétiques provenant des travaux cités dans les Sections 1.4.2.1 et 1.4.2.2 précédentes. Cette liste est non exhaustive, puisqu'elle considère les résultats les plus pertinents pour la suite des travaux de thèse. Par exemple les résultats des travaux de Guo *et al.* [71, 72], Shemet *et al.* [170], Mochizuki *et al.* [133] ne sont pas exposés explicitement.

L'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et la réactivité hétérogène sont définis dans l'Éq. 1.6 et l'ordre de réaction a , associé à l'espèce oxydante, est défini par les Éqs. 1.8a et 1.8b. Le régime de réaction est précisé afin d'évaluer l'aspect intrinsèque ou apparent du paramètre cinétique. Les réactivités hétérogènes déterminées par les travaux de Lachaud *et al.* [93] sont assurées d'être intrinsèques pour les phases considérées puisqu'elles ont été déterminées via des modèles analytiques permettant de décorréler les effets de diffusion des aspects réactionnels (voir Section 1.5.1).

En général, une composition air sec signifie un mélange d'O₂ et d'un gaz neutre (souvent N₂) en proportion 20%/80% en termes de pression partielle. Les compositions « O₂/H₂O/N₂ » et « H₂O/Ar » sont associées aux atmosphères air humide et vapeur d'eau respectivement.

Quelques constatations peuvent être réalisées sur les valeurs du Tableau 1.9, à la lumière des sections précédentes :

- les travaux de Cairo *et al.* [28] mettent en avant la diminution de l'énergie d'activation au passage d'un régime RLR à RLD ;
- des fibres ex-PAN ayant subi des traitements thermiques différents, issues des travaux de Lachaud *et al.* [93], présentent une capacité de résistance à l'oxydation croissante avec la température de traitement thermique. Ces résultats, détaillés en Section 1.1.6, sont en accord avec les changements de texture et de structure au cours de la graphitisation.

Atmosphère	Température K	Matériaux Phase	Moyen d'essai	Régime	E_a $k.J.mol^{-1}$	A $kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-a}$	a	k $m.s^{-1}$	Référence
O ₂	823-1173	F ex-PAN T300 1600°C	ATG	R	160-200	$8,9 \times 10^{-2}$	1*	-	[107]
	623-773	M ex-résine	ATG	R	122	$2,77 \times 10^{-1}$	0,89	-	[13]
	723-873	F ex-PAN HTA 3K	ATG	R	142	$5,3 \times 10^{-3}$	0,69	-	[14]
	723-1023	C/C ex-résine	ATG	R	146,4-181,2	-	0,5	-	[31]
	793-863	C/C 2D	ATG	R	160,92	-	-	-	[28]
	863-963	C/C 2D	ATG	D	82,31	-	-	-	[28]
	733-813	F ex-PAN T300	ATG	R	120,2	-	-	-	[28]
Air sec	683-733	M ex-résine	ATG	R	144,3	-	-	-	[28]
	713-798	M PyC ex-CVD	Thermobalance	D	184	-	-	-	[40]
	713-798	F ex-PAN	Thermobalance	D	181	-	-	-	[40]
	1150-1300	F ex-PAN	ATG	R	-	-	-	2,9	[48]
	1150-1300	M ex-brai	ATG	R	-	-	-	168,4	[48]
	873-1073	C/C ex-CVD LR	ATG	R	205	-	-	-	[52]
	773-973	PyC ex-CVI	Électro-balance	D	130	-	-	-	[54]
	893	F ex-PAN T300	Semi-cylindrique	R	-	-	-	$1,1 \times 10^{-4}$	[93]
	893	F ex-PAN T300 1400°C	Semi-cylindrique	R	-	-	-	$1,8 \times 10^{-5}$	[93]
	893	F ex-PAN T300 2300°C	Semi-cylindrique	R	-	-	-	$3,0 \times 10^{-6}$	[93]
	873-973	C/C ex-CVD	Thermobalance	R	121	$1,6 \times 10^{-2}$	1*	-	[123]
	973-1073	C/C ex-CVD	Thermobalance	R-D	80	-	-	-	[123]
	773-873	C/C 2D ex-brai	Thermobalance	R	146,4-188,2	-	-	-	[130]
	673-923	F ex-PAN	ATG	R	167,5	-	-	-	[202]
CO ₂	973-1373	poudres carbone isotrope	Thermobalance	R	386,3	407,2	1*	-	[127]
O ₂ /H ₂ O/N ₂	623-773	M ex-résine	ATG	R	102	$1,28 \times 10^{-3}$	0,84/0,31	-	[13]
20/10/70	723-873	F ex-PAN HTA 3K	ATG	R	132	$4,0 \times 10^{-4}$	0,67/0,23	-	[14]
H ₂ O/Ar	873-1673	C/C 4D	ATG	R	193	1,40	$\times 10^1$ 0,59	-	[154]
15/85	873-1673	F ex-PAN T300	ATG	R	234	$7,20 \times 10^2$	0,59	-	[154]
	873-1673	M ex-brai	ATG	R	157	$8,59 \times 10^{-2}$	0,59	-	[154]

TABLEAU 1.9 – Synthèse de constantes de réaction pour des composites C/C et leurs constituants identifiées dans des moyens d'essais en conditions cinétiques. [F = fibres ; M = matrice ; R = contrôlé par la réaction ; D = contrôlé par la diffusion ; * = supposé.]

1.4.2.4 Évolutions de la morphologie et de la topologie au cours de l'oxydation

De nombreuses études concernant l'oxydation de composites C/C ont fait état d'un changement singulier de la morphologie de surface : les fibres ont tendance à être dénudées de la matrice et à adopter une forme d'aiguille à leur extrémité [36, 56, 77, 90]. Ce type de morphologie semble être favorisé par la présence d'un régime d'oxydation limité par le transport de masse, et apparaît indifféremment du type de moyen d'oxydation, que ce soit en condition extrême ou cinétique.

L'étude de l'évolution de la topologie après oxydation (*i.e.* changements dans le volume du matériau), sera facilitée dans des moyens en conditions cinétiques où la réaction en volume des échantillons est favorisée, contrairement aux moyens d'essais en conditions extrêmes où l'oxydation et les évolutions morphologiques sont susceptibles de se dérouler principalement en extrême surface.

Les travaux de Ehrburger *et al.* [54] et Lahaye *et al.* [103] ont déjà été cités en Section 1.3.2.2 concernant le suivi des surface ASA et TSA en fonction du taux d'oxydation de composites C/C et de leurs constituants. Mais le travail initiateur de ces travaux est celui de Chang *et al.* [31] en 1979 portant sur la mesure par méthode BET de la surface développée par des composites C/C broyés après oxydation en condition air sec à différents taux d'oxydation. Il a été montré que la surface développée de matériaux composites, mesurée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, augmente dans les premiers 10% de taux d'oxydation. En 2021, l'étude expérimentale portée par Astapov *et al.* [7] confirme cette observation, en apportant de nouvelles observations pour des taux d'oxydation plus élevés. Une description détaillée de ces travaux est donnée en Section 1.5.3.4.

Au début des années 2000, Jiqiao *et al.* [81, 82] ont cherché à relier l'évolution de la porosité et des diamètres de pore, avec la surface interne développée de composites C/C et de leurs fibres au cours du processus d'oxydation. Ces travaux ont permis de mettre en avant que le comportement à l'oxydation serait davantage sensible à la surface exposée initialement qu'aux tailles de pore et à leurs ouvertures.

Il est important de noter que les différents travaux cités dans cette section portent sur des composites C/C à faibles taux de porosité initiale ($\approx 10\text{-}20\%$ en moyenne). Ceci permet de comprendre l'évolution topologique au cours de l'oxydation. Cependant, ils n'apportent pas d'informations quant au comportement à l'oxydation de C/C présentant des taux de porosité initiale supérieurs, considérés comme poreux.

1.4.3 Identification des échelles de rugosités et de réactivités de surface

1.4.3.1 Échelles d'observation d'un composite C/C

Les composants individuels constituant un composite C/C, que sont les *fibres* et la *matrice*, ont été décrits séparément dans la Section 1.1 de ce Chapitre 1. Cependant, la combinaison de ces différents éléments, de la fibre au fil jusqu'à la densification, en passant par l'organisation en plis superposés et aiguilletés, font que les C/C présentent des caractéristiques et des propriétés spécifiques à différentes échelles. Ils sont alors dits *multi-échelles*.

Dans le cas de C/C 3D-aiguilletés, leur définition s'appuie sur les échelles explicitées dans les travaux de thèse de Coindreau [37]. Cette classification est définie comme suit en s'appuyant sur l'illustration de la Fig. 1.40 :

(1) *échelle microscopique* : ou micrométrique, correspond individuellement à la fibre de diamètre entre 5 et 10 μm , à la matrice, à l'inter-phase, et à la porosité microscopique (*i.e.* *intra-fil*) ;

(2) *échelle mésoscopique* : correspond au fil densifié, qui est un assemblage d'une centaine de fibres entourées de matrice, avec des porosités mésoscopiques (*i.e.* *inter-fils*) ;

(3) *échelle macroscopique* : correspondant au motif répétitif du composite, c'est-à-dire à l'assemblage des fils en plis de taille millimétrique et à l'aiguilletage, ainsi que la porosité *inter-plis*. L'échelle centimétrique correspondrait ainsi à celle de la pièce composite dans son ensemble.

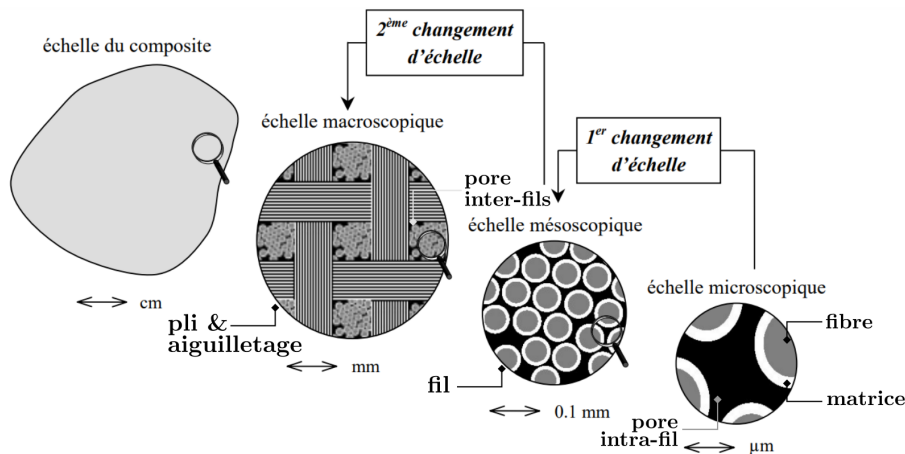


FIGURE 1.40 – Différentes échelles d’hétérogénéités d’un composite à renfort fibreux. [37]

1.4.3.2 Définition des propriétés effectives

Chaque échelle d’observation correspond à un niveau d’hétérogénéité, dont les propriétés physico-chimiques lui sont propres. La Fig. 1.41 illustre le changement d’échelle de caractéristiques avec le *matériau homogénéisé* à l’échelle $n+1$ constituée des éléments hétérogènes de l’échelle n , et les *propriétés effectives* physico-chimiques du matériau homogénéisé, en opposition avec les *propriétés hétérogènes* des constituants. Bien souvent, les propriétés effectives du matériau homogénéisé ne résultent pas d’une simple addition ou moyenne des propriétés des constituants, mais d’interactions complexes.

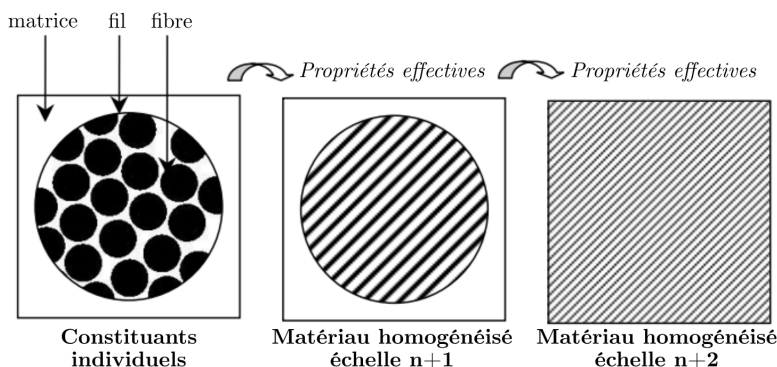


FIGURE 1.41 – Illustration de la définition de propriétés effectives d’un matériau hétérogène tel qu’un composite à renfort fibreux. [37]

Les travaux de thèse de Coindreau [37] se sont intéressés de près aux propriétés de transport de masse. En ce qui concerne l’identification des hétérogénéités de comportement à l’oxydation des différentes échelles d’un C/C, les travaux de Lahaye *et al.* [103] ont notamment montré expérimentalement les propriétés non additives et non moyennées des constituants à l’échelle homogénéisée (Section 1.3.2.2). Les travaux de Lachaud *et al.* [98], Levet *et al.* [113], Cho *et al.* [36], Duffa *et al.* [50], ainsi que l’ensemble des données de vitesses d’oxydation de composites et des constituants individuels détaillées dans les Sections 1.4.1 et 1.4.2 précédentes en sont également des exemples.

1.4.3.3 Rugosités de surface

Ces différences de réactivité entre constituants d’un matériau C/C, détaillées en Section 1.4.2, entraînent des différences de comportement à l’oxydation. Les différences de morphologies observées après essai, que ce soit en conditions extrêmes ou cinétiques, sont appelées *rugosités de surface*. Ces rugosités suivent généralement les échelles de proportion définies pour les échelles d’observation d’un C/C.

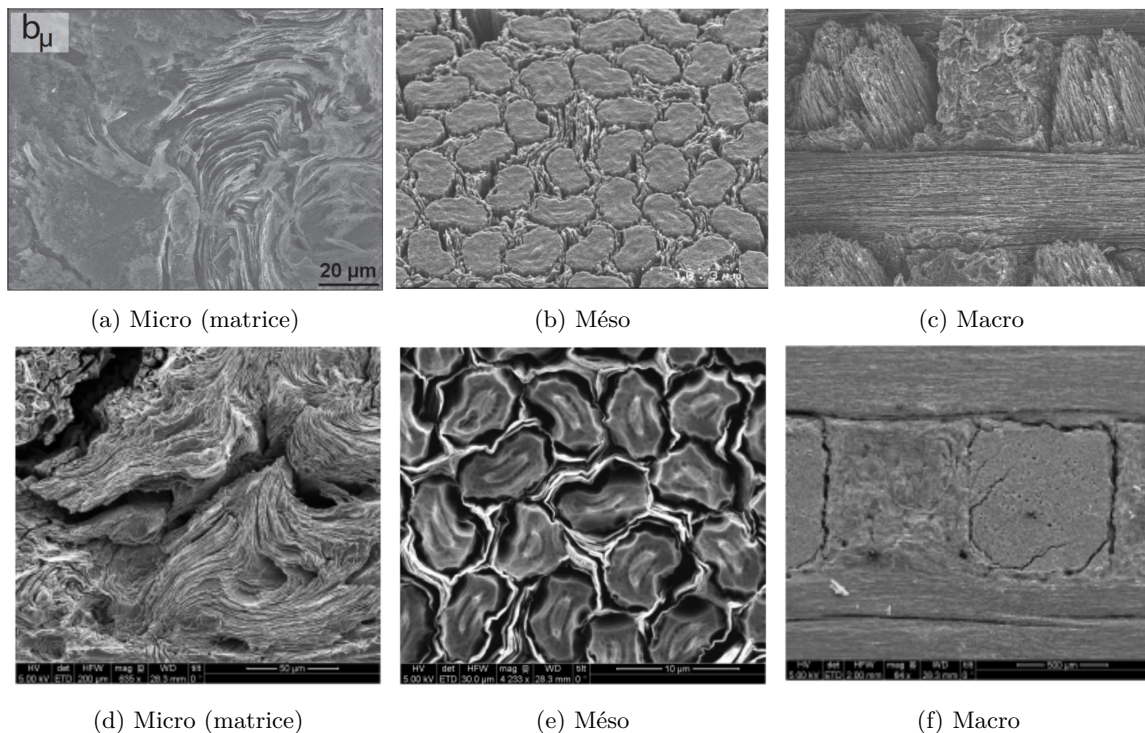


FIGURE 1.42 – Micrographies illustrant les échelles de rugosités d’un matériau C/C. (a, b, c) C/C 3D dans un four d’oxydation demi-cylindrique. [90]; (d, e, f) C/C 3D sous torche plasma. [113]

En effet, dans les travaux de Lachaud *et al.* [90] une échelle de rugosités est donnée et elle se retrouve en adéquation avec les échelles d’hétérogénéité de la Section 1.4.3.1. La Fig. 1.42 rassemble les micrographies de surface de C/C après ablation à différentes échelles et illustre la notion de rugosités multi-échelles. Les différences de réactivité entre constituants sont notables et une réactivité globale pour la surface hétérogène peut être définie, appelée « *réactivité effective* ».

1.4.3.4 Réactivité effective pour un matériau hétérogène

Dans le cas d’un matériau présentant une surface hétérogène (poreux et/ou composé de phases solides de différentes natures aux réactivités chimiques distinctes), sa réactivité effective en rapport avec son comportement à l’oxydation est notée k_{eff} . Il s’en suit la définition d’une *vitesse effective* de réaction par l’Éq. 1.10 suivante, où a devient un ordre apparent de réaction associé à la surface hétérogène et à l’espèce oxydante considérée :

$$j_{\text{eff}} = k_{\text{eff}} P_{\text{ox}}^a \quad (1.10)$$

La particularité de k_{eff} est qu’elle n’est pas seulement fonction de la température, mais aussi est une fonction complexe des spécificités de topologie du matériau et de ses propriétés de transport de gaz, et une fonction de la présence de plusieurs phases. Afin de comprendre cette complexité, il est nécessaire de recourir à l’analyse multi-échelle des constituants et d’en modéliser le comportement aux échelles inférieures. Ceci est développé dans la Section 1.5 suivante.

1.5 Modélisations multi-échelles des transferts de masse et réactions d'oxydation

Afin de compléter la compréhension d'un comportement décrit expérimentalement, et d'identifier les divers phénomènes mis en jeu, le passage par la simulation numérique et/ou la modélisation analytique peut s'avérer nécessaire. L'accent a été mis jusqu'ici sur l'importance de la compétition entre transfert de masse et réaction hétérogène, dans la compréhension du comportement à l'oxydation de matériaux carbonés poreux (Section 1.5.1.2) et de composites C/C considérés comme non poreux, dits « pleins » (Section 1.5.1.3).

1.5.1 Représentations analytiques en régime stationnaire

La modélisation d'un comportement sous forme analytique a pour avantage de décrire les phénomènes physico-chimiques via des équations explicites. Ceci permet alors d'évaluer la sensibilité aux paramètres, mais également d'anticiper un comportement. Dans le cas particulier de la réaction d'oxydation d'un matériau carboné poreux ou non, cette approche permet d'une part d'évaluer le niveau de compétition réaction-diffusion, mais également d'identifier des valeurs de réactivité intrinsèque pour les constituants individuels du matériau.

Historiquement, les premiers modèles analytiques d'étude de comportement de composites C/C denses et ablateurs fibreux remontent aux travaux de Lachaud *et al.* [89, 90, 92, 93] en régime stationnaire d'oxydation hétérogène simple. Ils ont été complétés par la suite en régime transitoire, dans des cas de recombinaisons en phase homogène ou encore pour des composites à résine phénolique avec « effet cheminée » [91, 94, 185, 188]. D'autre part, les résultats de ces travaux ont été largement repris par la suite pour encadrer le domaine de compétition réaction-diffusion et/ou pour déterminer des constantes de réactivité.

1.5.1.1 Stratégie de base

La stratégie initiale de ces modélisations analytiques repose sur quelques considérations et hypothèses simples :

(1) la capacité à pouvoir décrire les phénomènes en présence : le transfert de masse correspondant à la première loi de Fick, donnée par l'Éq. 1.11, et la réaction hétérogène d'oxydation, décrite par l'Éq. 1.12, qui est considérée d'ordre 1 [90, 92, 93, 183]. Les Éqs. 1.11 et 1.12 sont valables que ce soit pour un solide monophasé poreux ou un C/C non poreux. C est la concentration du gaz oxydant et k_{het} est la réactivité intrinsèque du constituant en question impliqué dans la réaction hétérogène d'oxydation ;

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla C) = -k_{het} C \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -k_{het} S C M_C \quad (1.12)$$

(2) la capacité à décrire géométriquement la surface concernée par l'oxydation, notée S dans l'Éq. 1.12, et son évolution au cours de l'oxydation [90, 92, 93, 183] ;

(3) la connaissance de l'évolution de la concentration en surface et en volume du milieu oxydé, soit en faisant une hypothèse, soit en la déterminant numériquement (Section 1.5.2) [93, 183, 188] ;

(4) être en régime stationnaire d'oxydation, dans le cas d'une modélisation simplifiée. Il a été montré dans les travaux de Lachaud *et al.* [90] dans le cas d'un C/C 3D que cette situation se caractérisait par une morphologie en « aiguille » des fibres après essai.

Les Sections 1.5.1.2 et 1.5.1.3 suivantes abordent les cas des ablateurs fibreux carbonés et les composites C/C non poreux séparément. Les différences d'architecture et de phénomènes physico-chimiques engendrés nécessitent de traiter leur modélisation individuellement.

1.5.1.2 Cas des ablateurs fibreux

Communément appelé « feutre de carbone », un ablateur carboné fibreux est un matériau constitué d'un enchevêtrement de fibres de carbone, comme illustré en Fig. 1.43a. Du fait de sa forte porosité résiduelle de l'ordre de 70-80%, ce type de matériau est en général utilisé comme protection thermique de véhicule de rentrée atmosphérique [149, 188]. En considérant le volume poreux comme une phase à part entière, ce sont des matériaux bi-phasés : *fibres + pores*.

Historiquement, le modèle analytique associé au comportement à l'oxydation d'un matériau en fibres de carbone a été développé par Lachaud *et al.* [90] pour décrire le comportement en oxydation d'un paquet de fibres de carbone alignées verticalement, placées dans un creuset. Le schéma de la Fig. 1.43b illustre cette géométrie, et dans ce cas, le modèle de surface utilisé pour décrire l'évolution du matériau au cours de l'oxydation est celui de cylindres parallèles non recouvrant $\sigma_v = \frac{2(1-\varepsilon)}{r_f}$ ou $\frac{2}{r_f}\sqrt{(1-\varepsilon_0)(1-\varepsilon)}$, ε étant le taux de porosité du volume fibreux, ε_0 son taux initial de porosité et r_f le rayon moyen des fibres [93, 183, 188]. Cette description est conservée même dans le cas d'un ablateur fibreux d'organisation interne aléatoire.

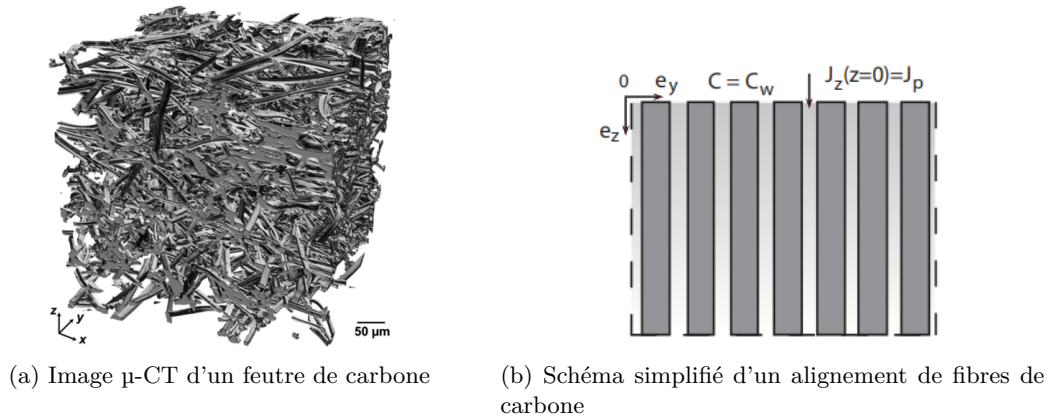


FIGURE 1.43 – Illustration d'un ablateur fibreux. (a) Portion de feutre carbone par tomographie à rayons X. [58] (b) Schéma de l'alignement vertical de fibres de carbone dans un creuset. [93]

Les travaux de Vignoles [183] ont précisé ce modèle analytique et l'ont scindé en deux échelles : **mésoscopique** décrivant le comportement du volume fibreux, et **microscopique** décrivant le comportement autour de la fibre. Les hypothèses de départ dans chacun des cas sont légèrement différentes et conduisent à la définition de paramètres spécifiques :

(1) échelle mésoscopique du paquet de fibres : la proportion de matériau de surface σ_v , pour S dans l'Éq. 1.12, soumis à l'oxydation, est évaluée sur une longueur L [93, 183]. Le coefficient de diffusion dans le volume poreux est fonction de la topologie du milieu, noté D_p comme expliqué en Section 1.3.5.1, c'est-à-dire de la porosité et de la tortuosité de l'architecture fibreuse [188]. L'équilibre dans le volume poreux entre diffusion des gaz et réaction gaz-solide est décrit via l'Éq. 1.13 par le module de Thiele :

$$\Theta = L \sqrt{\frac{\sigma_v k_{het}}{D_p}} \quad (1.13)$$

Un très faible module de Thiele indique ainsi une forte diffusion des gaz dans le volume et une faible consommation par le solide, tandis que l'inverse est synonyme d'une forte limitation par la diffusion avec une réaction maintenue en extrême surface. La Fig. 1.44a, issue des travaux de Lachaud *et al.* [93], illustre l'évolution analytique de la concentration dans la profondeur du volume poreux pour différents régimes de réaction et atteste de ce comportement. Le même type de résultat a été obtenu par Ferguson *et al.* [58] à l'aide d'une simulation numérique (Section 1.5.2) et apporte des informations complémentaires avec l'évolution de la profondeur affectée en fonction du régime d'oxydation. D'autre part, la réactivité effective de la surface du paquet de fibres est décrite analytiquement par l'Éq. 1.14 :

$$k_{eff} = k_{het} L \sigma_v \frac{\tanh \Theta}{\Theta} \quad (1.14)$$

où $\tanh \Theta/\Theta$ est appelé « *facteur d'efficacité* ». En limitation par la réaction k_{eff} est approximativement égal à $k_{\text{het}}L\sigma_v$, et en limitation par la diffusion $k_{\text{eff}} \approx \sqrt{D_p k_{\text{het}} \sigma_v}$. Donc k_{eff} est toujours une fonction croissante de la réactivité hétérogène de la fibre k_{het} . Toutefois, l'évolution de k_{eff} en fonction de la porosité peut sembler moins évidente au vu de l'Éq. 1.14. La Fig. 1.44b montre que la réactivité effective augmente avec la fraction de solide et non avec la porosité ;

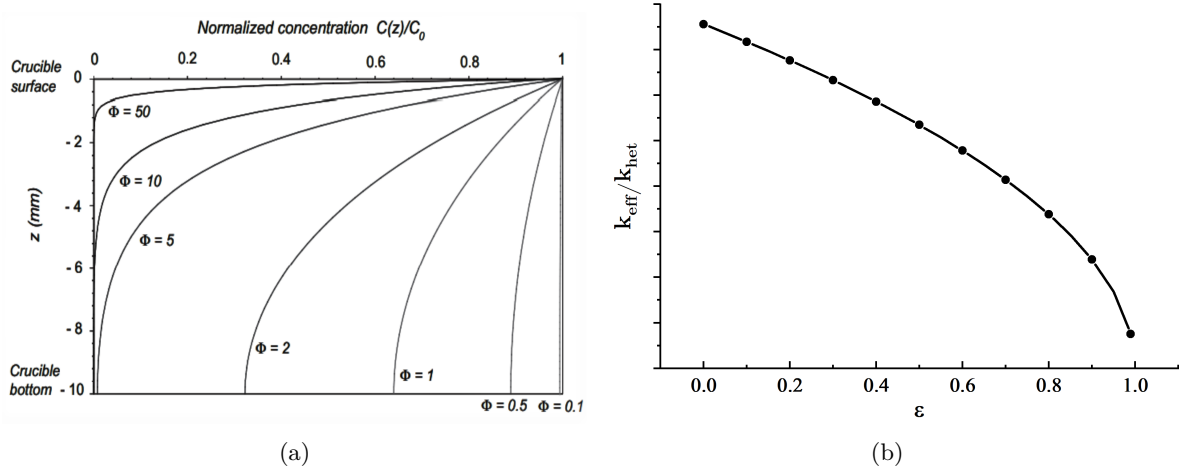


FIGURE 1.44 – Illustration des paramètres de concentration et réactivité effective pour le modèle analytique d'ablateurs fibreux. (a) Évolution de la concentration normalisée dans la profondeur du matériau pour différentes valeurs de Θ . [93] (b) Évolution de k_{eff} normalisé en fonction du taux de porosité (*i.e.* fraction solide de fibre) d'après l'Éq. 1.14.

(2) échelle microscopique de la fibre : dans cette situation, la surface ainsi que la profondeur affectée du matériau, notée δ_a , sont supposées reculer à vitesse constante v_r en régime stationnaire [183, 188]. Un profil de concentration doit être imposé et il est supposé de forme polynomiale d'ordre 3. La vérification et validation de cette hypothèse est possible grâce à la modélisation numérique (Section 1.5.2). La compétition réaction-diffusion autour de la fibre est décrite par le nombre de Sherwood Sh_f via l'Éq. 1.15 :

$$Sh_f = \frac{k_{\text{het}} r_f}{D_0} \quad (1.15)$$

Une définition pour le contraste de réactivité solide-volume poreux peut être :

$$\mathcal{A} = \frac{k_{\text{het}} \delta_a^2 \sqrt{(1 - \epsilon_0)}}{D_0 r_f} \quad (1.16)$$

Il est important de noter qu'une telle modélisation fait appel à quatre types de paramètres : **(i) environnementaux** : concentration de paroi C_0 , coefficient de diffusion libre D_0 ; **(ii) architecturaux et topologiques** : rayon de la fibre r_f , taux de porosité ϵ , profondeur de matériau L , tortuosité η ; **(iii) réactionnels** : k_{het} ; **(iv) morphologiques (post-mortem)** δ_a .

Les avantages à en avoir recours sont donc multiples. Tout d'abord, pouvoir évaluer le régime de compétition réaction-diffusion du volume poreux grâce à l'Éq. 1.13 pour se rapprocher des conditions physico-chimiques de l'application. Dans le cadre de leur travaux sur l'étude du comportement d'ablateurs fibreux pour rentrée atmosphérique, Panerai *et al.* [149] ont utilisé ce paramètre pour se rapprocher des conditions enregistrées lors de la mission *Stardust*.

D'autre part, le modèle peut être utilisé dans un sens *d'identification d'une constante hétérogène intrinsèque de réaction* de la fibre via l'Éq. 1.14, pour des fibres dans des conditions spécifiques d'oxydation pouvant être limitées en surface. Dans ce cas, les paramètres d'entrée sont : l'environnement physico-chimiques, l'architecture avant essai et des données de morphologies post-mortem. Les travaux de Lachaud *et al.* [93] et Vignoles *et al.* [188] peuvent être cités pour illustrer cette application, tels que détaillés en Section 1.4.2.

Enfin, dans une situation où la réactivité hétérogène de la fibre est connue dans des conditions physico-chimiques spécifiques, pour un matériau donné, la modélisation analytique peut être envisagée comme un outil de *prédiction de comportement*.

1.5.1.3 Cas des C/C dits « pleins »

Une modélisation analytique des rugosités d'un composite C/C 3D considéré comme non poreux, ou « plein », a été proposée par Lachaud *et al.* [90, 92]. Le matériau est constitué de deux phases solides : *fibres + matrice*. Grâce à des observations morphologiques après essais en conditions cinétiques et en régime stationnaire d'oxydation (Fig. 1.42 (a, b, c)), le schéma de la Fig. 1.46 est établi. La matrice étant plus réactive que la fibre, cette dernière se retrouve dénudée.

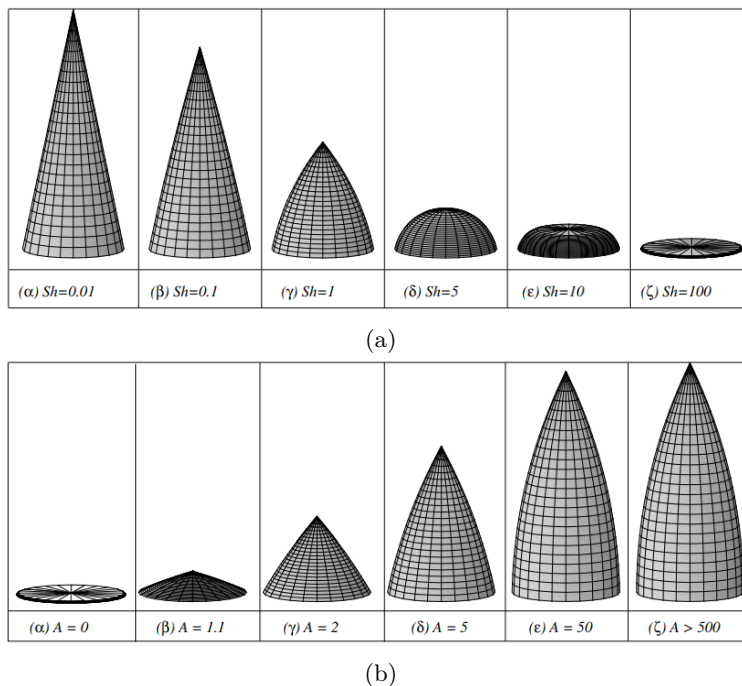


FIGURE 1.45 – Évolution de la morphologie d'une fibre au cours de l'ablation en fonction des paramètres adimensionnés \mathcal{A} et Sh . (a) Fonction de Sh avec $\mathcal{A} = 5$. (b) Fonction de \mathcal{A} avec $\mathcal{A}/Sh = 10$. [90]

Une approche multi-échelles est également envisagée. Cependant, elle s'avère différente du cas volumique de la Section 1.5.1.2 puisqu'il s'agit ici de modéliser un transfert de masse à la surface d'un matériau non poreux. Encore à la différence du cas précédent, le modèle est exposé via une approche bottom-up :

(1) échelle microscopique de la fibre : la surface S de l'Éq. 1.12 est ici une fonction du rayon de la fibre R_f . L'oxydation du matériau est supposée en régime stationnaire, ainsi la surface effective est supposée reculer à une vitesse v_r . La profondeur affectée considérée est la longueur sur laquelle la fibre est dénudée de son interphase h_f . La compétition réaction-diffusion à l'échelle de la fibre est modélisée par le nombre de Sherwood Sh via l'Éq. 1.17 et le contraste de réactivité \mathcal{A} est donnée par l'Éq. 1.18.

$$Sh = \frac{k_f R_f}{D} \quad (1.17)$$

$$\mathcal{A} = \frac{k_i \Omega_{s,i}}{k_f \Omega_{s,f}} \quad (1.18)$$

La morphologie du matériau à l'échelle microscopique est complètement décrite par ces deux paramètres comme l'illustre la Fig. 1.45, résultant du calcul de la géométrie de la fibre via la surface S , pour des conditions de réactivité et de compétition réaction-diffusion spécifiques. Lorsque \mathcal{A} augmente, la hauteur dénudée de la fibre augmente également, puisque l'interphase est consommée rapidement. Cette partie dénudée est conique quand Sh est faible (RLR), ovale lorsqu'il est proche de 1, et en forme de bouton lorsqu'il est élevé (RLD). Ces tendances peuvent être observées à la Fig. 1.45a. De plus, comme l'illustre l'ensemble de la Fig. 1.45, tant que Sh est très grand devant \mathcal{A} , aucune rugosité n'est observée. En effet,

qu'importe la différence de réactivité entre les composants, tant que le système se trouve en contrôle par la diffusion, il ne pourra se produire de différence de vitesse de récession, c'est-à-dire l'apparition de rugosités.

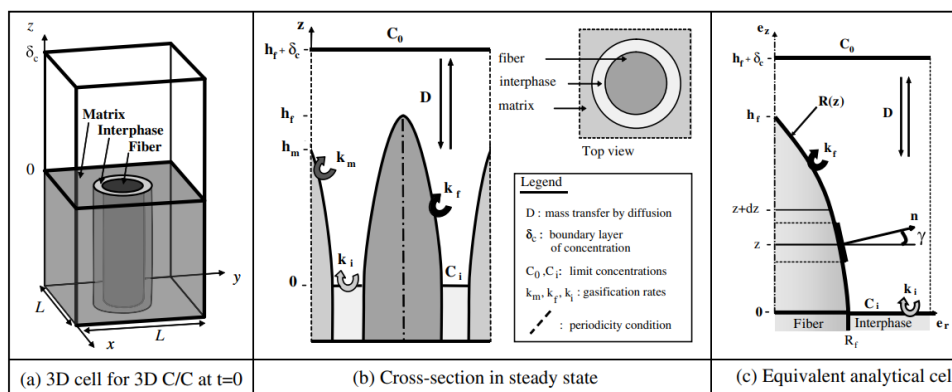


FIGURE 1.46 – Schéma du système élémentaire fibre+matrice associé à la modélisation analytique des C/C non poreux. [90]

(2) échelle mésoscopique fibre + matrice (ou interphase) : la compétition réaction-diffusion est modélisée par le nombre de Damköhler (Éq. 1.19), lié à une surface non poreuse surmontée d'une couche de diffusion d'épaisseur δ . La réactivité de la surface effective *fibres + matrice* est notée \tilde{R}_f et est une fonction complexe du contraste de réactivité \mathcal{A} et du nombre de Sherwood Sh .

$$Da = \frac{\tilde{R}_f \delta}{D} \quad (1.19)$$

En guise de bilan, le Tableau 1.10 met en parallèle les caractéristiques de modélisation et les paramètres importants des représentations analytiques associées aux ablateurs fibreux et aux C/C denses.

	Ablateurs fibreux		C/C denses	
Phases	Fibres + Pores		Fibres + Matrice	
Échelle	Micro-	Méso-	Micro-	Méso-
Longueur caractéristique	r_f	L	R_f	-
Profondeur affectée	δ_a	L	h_f	-
Compétition R°-D°	$Sh_f = \frac{k_{het} r_f}{D_0}$	$\Theta = L \sqrt{\frac{\sigma_v k_{het}}{D_p}}$	$Sh = \frac{k_f R_f}{D}$	$Da = \frac{\tilde{R}_f \delta}{D}$
Contraste de réactivité	$\mathcal{A} = \frac{k_{het} \delta_a^2}{D_0} \frac{\sqrt{(1-\varepsilon_0)}}{r_f}$		$\mathcal{A} = \frac{k_m \Omega_{s,m}}{k_f \Omega_{s,f}}$	
Réactivité effective	$k_{eff} = k_{het} L \sigma_v \frac{\tanh \Theta}{\Theta}$		\tilde{R}_f	
Références	[93, 183]		[90, 92]	

TABLEAU 1.10 – Récapitulatif des conditions et paramètres des modélisations analytiques associées aux ablateurs fibreux et composites C/C denses (R° - $D^\circ =$ réaction-diffusion).

1.5.2 Simulations numériques 3D en régime stationnaire

En parallèle des travaux de modélisation analytique cités précédemment, des simulations numériques sur des images volumiques 3D de matériaux ont été développées dans l'objectif d'étendre davantage la compréhension et la simulation des phénomènes. Le code de simulation *AMA* pour *Ablation Marche Aléatoire* a été l'un des premiers [184].

1.5.2.1 Ablation Marche Aléatoire : développement et principe

AMA, qui a été développé par Vignoles [184], a vocation à simuler les interactions de transfert de masse et de réaction chimique entre un fluide et un solide, poreux ou non poreux. Il repose sur trois grands principes :

- (1) le principe de *marche aléatoire* par méthode Monte Carlo basée sur la technique du mouvement Brownien permettant de faire circuler des marcheurs simulant le transfert de masse au sein d'un matériau virtuel selon l'Éq. 1.11 ;
- (2) une méthode d'approximation linéaire de la surface du matériau virtuel appelé « *Simplified Marching Cube* » dans chaque voxel (*i.e.* pixel en 3D) de l'interface ;
- (3) l'utilisation d'une probabilité de collage des marcheurs à la surface simulant la réactivité du matériau à l'espèce oxydante gazeuse [97, 98, 184].

La Fig. 1.47 schématise le fonctionnement du modèle qui peut être succinctement détaillé de la manière suivante :

- (i) : la surface d'un matériau virtuel est déterminée, par exemple via une image par tomographie à rayons X, et est discrétisée en niveaux de gris. Le solide est associé à un niveau de gris de 255, le fluide (*i.e.* vide) à 0 ;
- (ii) : des marcheurs à une concentration donnée et à probabilité de collage fixée sont placés dans la zone de réservoir à l'interface fluide-solide ;
- (iii) : les marcheurs circulent librement selon les propriétés qui leurs ont été attribuées. Lorsqu'un marcheur rencontre une paroi, un lancer statistique détermine s'il y a un événement de collage ou non. Si oui, le niveau de gris du solide diminue d'un taux dépendant des critères de réaction associés. Si non, le marcheur est renvoyé dans une autre direction ;
- (iv) : l'interface fluide/solide est régulièrement mise à jour pour rendre compte des rugosités et évolutions de surface entraînées par l'oxydation ;
- (v) : la condition de fin de simulation est d'atteindre un régime stationnaire d'oxydation équivalent à un recul à vitesse constante de la surface du matériau.

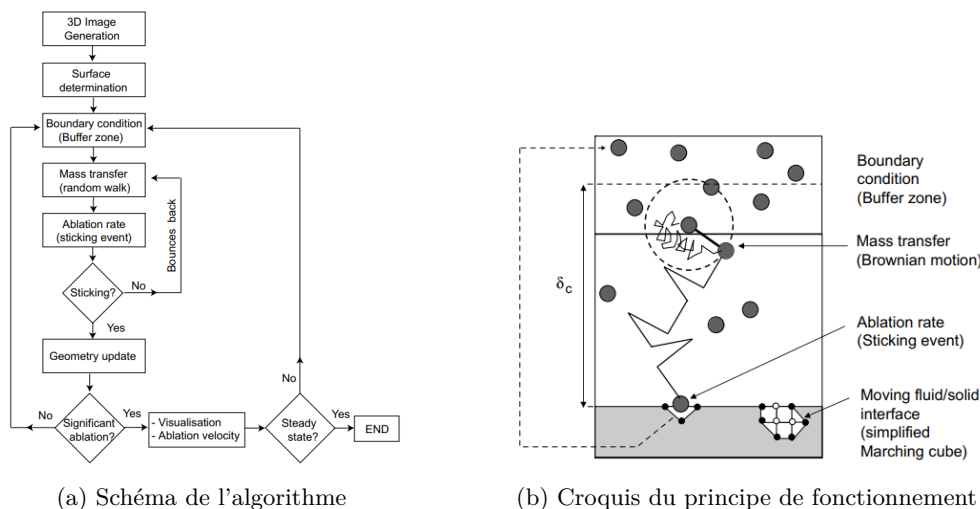


FIGURE 1.47 – Description schématique du code AMA. (a) Schéma de l'algorithme. (b) Croquis du principe de fonctionnement. [97]

Le principe de base de cette simulation a ensuite été réutilisé outre Atlantique, notamment dans les travaux de Ferguson *et al.* [57, 58] et de Panerai *et al.* [148] avec le développement du code *PuMA* pour *Porous Material Analysis*, destiné à la simulation de l'ablation de préforme fibreuses de type *FiberForm*.

1.5.2.2 Complémentarité de la simulation numérique avec la modélisation analytique

La simulation numérique 3D par méthode de marche aléatoire (via AMA ou PuMA) présente l'avantage de venir compléter et valider la modélisation analytique. Notamment, dans les travaux de Lachaud *et al.* [90] pour des C/C non poreux et dans ceux de Ferguson *et al.* [58] dans le cas de feutres de carbone, le code AMA est venu appuyer les morphologies déterminées analytiquement.

Un autre avantage de la simulation 3D par marche aléatoire sur un matériau virtuel est de pouvoir visualiser en trois dimensions l'évolution morphologique et topologique du solide, parallèlement à l'évolution de la concentration, selon différents régimes d'oxydation. La Fig. 1.48, qui est issue des travaux de Ferguson *et al.* [58] sur un feutre de carbone, illustre l'évolution de la surface tomographiée du matériau en fonction de l'oxydation, associée la profondeur affectée en coupe et à l'évolution de concentration. Ces résultats attestent du fait que pour de fortes valeurs de module de Thiele (noté ici Φ), la concentration en espèces oxydantes est maintenue à la surface du matériau et le recul du solide est surfacique. Dans le cas inverse où la réaction contrôle le système, la concentration est homogène dans la profondeur et la consommation du solide est volumique.

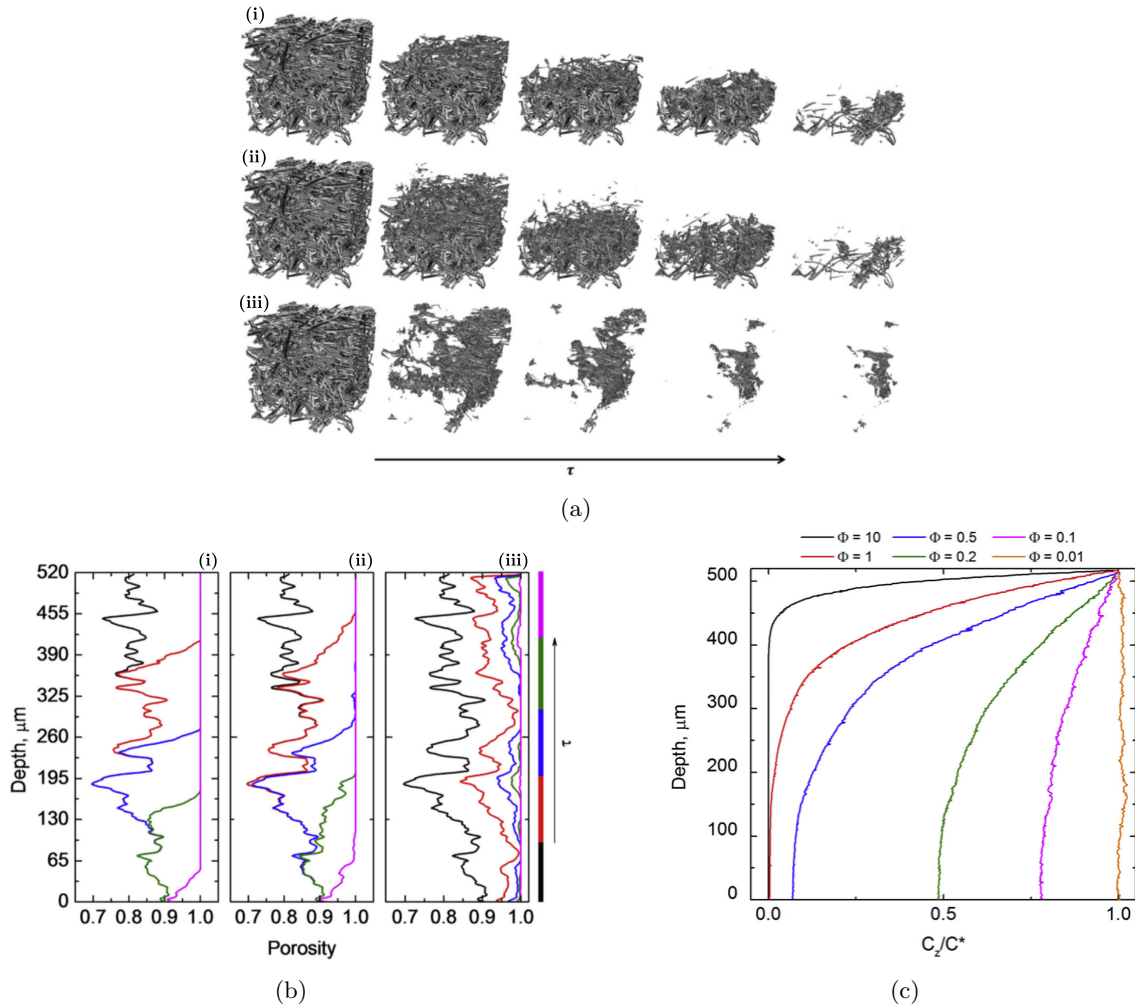


FIGURE 1.48 – Résultats de la simulation numérique de l'oxydation d'un feutre de carbone FiberForm via le code PuMA dans plusieurs régimes d'oxydation ($\Phi =$ module de Thiele) : (i) $\Phi \geq 50$, (ii) $\Phi \approx 50$, (iii) $\Phi \leq 50$. (a) Rendu de l'oxydation progressive dans le matériau virtuel. (b) Évolution en fonction du temps de la porosité dans la profondeur. (c) Profil de concentration dans la profondeur. [58]

AMA a aussi été utilisé dans les travaux de Vignoles *et al.* [188] pour vérifier et corriger le profil de concentration imposé dans la modélisation analytique.

1.5.2.3 Adaptation à d'autres applications

Autre que la simulation de comportement à l'oxydation de feutres de carbone et de C/C denses en régime stationnaire, AMA a été utilisé comme outil de simulation de : l'ablation de C/C 3D denses en régime transitoire dans les travaux de Lachaud *et al.* [91], de l'ablation en environnements complexes de C/C 4D dans les travaux de Aspa [6] et de Vignoles *et al.* [185], de l'oxydation de composites en fibres de carbone et résine phénolique dans les travaux de Ferguson *et al.* [58].

Depuis leur développement initial, ces codes de simulation sur matériaux virtuels ont évolué et ont été complétés pour toujours mieux convenir au matériau et à l'application visée [95]. L'évolution de PuMA en bibliothèque *OpenFOAM* de simulation se nomme *PATO* (Porous Material Analysis Toolbox Based On OpenFoam), qui vise (entre autres) à simuler les transferts de masse et les réactions chimiques dans des matériaux composites à résine phénolique, prenant en compte des phénomènes complexes, tels que l'« effet cheminée » engendré par les gaz de pyrolyse [96]. Les récents travaux de Song *et al.* [173] se sont attachés à compléter la simulation multi-échelle du comportement à l'ablation des C/C de col de tuyère par l'intégration de l'érosion par attaque des particules d' Al_2O_3 et d'en tracer la trajectoire. Enfin, Wang *et al.* [192] se sont employés récemment à intégrer le gradient de température dans la modélisation analytique et numérique par AMA pour des C/C non poreux.

1.5.3 Travaux précurseurs sur les C/C poreux

Des pistes de recherche, principalement numériques, ont été initiées concernant le comportement à l'oxydation de composites C/C à porosité identifiée. Cette section les présente succinctement, en mettant en avant leurs avancées, mais aussi les limites par rapport à la problématique posée.

1.5.3.1 Travaux d'Aspa [6]

Dans les premières tentatives de caractérisation du comportement de composites C/C poreux, on peut compter les travaux de thèse d'Aspa [6]. Grâce à un code de simulation 3D de l'ablation *DiAbl3D*, le recul de surface de deux matériaux C/C 3D-aiguilletés numériques présentant un taux de porosité de matrice d'environ 10% a été simulé, tel que présenté à la Fig. 1.49, pour une épaisseur de recul de 0,5 mm [6]. Les réactivités hétérogènes des constituants sont issues des travaux de Lachaud *et al.* [93]. Les constatations suivantes ont été faites :

1. à basse température (1850K) le matériau est dégradé en profondeur, d'une part car le système n'est pas totalement limité par la diffusion, et d'autre part à cause des pores initiaux. En effet, ces pores constituent une grande surface initiale disponible à l'oxydation, puis ne cessent de s'agrandir au fur et à mesure du processus ;

2. à haute température (3000K) la réaction se déroule en extrême surface du matériau car le système est identifié comme étant fortement limité par le transport de masse. Le matériau semble protégé par ses pores internes devenant des « îlots de réactivité nulle » [6].

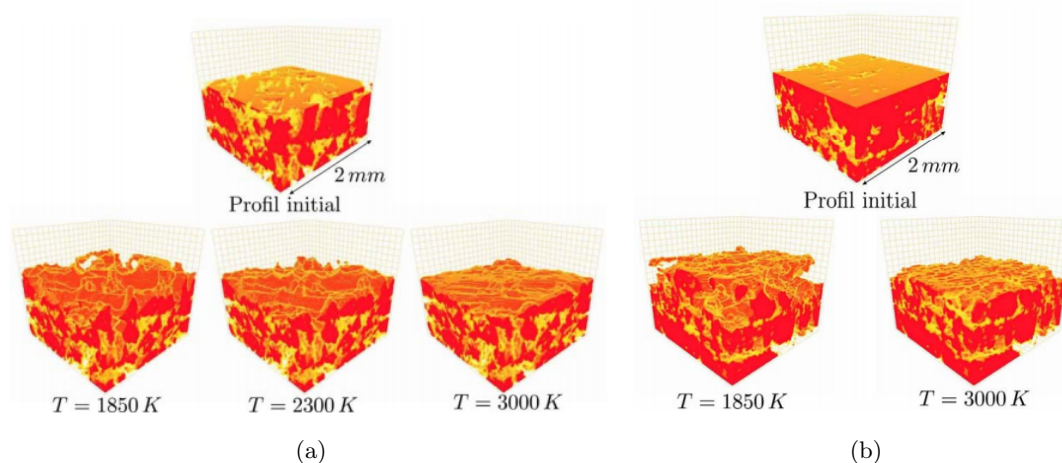


FIGURE 1.49 – Morphologies de deux matériaux C/C poreux après ablation numérique par le code DiAbl3D pour 0,5 mm de recul (a) Matériau A ; (b) Matériau B. [6]

Ces travaux ont le mérite de mettre en avant, par la simulation numérique, l'impact de la compétition réaction-diffusion qui intervient dans le réseau poral d'un C/C à matrice poreuse, en évaluant les vitesses de recul mais également les profondeurs affectées. L'inconvénient de cette simulation est qu'elle ne permet pas de quantifier cette compétition en termes de vitesse de réaction et de diffusion, et qu'elle ne prend pas en compte l'architecture du matériau. De plus, l'influence de chaque phase sur le comportement général n'est pas mis en avant.

1.5.3.2 Travaux de Ferguson *et al.* [57]

Une étude numérique et théorique menée en 2017 à l'aide du code de simulation PuMA, compare le comportement à l'oxydation de deux composites Carbone/Résine Phénolique (C_f/Ph_m) densifiés numériquement à partir de l'image 3D d'une préforme carbone. L'un est totalement densifié avec une porosité nulle, l'autre voit ses fibres recouvertes d'une fine couche de matrice et présente un taux de porosité de 85%.

Le même type de comportement est observé que dans les travaux d'Aspa [6]. Le nombre de Thiele ici est noté Φ et sa définition est celle donnée par l'Éq. 1.13. L'analyse de la profondeur de pénétration de gaz au sein du matériau apporte de nouvelles informations :

1. en régime limité par la diffusion ($\Phi = 50$), le C_f/Ph_m poreux s'érode majoritairement en surface et le gaz pénètre peu en profondeur. Son comportement est alors quasiment similaire à celui du matériau pleinement densifié (Fig. 1.50 (c)) ;

2. cependant, en régime limité par la réaction ($\Phi = 0,005$), le gaz pénètre dans toute la profondeur du matériaux poreux, une perte de matière en volume est observée, la matrice disparaît en premier (Fig. 1.50 (a, i)). Cela conduisant à une fragilisation mécanique. Dans ce régime-là, le composite plein adopte le comportement observé lors des études sur les C/C pleins : la matrice en surface s'érode en premier, dénudant les fibres qui prennent une forme d'aiguille (Fig. 1.50 (a, ii)). Pour un taux de porosité de 0%, les gaz pénètrent au sein des fibres dénudées mais ne diffusent pas sur toute la hauteur du matériau, la matrice faisant barrière.

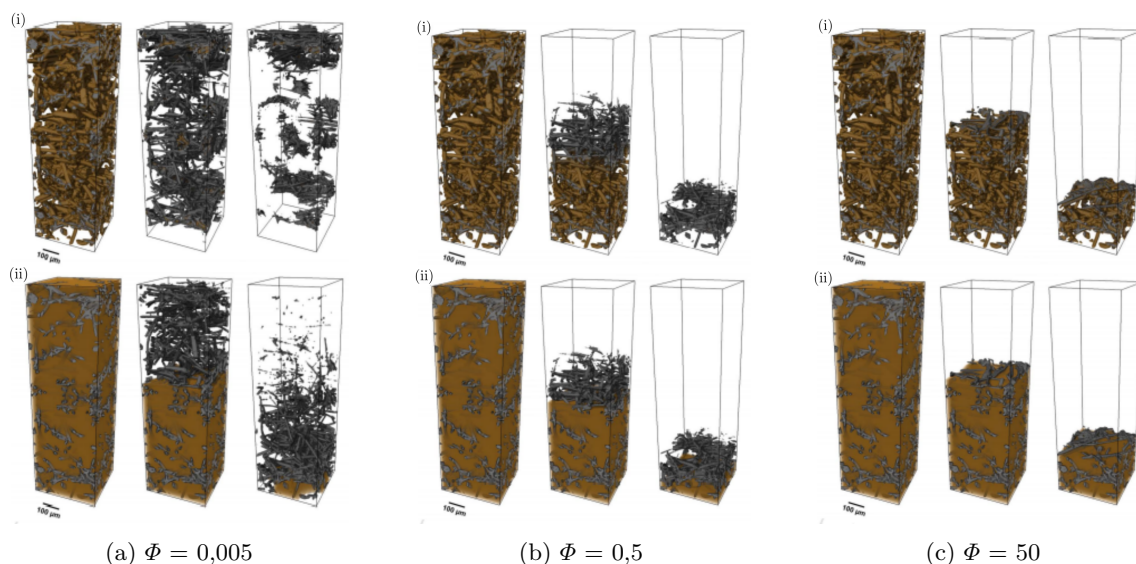


FIGURE 1.50 – Oxydation simulée dans trois régimes de compétition réaction-diffusion différents à trois instants pour (i) une préforme FiberForm recouverte d'une matrice résine phénolique haute densité et (ii) une préforme FiberForm remplie avec une matrice résine phénolique carbonisée faible densité. [57]

Une fois encore, le rôle du volume poreux dans le phénomène de compétition réaction-diffusion, et donc dans la réactivité du matériau hétérogène, est mis en avant.

Par rapport à la simulation précédente, ici la compétition réaction-diffusion est quantifiée grâce au module de Thiele. Cependant, ces analyses restent numériques, et ne sont ni basées, ni comparées à des études expérimentales.

1.5.3.3 Travaux de Li *et al.* [116]

Enfin, les travaux numériques plus récents de Li *et al.* [116] ont mis en avant l'effet de la présence d'une matrice poreuse sur le comportement à l'ablation d'un C/C 3D de type tressé à l'échelle mésoscopique :

1. une augmentation du taux de porosité dans la matrice inter-fils entraîne une augmentation de la vitesse de récession de cette dernière ;

2. une augmentation du taux de porosité dans la matrice conduit à une différence de hauteur plus importante entre la matrice et le fil ;

3. une diminution du nombre de Damköhler est reliée à une augmentation de la vitesse de récession

de la matrice ainsi qu'à la différence de hauteur entre la matrice et le fil. Or, une augmentation du nombre de Damköhler efface les différences de vitesse entre les différents taux de porosité étudiés.

L'avantage de cette simulation numérique est qu'elle permet d'évaluer le comportement à l'oxydation en fonction de la porosité de la matrice en incluant l'effet de l'architecture fibreuse. En effet, différents angles de tressage sont testés. Cependant, un des inconvénients de ce travail est qu'aucune explication des comportements observés n'est fournie.

1.5.3.4 Travaux d'Astapov *et al.* [7]

Les travaux d'Astapov *et al.* [7] reposent sur l'étude de l'oxydation d'un composite C/C à fibres PAN et matrice pyrocarbone de porosité initiale quasi nulle, à 600°C en atmosphère air sec, jusqu'à un taux de perte de masse de 75%. La surface développée est mesurée au cours de l'oxydation à certains taux d'oxydation par physisorption, ainsi que le taux de porosité ouverte.

À partir de ces mesures expérimentales, un modèle analytique est développé, reposant sur la formule suivante, donnant le rayon moyen des pores r_p à partir de la surface totale S_{sp} , de la porosité globale P et d'un facteur de forme des pores k : $r_p = kVP/S_{sp}$. La Fig. 1.51a présente ces résultats expérimentaux. La Fig. 1.51b représente l'évolution de la taille de pore moyen en fonction du taux d'oxydation normalisée par la taille de pore moyen initiale, avec X_c le taux d'oxydation. Une équation de type exponentielle est établie par corrélation afin de décrire l'évolution de la taille de pore moyen pour un taux de conversion supérieur à 0,05% (Fig. 1.51b).

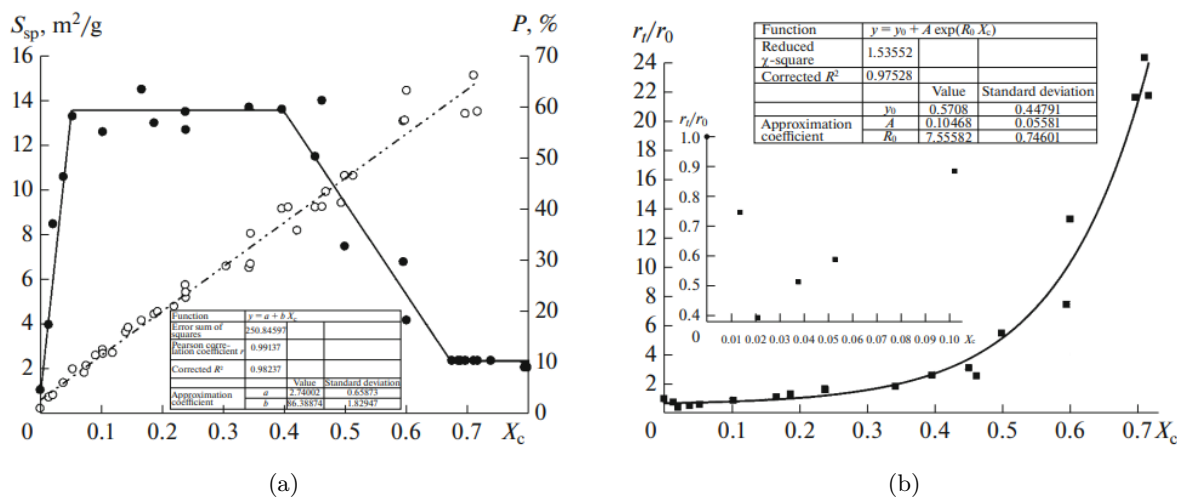


FIGURE 1.51 – Évolution de la taille de pore moyen d'un C/C « plein » en fonction de son taux d'oxydation sous air sec à 600°C. (a) Surface spécifique et porosité; (b) Taille de pore normalisée. [116]

Les avancées et limites dans ce travail sont les suivantes :

1. avec un C/C « plein », ces travaux ne peuvent pas s'apparenter à l'étude du comportement à l'oxydation d'un C/C poreux à proprement parler. Il manque l'évolution de la surface et de la porosité moyenne (pore moyen) de la matrice d'un C/C « plein », à l'instar de la description donnée en Section 1.4.2.4;
2. les conclusions de l'étude indiquent que l'oxydation d'un C/C « plein » commence par la formation de petits pores en surface, d'où la décroissance de la courbe de taille de pore moyen dans les premiers pourcentages de perte de masse. Puis la formation de plus gros pores s'amorcent, principalement dans la matrice. À partir d'un certain taux d'oxydation, la surface développée diminue drastiquement, tandis que la taille de pore moyen continue d'augmenter. Le nombre de pores total diminue donc. Ce comportement conduit à la perte d'intégrité de l'échantillon;
3. seule la taille de pore moyen est étudiée, au détriment de l'étude de l'évolution de la répartition de tailles de pores qui apporterait des informations essentielles sur les zones de prédilection de l'oxydation;
4. les différences de topologie et de réactivité à l'oxydation des différentes phases (fibres et matrice) ne sont pas prises en compte, bien que des hypothèses sont émises quant à l'initiation de l'oxydation des différentes phases.

1.6 Conclusion

Les matériaux composites à fibres et matrice de carbone (C/C) représentent aujourd'hui une des meilleures alternatives parmi les matériaux thermostructuraux pour résister à l'environnement extrême des tuyères de MPS et en constituer les pièces de col. Leurs deux principales qualités sont une faible densité, par rapport aux métaux anciennement utilisés, et de très bonnes propriétés mécaniques, en particulier un faible coefficient de dilatation thermique.

Néanmoins, le procédé de fabrication des C/C à fibres ex-PAN et à matrice pyrocarbone est long, technique et coûteux, en particulier lorsqu'il s'agit de répéter des cycles de densification par CVI et d'usinage pour limiter autant que possible l'apparition d'un gradient de densité matricielle en volume. De plus, de par la nature même du carbone, les composites C/C présentent une faible résistance face à l'oxydation, dès les basses températures, entraînant une gazéification du matériau et un recul de surface continu dans le temps. Face aux conditions extrêmes de températures, de pressions, de vitesses de gaz et à l'environnement chimique d'un col de tuyère, les matériaux composites C/C sont inévitablement soumis au phénomène d'ablation, entraînant un recul certain de la paroi de col.

La nécessité de prévoir, maintenir et contrôler les performances du MPS pendant son fonctionnement (*i.e* le dimensionnement), qui sont fortement dépendantes de la section du col, exige de connaître en amont l'évolution de la vitesse de recul du matériau de la pièce dans ces conditions. Depuis plus de 20 ans, de nombreux travaux basés sur des essais expérimentaux et/ou des modèles analytiques et numériques, ont œuvré dans ce sens en étudiant le comportement à l'ablation et à l'oxydation de composites C/C denses et d'ablateurs fibreux, en découplant les phénomènes physico-chimiques.

Cependant, ces études, très centrées sur des composites non poreux et des feutres à une seule phase carbonée, ne permettent pas de rendre compte de l'impact du taux de porosité provoquée par le gradient de taux de matrice dans l'épaisseur d'un col, ni de l'influence de deux phases carbonées de réactivités différentes. Bien que quelques travaux numériques aient vu le jour en cherchant à simuler l'impact d'une matrice poreuse, ils ne permettent pas de rendre compte quantitativement de l'impact de la compétition entre transfert de masse et réaction d'oxydation dans ce type de matériau.

Nous proposons de rendre compte de l'évolution du comportement à l'oxydation de composites C/C présentant des taux de porosité (*i.e.* des fractions volumiques de matrice) très variables.

Une approche expérimentale en conditions cinétiques d'oxydation est envisagée sur des échantillons de C/C densifiés à des temps différents, afin d'évaluer les vitesses d'oxydation et les évolutions topologiques et morphologiques en fonction de la fraction solide de matrice. Trois architectures différentes de C/C poreux seront considérées, dont une dite de référence. La comparaison du comportement aux deux autres permettra de quantifier l'impact de la variation de paramètres architecturaux sur les cinétiques. La détermination du comportement à l'oxydation se fera principalement dans une atmosphère air sec dans un appareil d'analyse thermogravimétrique. Compte tenu de la variabilité du comportement des matériaux carbonés en fonction de la nature des espèces oxydantes, des essais dans des environnements contenant CO₂ d'une part et H₂O d'autre part seront également considérés.

La détermination expérimentale du comportement à l'oxydation de la texture de référence sera complétée par un processus de modélisations mutli-échelles numérique et analytique permettant de comprendre la compétition entre les phénomènes de transfert de masse et de réaction à la surface et au sein de tels matériaux. Les données d'entrée à ces modélisations seront les évolutions expérimentales morphologiques et cinétiques de la surface composite affectée. L'objectif est d'aboutir à une modélisation analytique du comportement cinétique et morphologique de la surface composite à l'oxydation en fonction de l'environnement proche paroi, des caractéristiques architecturales initiales et de la cinétique intrinsèque des composants individuels.

À terme, une telle modélisation doit constituer un outil d'aide à la prévision du comportement à l'oxydation dans des conditions environnementales représentatives d'un col de tuyère et à la conception de C/C susceptibles de présenter des taux de porosité variables, selon une modulation des paramètres architecturaux et un choix varié de constituants aux cinétiques d'oxydation différentes. Enfin, la nécessité de pouvoir décrire le comportement à l'oxydation à de plus hautes températures que celles proposées par

un appareil d'analyse thermogravimétrique par exemple, conduit au développement d'un nouveau moyen d'essai.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

Sommaire

2.1	Méthodes expérimentales	58
2.1.1	Calculs d'incertitudes	58
2.1.2	Techniques de caractérisation des morphologies	58
2.1.3	Techniques de caractérisation de la topologie	61
2.1.4	Techniques de caractérisation de la microtexture et microstructure des pyrocarbones	66
2.1.5	L'analyse thermogravimétrique	71
2.2	Méthodes numériques	77
2.2.1	Corrélation d'images volumiques avant et après essai d'oxydation : code <i>Kintsugi</i>	77
2.2.2	Caractérisation de la topologie par calcul numérique sur μ -CT : code <i>DMC</i>	77
2.2.3	Reconstruction numérique d'un essai sur <i>ANSYS Fluent</i>	78
2.3	Description et caractérisation des matériaux composites à l'étude	80
2.3.1	La texture A : un composite C/C industriel	80
2.3.2	La texture B : un composite C/C industriel	90
2.3.3	La texture D : deux composites C/C commerciaux	96
2.3.4	Bilan sur les trois textures de C/C	102
2.4	Conclusion	109

Les deux premières sections de ce chapitre sont dédiées à la description des méthodes et techniques (expérimentales et numériques) utilisées dans la caractérisation des matériaux et de leur comportement à l'oxydation. La troisième section s'attèle à la description des matériaux à disposition.

2.1 Méthodes expérimentales

2.1.1 Calculs d'incertitudes

Le traitement de toute donnée expérimentale nécessite d'estimer son incertitude. Deux types d'incertitude sont souvent distinguées : type A et type B [78]. La description et la méthode de calcul des incertitudes utilisées dans ces travaux sont détaillées ci-dessous.

2.1.1.1 Incertitudes de type A

L'incertitude de **type A**, aussi appelée *erreur de mesure aléatoire*, est associée à la répétabilité de la mesure. Elle se calcule selon l'Éq. 2.1 faisant intervenir la moyenne \bar{m} des mesures m_i de la quantité en question et l'écart-type σ_{n-1} :

$$u_A = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}}{\sqrt{n}} \quad (2.1)$$

2.1.1.2 Incertitudes de type B

L'incertitude de **type B**, aussi appelée *erreur systématique*, correspond à la précision de l'appareil. Deux incertitudes de type B seront retenues : l'*incertitude de lecture*, notée $u_{lecture}$, est dépendante de la graduation minimale de l'appareil et est définie par l'Éq. 2.2a ; l'*incertitude de précision* ou *de tolérance*, explicitée par l'Éq. 2.2b, est relative à la précision d'un appareil et est fournie par le constructeur.

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{lecture} = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}} \\ u_{précision} = \frac{u_{tolérance}}{\sqrt{3}} \end{array} \right. \quad (2.2a)$$

$$(2.2b)$$

2.1.1.3 Compositions des incertitudes

La composition des incertitudes de type A et de type B se note u et se fait comme suit : $u = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$. Une incertitude *élargie* U peut être définie par $U = k \times u$, où k vaut 2 dans le cas d'une incertitude élargie à 95%, et 3 à 99%.

Enfin, il est possible de calculer l'incertitude $u(X)$ d'une somme (ou soustraction) ou d'un produit (ou division) de paramètres Y et Z présentant chacun une incertitude $u(Y)$ et $u(Z)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} u(X) = \sqrt{u(Y)^2 + u(Z)^2} \\ \frac{u(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2} \end{array} \right. \quad (2.3a)$$

$$(2.3b)$$

2.1.2 Techniques de caractérisation des morphologies

2.1.2.1 Le microscope électronique à balayage (MEB)

- Généralités

Les microscopes peuvent être divisés en deux catégories : optique et électronique. La différence majeure entre un microscope optique et un microscope électronique est la source de rayonnement. Pour un microscope optique, la source est la lumière visible, tandis que pour un microscope électronique, il s'agit d'un faisceau d'électrons [2]. Les deux types permettent de réaliser des analyses de surfaces (morphologie, rugosité, topologie). Cependant, la résolution des microscopes optiques est très limitée par des effets de diffraction de la lumière. Les électrons présentent une longueur d'onde plus faible que la lumière visible et sont plus énergétiques, ce qui permet de repousser les effets de diffraction à de plus hautes résolutions

et à des grossissements plus importants. L'utilisation de la *Microscopie Électronique à Balayage* (MEB) s'est avérée être une ressource adéquate pour l'étude de la morphologie et de la topologie du carbone et des composites C/C [134, 167].

- **Principe de fonctionnement**

Le MEB (parfois noté SEM pour l'anglicisme *Scanning Electron Microscopy*) est constitué d'un canon à électrons dont le faisceau, après passage par des lentilles de convergence électromagnétiques, balaye l'échantillon à analyser [2, 75]. La Fig. 2.1 présente un schéma de la configuration expérimentale. Le type de rayonnement diffusé par l'échantillon après bombardement dépend de son numéro atomique, de sa concentration en atomes et de la tension utilisée pour accélérer le faisceau d'électrons. Chaque type fournit une information différente : les *électrons secondaires* (SE) sont associés à l'imagerie de morphologie et de topologie ; *électrons rétro-diffusés* (BSE) permettent de distinguer les contrastes entre plusieurs phases du fait de leur numéro atomique ; les *rayons X* (EDX) donnent des informations quantitatives sur la composition chimique ; les *électrons BSE diffractés* (EBSD) permettent de fournir des informations sur l'organisation cristallographique [2, 75]. Les détecteurs associés à ces trois types de rayonnements sont représentés sur la Fig. 2.1.

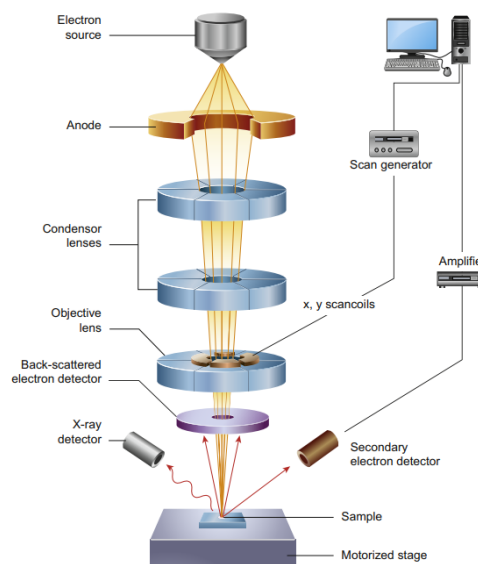


FIGURE 2.1 – Schéma de la configuration expérimentale d'un MEB. [75]

Certaines précautions doivent être prises avant de réaliser une analyse par MEB : l'échantillon doit être conducteur pour éviter un chargement électrique de ce dernier, une surbrillance de l'image et une image de faible qualité ; il doit être fixé, en général sur un scotch de carbone pour évacuer les électrons ; un vide secondaire dans l'enceinte doit être réalisé pour éviter des interactions parasites avec toute espèce gazeuse [2].

- **Équipement de caractérisation**

Le MEB *Hitachi S4500 FEG* a été utilisé au cours de ces travaux pour mener les caractérisations morphologiques. Les échantillons ne sont pas enrobés pour l'analyse. Ils sont déposés sur un scotch de carbone pour permettre leur maintien. Un scotch de cuivre ou un filet de peinture d'argent relie l'échantillon au plateau pour permettre l'évacuation des électrons. Du fait de la faible masse atomique du carbone et du désir de réaliser des images de topologie de surface, la tension d'accélération du faisceau d'électrons est fixée à 3kV.

2.1.2.2 La micro-tomographie à rayons X

- Généralités

Le principe de l'imagerie par rayon X est répandue dans le milieu médical depuis plus de 40 ans [25, 137]. Depuis une vingtaine d'année, elle trouve une utilité grandissante dans le domaine de la caractérisation structurale, en comportement (mécanique, thermique, oxydation) et au cours du procédé de fabrication de matériaux poreux et composites [25, 46, 87, 122, 124, 137, 142]. La micro-tomographie par rayons X, aussi appelée XRCT pour l'anglicisme *X-Ray Computed Tomography*, ou micro-CT (μ -CT), présente l'avantage d'être un moyen de caractérisation non destructif et d'acquisition d'images volumiques, sur lesquelles les possibilités de post-traitement sont nombreuses (caractérisations morphologiques et topologiques, géométrie et maillage, simulations numériques) [124].

- Principe de fonctionnement

Le principe d'acquisition d'une image par un équipement de micro-tomographie est le suivant : un faisceau de rayons X est envoyé par une source sur l'échantillon à analyser, lui-même placé sur un plateau tournant ; N images (*i.e.* scans) sont acquises, correspondant à N positions angulaires de l'échantillon par rapport au faisceau, grâce à leur projection sur un détecteur qui est généralement un écran CCD ; puis les N scans sont reconstruits via un logiciel adapté en une image 3D constituées de *voxels* (*i.e.* pixels en 3D) dont la taille est dépendante de la résolution spatiale choisie [10, 25, 124]. La Fig. 2.2 propose un schéma de l'équipement d'un tomographe à rayons X et du processus d'acquisition jusqu'à la reconstruction.

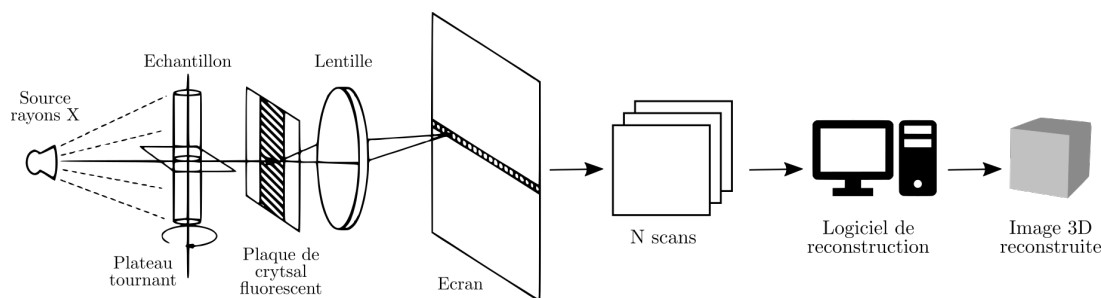


FIGURE 2.2 – Schéma général de l'équipement d'un tomographe à rayons X et du processus d'acquisition jusqu'à la reconstruction. (inspiré de Bentley *et al.* [10])

Il existe trois types de tomographes : à imagerie médical qui acquiert jusqu'à 10 projections. s^{-1} ; de laboratoire avec des gammes d'acquisition assez variables autour de 1 projection. s^{-1} et avec une résolution entre 50 nm et 100 μ m par voxel ; et synchrotron jusqu'à 10 000 projections. s^{-1} et avec une résolution de 30 nm à 20 μ m par voxel [137].

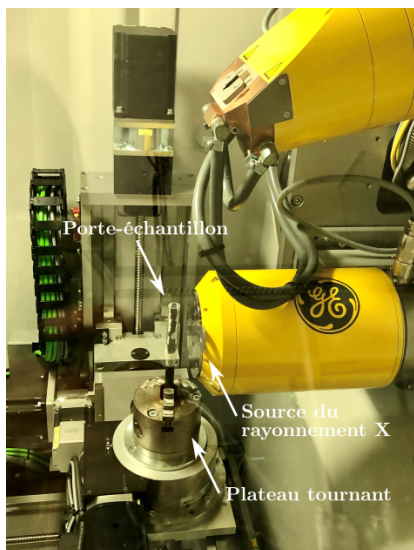
- Équipement de caractérisation

L'équipement de tomographie utilisé dans ces travaux est le tomographe de laboratoire *General Electrics GE v/tome/x s Research Edition* de la plateforme de recherche *Placamat* de l'Université de Bordeaux et du CNRS (Fig. 2.3a).

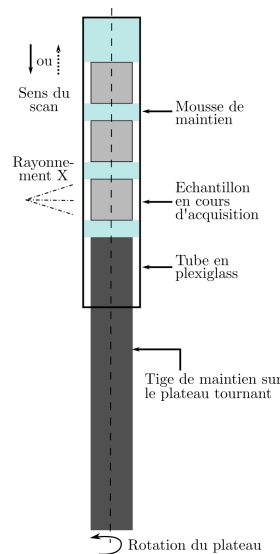
Toutes les images de μ -CT ont été acquises dans des conditions identiques : une tension de la source de rayons X fixée à 100 kV, une intensité de 250 μ A, un temps d'exposition de 1 s et une acquisition de 2000 images. La résolution spatiale se situe entre 4,5 μ m et 5,0 μ m par voxel. Une acquisition correspond à un seul et unique échantillon.

Le porte-échantillon utilisé est schématisé par la Fig. 2.3b. Il permet d'acquérir en continue les scans de plusieurs échantillons alignés et centrés par rapport à l'axe de rotation, sans les endommager lors du placement.

La reconstruction de chaque image 3D est réalisée via le logiciel *General Electrics* associé au tomographe. Elle est ensuite exportée en format 32 GB pour post-traitement (voir Sections 2.2.1 et 2.2.2).



(a) Photographie de l'intérieur du tomographe



(b) Illustration du porte-échantillon

FIGURE 2.3 – (a) Illustration du tomographe à rayon X *General Electrics GE*. (b) Schéma du porte-échantillon et de la configuration expérimentale de scan.

2.1.3 Techniques de caractérisation de la topologie

Le terme « *topologie* » d'un matériau désigne globalement sa structure interne. Plus précisément, il s'agit de son milieu poral (formes, tailles, distribution des pores), sa surface développée interne, sa tortuosité, etc. [9, 162]. Les techniques de caractérisation décrites dans cette section s'emploient à mesurer et à quantifier ces paramètres topologiques.

2.1.3.1 La pycnométrie hélium

- Généralités

Bien souvent, la mesure de la masse volumique et du volume poreux d'un matériau est requise pour aller vers des caractérisations plus pointues, comme la surface développée.

La masse volumique *vraie* de l'échantillon ρ_{vraie} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) correspond à la masse de solide m_{solide} par rapport au *volume solide* V_{solide} . La masse volumique *apparente*, ou *géométrique*, $\rho_{géo}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) correspond à la masse de solide rapportée à son volume géométrique $V_{géo}$ [121]. Ces deux paramètres sont décrits par les Éqs. 2.4a et 2.4b respectivement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{vraie} = \frac{m_{solide}}{V_{solide}} \\ \rho_{géo} = \frac{m_{solide}}{V_{géo}} \end{array} \right. \quad (2.4a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{vraie} = \frac{m_{solide}}{V_{solide}} \\ \rho_{géo} = \frac{m_{solide}}{V_{géo}} \end{array} \right. \quad (2.4b)$$

Par abus de langage, les masses volumiques vraie et géométrique sont parfois appelées *densité vraie* et *densité géométrique*. Alors que la masse volumique géométrique s'évalue par une simple pesée et une mesure du volume géométrique du matériau, il s'avère nécessaire de déterminer le volume de solide vrai V_{solide} pour la masse volumique vraie. Pour cela, il est possible d'avoir recours à la *pycnométrie hélium*, du grec « *pyknos* » signifiant « dense » [121, 164]. À la différence de la pesée hydrostatique, la pycnométrie hélium permet d'infiltrer de très petits pores ou fissures qui ne seraient pas pleinement remplis autrement.

- Principe de fonctionnement

Le schéma d'un pycnomètre à hélium est présenté en Fig. 2.4. Le principe est le suivant : (1) le solide poreux est placé dans le volume V_c (V_{cuve}) sur la Fig. 2.4 ; (2) l'enceinte du solide est mise à une pression

légèrement supérieure à la pression atmosphérique notée P_1 par injection d'hélium ; (3) la vanne reliant V_C à V_R est ouverte et la chute de pression jusqu'à P_2 due à l'augmentation du volume est relevée.

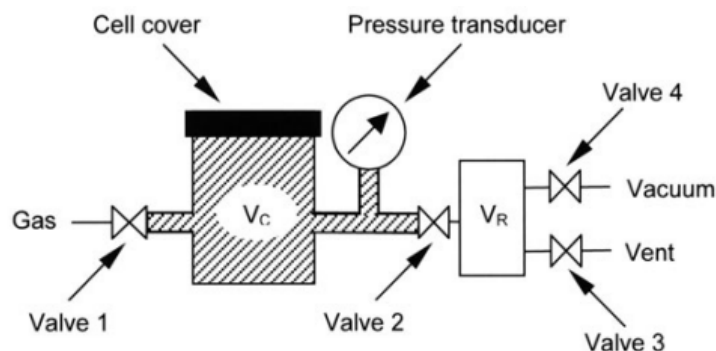


FIGURE 2.4 – Illustration d'un pycnomètre à hélium pour la mesure du volume solide et de la masse volumique vraie de poudres et matériaux poreux. [121]

La loi de Boyle-Mariotte permet alors d'écrire l'Éq. 2.5 et de déterminer le volume solide :

$$V_{solide} = V_{cuve} - \frac{V_{référence}}{1 - P_1/P_2} \quad (2.5)$$

Une fois le volume solide déterminé, il est possible de calculer le *volume poreux* du matériau associé au taux de porosité ouverte (*i.e.* accessible) via l'Éq. 2.6a. Le taux de *porosité ouverte* globale, notée ε est exprimé en % ou parfois sans unité. Il est défini comme le rapport du volume poreux au volume géométrique du matériau, comme l'indique l'Éq. 2.6b.

$$\begin{cases} V_{poreux} = V_{géo} - V_{solide} & (2.6a) \\ \varepsilon = \frac{V_{poreux}}{V_{géo}} & (2.6b) \end{cases}$$

• Équipement d'analyse

Le pycnomètre à hélium utilisé dans ces travaux est le pycnomètre *Micromeritics AccuPyc 1340-1*. La cuve utilisée présente un volume de 1 cm^3 .

Le pycnomètre réalise 5 mesures consécutives. La valeur finale est la moyenne des mesures accompagnées de leur écart-type σ_{n-1} . Il est recommandé que le volume solide à caractériser représente plus de 20% du volume de la cuve. Pour s'assurer de cela, un volume complémentaire et connu de billes de métal V_{billes} est utilisé. Le volume de solide réel est alors obtenu par l'opération suivante :

$$V_{solide \text{ réel}} = V_{solide \text{ mesuré}} - V_{billes} \quad (2.7)$$

Le Tableau 2.1 détaille les incertitudes de type A et B retenues pour la mesure de la masse de solide m_{solide} , des dimensions géométriques de l'échantillon, du volume solide $V_{solide \text{ mesuré}}$ et du volume des billes de complément V_{billes} . Les calculs des incertitudes du volume géométrique $V_{géo}$, du volume de solide réel $V_{solide \text{ réel}}$, du volume poreux V_{poreux} , du taux de porosité ε , de la masse volumique vraie ρ_{vraie} et de la masse volumique géométrique $\rho_{géo}$ respectent les règles d'opération sur les incertitudes exprimées en Section 2.1.1 selon les Éqs. 2.4a, 2.4b, 2.6a, 2.6b et 2.7.

Dans le cadre de l'étude du comportement à l'oxydation, la différence du taux de porosité entre l'état avant oxydation et l'état après oxydation est exprimée comme suit :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{après \text{ essai}} - \varepsilon_{avant \text{ essai}} \quad (2.8)$$

L'incertitude associée à $\Delta\varepsilon$ est donc de type A et B, calculée selon la méthode décrite en Section 2.1.1.

Paramètre	u_A	u_B	
		$u_{lecture}$	$u_{précision}$
m_{solide}	\bar{m} sur 3 mesures	10^{-5}	-
Dimensions géo.	\bar{m} sur 3 mesures	10^{-3}	-
V_{solide}	$\sigma_{n-1}/\sqrt{5}$	10^{-4}	0,03 %
$V_{artificiel}$	$\sigma_{n-1}/\sqrt{5}$	10^{-4}	0,03 %

TABLEAU 2.1 – Récapitulatif des incertitudes de mesures associées à la pycnométrie hélium. [\bar{m} = moyenne arithmétique des valeurs.]

2.1.3.2 La porosimétrie par intrusion de mercure

- Généralités

La *porosimétrie par intrusion de mercure* fait partie des méthodes de caractérisation par intrusion liquide d'un réseau poral [111, 162, 194]. Il s'agit de la technique la plus répandue du fait de sa grande faisabilité (tout en considérant les mesures de sécurité associées). Elle permet de déterminer la distribution du diamètre d'entrée des pores ouverts, le volume poreux ouvert et la masse volumique vraie du matériau. La surface développée, la tortuosité, la permabilité et la compressibilité du matériau peuvent aussi être identifiées.

- Principe de fonctionnement

L'avantage d'utiliser du mercure dans cette technique provient de sa non mouillabilité, car il présente un angle de contact θ supérieur à 90° . Le principe de cette méthode, pour la première fois proposée par Edward W. Washburn en 1921 [193], repose sur l'application d'une pression afin de forcer le mercure à pénétrer dans le réseau poral, par tailles de pore croissantes. La capacité électrique résultant de la pression appliquée est proportionnelle au volume de mercure introduit. La *loi de Washburn*, exprimée par l'Éq. 2.9, donne une relation inverse entre la pression p appliquée et le diamètre d'entrée du pore d_p (m) [121, 162] :

$$d_p = -\frac{4\gamma}{p} \cos\theta \quad (2.9)$$

γ est la tension de surface du mercure et est supposée égale à $484 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. θ est l'angle de contact entre le solide et le mercure. Il dépend normalement de la nature du solide et se situe généralement entre 120° et 150° [111, 162]. Il est couramment supposé que les pores sont des cylindres parfaits, tels des capillaires, avec une ouverture circulaire afin de faciliter l'utilisation de l'Éq. 2.9.

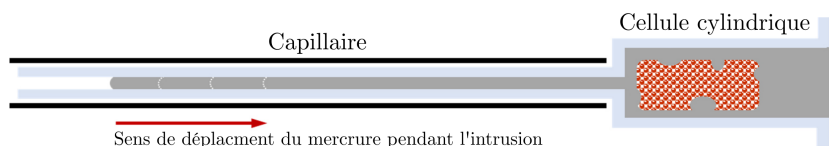


FIGURE 2.5 – Illustration d'un pénétromètre dans le principe de la porosimétrie mercure permettant l'intrusion du mercure dans le réseau poral d'un solide poreux. (Source : Anton Paar).

Le moyen expérimental permettant de réaliser cette mesure est simplement appelé « porosimètre à intrusion mercure » [194]. L'échantillon est placé dans un *pénétromètre* illustré par la Fig. 2.5. Le pénétromètre se compose d'un cylindre de verre assez large pour accueillir des échantillons de taille inférieure à 10 mm en général, et d'un capillaire permettant l'intrusion du mercure. La pression est augmentée par exemple de 0,003 à 400 MPa, ce qui correspond à des tailles de pores cylindriques de $400 \mu\text{m}$ à $3,6 \text{ nm}$, avec un angle de contact de 140° . Au fur et à mesure de l'infiltration, le volume de mercure est mesuré, ce qui permet d'évaluer la quantité de pores à la pression donnée. La courbe résultante est appelée *courbe d'intrusion*. Elle est utilisée pour le calcul du volume et de la taille des pores. Elle permet d'aboutir soit à un graphique cumulatif du volume des pores, soit à la courbe de distribution du volume introduit de mercure en $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ en fonction du diamètre.

- **Équipement d'analyse**

Le porosimètre à mercure *Micromeritics Autopore IV 9510* a été utilisé dans ces travaux. L'angle de contact moyen considéré pour le mercure est de 130° . Deux gammes de pression de mesure sont employées : une première gamme basse pression de 1 à 2 bars (14,5 à 29 psi) pour la mesure des pores de diamètres 600 à 10 μm , puis une seconde gamme haute pression de 2 à 4000 bars (29 à 58 000 psi) pour des diamètres de 10 à 0,004 μm . Un pénétromètre de volume de cellule cylindre de 5 cm^3 et de volume de tige de 0,392 cm^3 est choisi, de façon à ce que le volume poreux de l'échantillon représente au moins 20% du volume de la cellule.

Trois catégories de tailles de pores sont définies dans ces travaux, à l'image de celles employées dans les travaux de thèse de Charles [32] : les pores de l'échelle microscopique appelés *pores micro-* de diamètre entre 0,1 et 10 μm qui sont généralement des pores intra-fil ; les pores de l'échelle mésoscopique appelés *pores méso-* entre 10 et 200 μm correspondant aux pores inter-fils ; et les pores de l'échelle macroscopique dits *pores macro-* de 200 à 1000 μm que représentent les pores inter-plis. Les termes *micro-*, *méso-* et *macro-* doivent donc être entendus dans cette étude aux sens des échelles définies en Section 1.4.3.1, et non au sens de définition IUPAC. Pour le traitement des données, deux grandeurs seront retenues : le diamètre d'entrée de pore associé au volume d'intrusion le plus élevé, noté d_{Hg}^{pic} (μm) ; la proportion de volume d'intrusion dans une certaine gamme de pores par rapport à la gamme totale de [0,004-600] μm , notée de manière générale Γ_{Hg} (%), et en particulier la gamme [0,1-600] μm qui sera notée $\Gamma_{Hg}^{[0,1-600]}$.

2.1.3.3 La méthode BET

- **Généralités**

La surface ouverte développée par un matériau est aujourd'hui largement mesurée via une *isotherme d'adsorption* reposant sur le principe de physisorption et est calculée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [9].

La physisorption par des gaz tels que le diazote (N_2), l'argon (Ar), le krypton (Kr) et le dioxyde de carbone (CO_2) à des températures inférieures à 100K, reposent sur des forces de Van der Waals avec des énergies d'adsorption faibles de l'ordre de 4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [9]. Contrairement à la chimisorption qui met en jeu des énergies de sorption plus importantes, la physisorption est réversible. C'est sur ce point que repose son intérêt dans la mesure de surfaces développées.

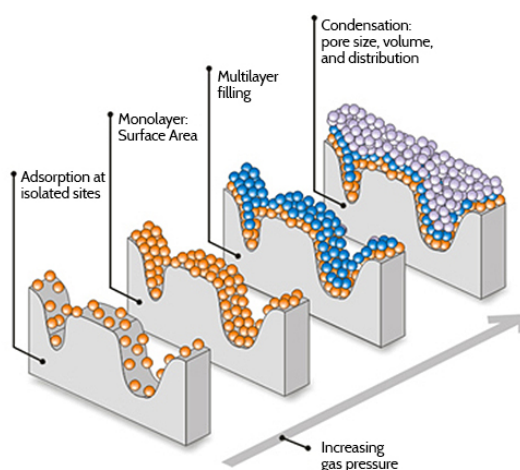


FIGURE 2.6 – Illustration de la physisorption mono- et multi-couches (*Source : Micromeritics*).

En 1918, Irving Langmuir expose son modèle d'adsorption-désorption réversible d'une mono-couche de gaz sur une surface plane de matériau en supposant qu'en conditions isothermes un gaz se comporte comme un gaz idéal [109]. Ainsi, dans ces conditions, la variation de pression de l'adsorbat dans une enceinte fermée est proportionnelle à son volume adsorbé à la surface du matériau.

En 1938, Brunauer *et al.* [23] ont adapté la théorie de Langmuir à des multi-couches de gaz adsorbé.

La Fig. 2.6 illustre la physisorption mono- et multi-couches. Il est également supposé que l'énergie d'adsorption est indépendante des sites et que les interactions ne se font que dans la direction verticale. Aujourd'hui, cette technique est largement répandue et connue sous le nom de *méthode BET*.

- **Principe de fonctionnement**

Le principe de la mesure est le suivant [9, 121, 177] : (1) l'échantillon est placé dans une cellule et est dégazé à 300K pendant un certain temps, dépendant de la taille de l'échantillon afin d'éliminer la présence de toute espèce volatile. Puis un cycle complet d'adsorption est pratiqué ; (2) après dégazage, l'échantillon est ensuite placé dans une station d'adsorption. L'acquisition de l'isotherme d'adsorption se fait par augmentation progressive de la quantité du gaz adsorbé à l'intérieur de l'enceinte fermée de volume connu en condition isotherme. À chaque incrément, la pression dans l'enceinte diminue du fait de la physisorption du gaz à la surface jusqu'à l'équilibre. La quantité de gaz adsorbée est ainsi calculée par la différence entre le volume introduit et le volume qu'il faudrait pour remplir l'« espace mort » restant. Un isotherme d'adsorption est donc acquis point par point. Un exemple caractéristique d'isotherme d'adsorption par N_2 d'un solide micro- et méso-poreux est donné en Fig. 2.7a.

La partie de l'isotherme située dans la gamme de pression relative de 0,05 à 0,30 est quasiment linéaire. Ainsi, cette partie peut être modélisée par l'Éq. 2.10, qui décrit la physisorption de la première couche d'adsorbé selon la loi BET (Fig. 2.7b) [9, 23, 121, 177] :

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} P/P_0 \quad (2.10)$$

P est la pression actuelle de l'adsorbé dans l'enceinte et P_0 sa pression de vapeur saturante, n est la masse adsorbée à la pression relative P/P_0 , n_m est la masse totale de gaz nécessaire pour former une mono-couche à la surface du matériau, et C est une constante exprimant les différences d'énergies entre une mono-couche et des multi-couches de gaz. Ceci permet de déterminer la surface totale développée par unité de volume, notée σ ou σ_v , en $m^2 \cdot m^{-3}$ et appelée appelée *TSA* pour *Total Surface Area*. L'Éq. 2.11, faisant appel à la masse volumique géométrique du matériau, permet de déterminer la surface spécifique S_{SSA} pour *Specific Surface Area* en $m^2 \cdot g^{-1}$:

$$S_{SSA} = \frac{\sigma}{\rho_{géo}} \quad (2.11)$$

Comme la méthode BET est une technique de caractérisation à l'échelle atomique, les surfaces développées évaluées par cette méthode (σ_{TSA} et S_{SSA}) seront appelées dans ces travaux *surfaces nano-géométriques*, en opposition aux *surfaces micro-géométriques* évaluées par calculs numériques sur images tomographiques dont la méthode est détaillée en Section 2.2.2.

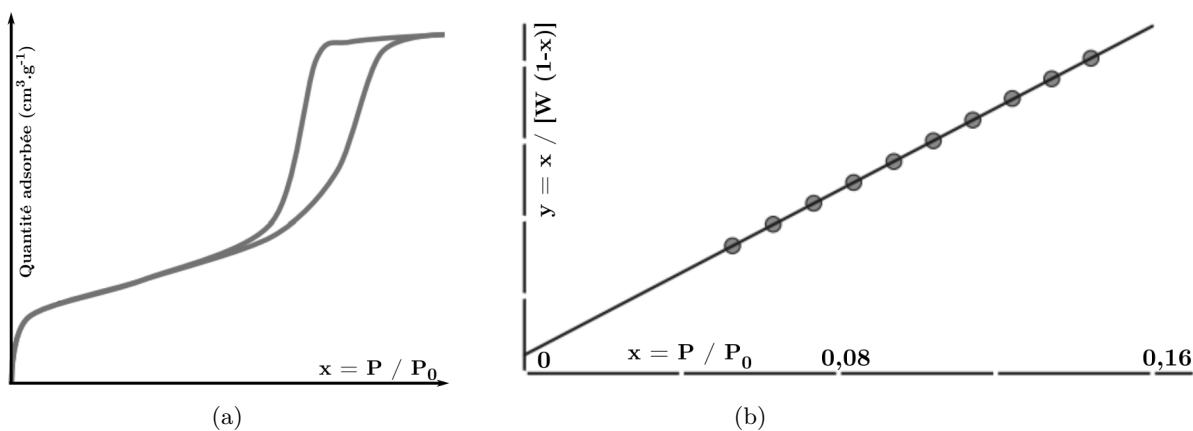


FIGURE 2.7 – (a) Isotherme d'adsorption-désorption sous N_2 dans le cas d'un solide micro- et méso-poreux selon la classification IUPAC ($x = P/P_0$, $W = n$). (b) Exemple de la détermination des paramètres de l'équation BET dans la partie linéaire d'un isotherme d'adsorption. [9]

Usuellement, le diazote à 77K est utilisé pour les mesures BET du fait de sa grande disponibilité et de son coût modéré. Cependant, il s'est avéré présenter des interactions avec certaines surfaces. C'est pourquoi, des gaz comme l'argon, moins réactifs, sont également utilisés. Le krypton à 77K peut également être employé du fait du plus petit volume de ses molécules que le diazote ou l'argon, ce qui permet de déterminer avec précision des surfaces plus faibles que 1 m^2 [177].

La méthode BET a ensuite été dérivée pour mesurer la tailles des pores et leurs distribution via la physisorption. Cette méthode est appelée *BJH* pour *Barrett-Joyner-Halenda* [9].

• Équipement d'analyse

Dans le cadre de ces travaux, les surfaces développées des matériaux ante- et post-mortem ont été mesurées par méthode BET à l'aide de l'analyseur d'adsorption *Micromeritics 3Flex* sous Kr à 77K. Les mesures ont été réalisées par l'entreprise *Micromeritics*. Le choix d'utiliser le Kr comme gaz adsorbat provient de l'analyse des mesures réalisées dans les travaux de thèse de Charles [32] par BET sous azote sur des matériaux identiques. Des surfaces inférieures à $0,5 \text{ m}^2$ ont été évaluées, ce qui a orienté le choix vers une méthode d'analyse plus précise.

Pour cette analyse, les incertitudes sont de type B et sont données à 95%.

2.1.4 Techniques de caractérisation de la microtexture et microstructure des pyrocarbones

2.1.4.1 La Microscopie Optique à Lumière Polarisée

• Généralités

La *Microscopie Optique à Lumière Polarisée* ou MOLP, est une technique de caractérisation de l'anisotropie des pyrocarbones, abordée en Section 1.1.2.4. Elle est également appelée PLOM du fait de l'anglicisme *Polarized Light Optical Microscopy*. La MOLP permet de différencier les pyrocarbones sur des sections polies lorsque les plans de graphène sont orientés perpendiculairement à la surface. C'est donc une technique parfaitement adaptée pour caractériser la nature des matrices PyC déposées sur des fibres par CVI.

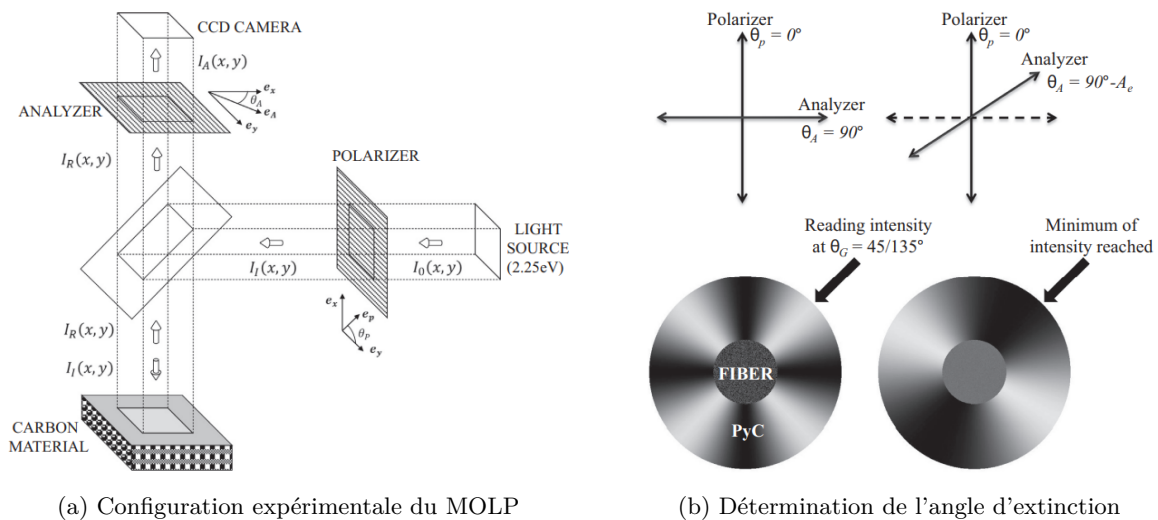


FIGURE 2.8 – (a) Configuration expérimentale du microscope optique numérique à lumière polarisée. (b) Schéma de la rotation de l'analyseur et détermination de l'angle d'extinction. [63]

Les pyrocarbones anisotropes ont la particularité d'être biréfringents, c'est-à-dire que leur indice de réfraction n'est pas unique, et la lumière s'y propage de manière anisotrope [63, 189]. Ils forment une *croix de Malte* dont l'aspect varie entre les différents types de pyrocarbone. Les PyC LL présentent une croix peu contrastée aux contours bien définis, alors que celle des LR est très contrastée avec des contours irréguliers, celle des LRé est très contrastée aux contours lisses, et celle des LS est peu contrastée mais très irrégulière.

- Principe de fonctionnement

Pour rendre compte de cette biréfringence, l'équipement MOLP est ainsi composé d'un *Microscope Optique* (MO) souvent numérique, associé à un polariseur dans le faisceau incident et à un analyseur en position croisée (*i.e.* à 90°) dans le faisceau réfléchi, comme schématisé par la Fig. 2.8a. L'analyseur est tourné jusqu'à ne plus observer que deux zones d'extinction, comme illustré en Fig. 2.8b. La valeur de l'angle de rotation de l'analyseur correspond à l'angle d'extinction. Cette méthode, dite de « l'angle d'extinction », permet de quantifier l'anisotropie via le paramètre A_e , et ainsi de différencier les types de PyC (Section 1.1.2.4).

Grâce à la technique MOLP, l'orientation des grains peut être déterminée. La Fig. 2.9 présente une échelle d'anisotropie en valeur d'angle d'extinction, une échelle d'orientation et une cartographie circulaire d'orientation à laquelle est superposée l'échelle d'anisotropie. Les différences entre les différents types de pyrocarbone peuvent aussi se distinguer sur les cartographies d'orientation.

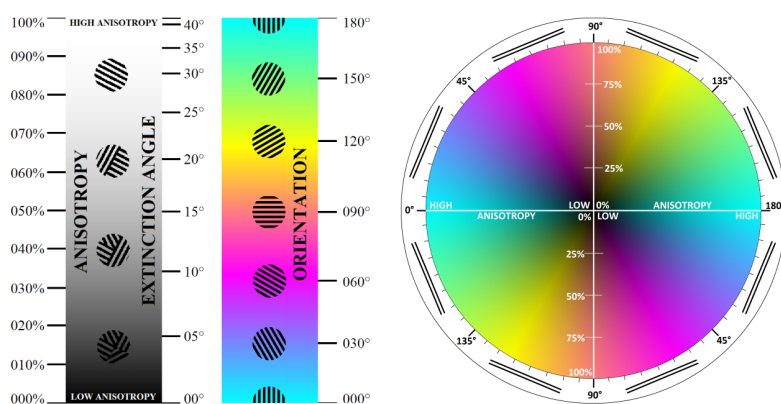


FIGURE 2.9 – Échelles d'anisotropie et d'orientation, et cartographie circulaire d'orientation superposée par les niveaux de gris indiquant l'anisotropie. [63]

- Équipement de caractérisation

Le microscope optique numérique utilisé dans ces travaux est le *Nikon ME600L*, équipé d'un polariseur et d'un analyseur motorisés, tel que représenté sur la Fig. 2.8a. Il est également équipé d'une caméra CCD. Toutes les analyses MOLP sont réalisées selon la méthode développée et décrite dans les travaux de Gillard *et al.* [63].

Avant analyse, les échantillons de composites C/C sont enrobés dans une résine époxy transparente *EpoFix (Struers)*, puis polis sur disques SiC avec pâte diamantée jusqu'à un grain de $1\ \mu\text{m}$ grâce à la polisseuse automatique à pistons *TegraPol-31 (Struers)*. Les échantillons sont orientés de manière à ce que les plans graphéniques du pyrocarbone entourant une fibre soient perpendiculaires à la surface d'analyse.

Les valeurs des angles d'extinction considérés dans ce travail basées sur la méthode des travaux de Gillard *et al.* [63], sont répertoriées en Section 1.1.2.4.

2.1.4.2 La spectroscopie Raman

- Généralités

Parmi les interactions possibles d'un corps avec la lumière, il existe l'absorption, la réflexion et la diffusion. La diffusion se décompose en deux types de rayonnement : élastique (diffusion de *Rayleigh*) et inélastique (diffusion *Raman*). La *spectroscopie Raman* repose donc sur le principe de la détection du rayonnement issue de la diffusion Raman d'un corps en interaction avec la lumière [69]. Les photons Raman ont une énergie différente de ceux de la lumière incidente. Cette différence d'énergie est caractéristique d'états vibrationnels des liaisons des molécules ou des cristaux, et donc de la nature et de leur agencement dans le solide.

- Principe de fonctionnement

C'est une technique non destructive, qui ne nécessite pas de préparation contraignante et qui peut être utilisée sur des échantillons de petite taille. Il existe différents types d'excitations monochromatiques : IR-Raman (laser infra-rouge), NIR Raman (proche infra-rouge), UV-Raman (ultraviolet), rayons X [69]. La Fig. 2.10 propose un schéma simplifié d'une configuration expérimentale de caractérisation par spectroscopie Raman. Un laser illumine un échantillon à travers une série de miroirs et de lentilles permettant de le concentrer. L'interaction lumière-matériau produit un *spectre*, principalement composé de rayonnements Rayleigh. Un filtre coupe-bande est donc positionné pour ne conserver que les rayonnements Raman. Le spectre de dispersion final est obtenu par le passage du rayonnement à travers un réseau de diffraction. Le faisceau laser incident et la lumière diffusée traversent un objectif de microscope, ce qui permet l'enregistrement d'un spectre avec une résolution latérale d'environ $1\ \mu\text{m}$ (objectif $\times 100$).

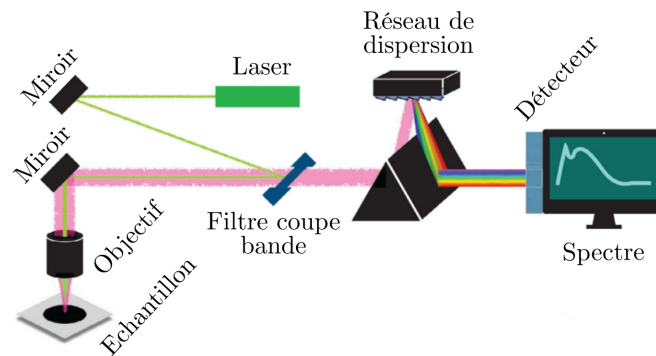
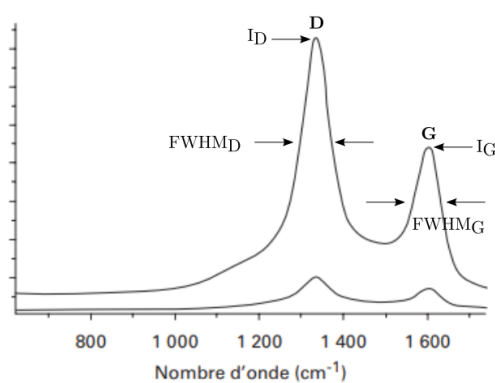
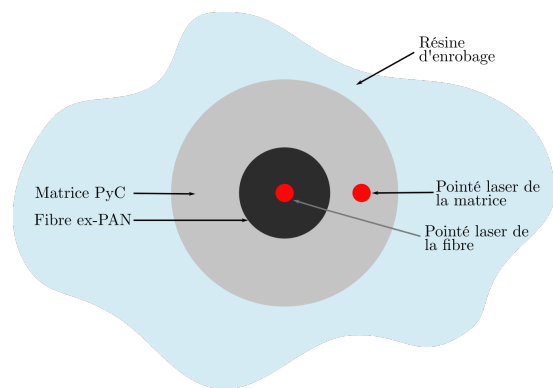


FIGURE 2.10 – Configuration expérimentale d'un spectromètre Raman. [69]

Les premières études concernant la caractérisation des graphites et pyrocarbones par spectroscopie Raman remontent aux années 1970. On peut notamment citer celles de Tuinstra et Koenig [180] et Nakamizo *et al.* [136].



(a) Spectre Raman d'un pyrocarbone



(b) Illustration du pointé laser sur un système fibre/matrice

FIGURE 2.11 – (a) Spectre Raman du premier ordre typique d'un pyrocarbone. [189] (b) Schéma du pointé laser par spectroscopie Raman lors de l'analyse d'un pyrocarbone en coupe transverse.

La gamme $1000\text{-}1700\ \text{cm}^{-1}$ du spectre Raman des graphites et pyrocarbones contient plusieurs bandes intenses de premier ordre pouvant se recouvrir partiellement. La Fig. 2.11a est un exemple d'un spectre en longueur d'onde obtenu par spectroscopie Raman ($\lambda_{\text{laser}} = 632,8\ \text{nm}$) sur un pyrocarbone LR. Deux pics principaux se distinguent : la *bande G* à environ $1610\ \text{cm}^{-1}$ est issue du mode de vibration E_{2g} du graphite monocristallin ; la *bande D* à environ $1340\ \text{cm}^{-1}$ n'existe qu'en présence de défauts et est issue d'un processus de résonance [189]. Lorsque le pyrocarbone est peu cristallisé et présente beaucoup de défauts, la bande G est généralement large et mal définie. Elle est en réalité issue de la contribution de deux

bandes : la bande G décalée à environ 1580 cm^{-1} et une bande D', elle aussi associée aux défauts, à environ 1610 cm^{-1} [181]. Des ajustements par des fonctions adaptées permettent en général de les déconvoluer.

Les informations transmises par ce type de spectre sont de natures structurale et texturale, comme expliqué succinctement en Section 1.1.2.4. En effet, les largeurs à mi-hauteur des bandes D et G notées $FWHM_D$ ou G (Fig. 2.11a) donnent une information de structure en étant proportionnelles à la quantité de défauts et au degré de graphitisation. Les travaux de Rouzaud *et al.* [163] ont montré que les défauts influençant le signal Raman sont les ondulations intra-plan.

Le rapport des intensités des bandes D et G, noté I_D/I_G , fournit également une information structurale. Il a été montré inversement proportionnel à la longueur de référence L_a par les travaux de Tuinstra et Koenig [180], même si depuis des études plus complètes ont permis de corréliser plus fidèlement d'autres caractéristiques d'un spectre Raman à L_a (voir Section 1.1.2.4).

Il est possible d'extraire d'autres spécificités d'un spectre Raman relatives à la texture du pyrocarbone, telles que le ratio d'anisotropie, noté R_A [189]. Ceci nécessite l'emploi supplémentaire d'un polariseur de la lumière incidente et d'un analyseur de la lumière diffusée. Cette caractérisation fournit le même type d'information que la MOLP, c'est-à-dire l'orientation préférentielle des couches graphéniques dans le dépôt.

• Équipement de caractérisation

Le spectroscope Raman utilisé dans ces travaux est un *LabRAM HR* (Horiba-Jobin Yvon). La longueur d'onde du laser est de $632,8\text{ nm}$, ce qui correspond à un laser de couleur rouge. La résolution du réseau de diffraction a été maintenue à $600\text{ traits.mm}^{-1}$. Une fente de $100\text{ }\mu\text{m}$ est utilisée.

Avant caractérisation, les échantillons de composites C/C sont enrobés dans une résine époxy transparente *EpoFix* (Struers), puis polis sur disques SiC avec pâte diamantée jusqu'à un grain de $1\text{ }\mu\text{m}$ grâce à la polisseuse automatique à pistons *TegraPol-31* (Struers). Cette méthode est reproduite d'après les travaux de Lespade *et al.* [112], dans lesquels il est précisé qu'il faut rester vigilant concernant le polissage, qui peut conduire au soin des défauts. Les échantillons sont orientés de manière à ce que les plans graphéniques du pyrocarbone entourant une fibre soient perpendiculaires à la surface d'analyse.

Le grossissement du microscope de $\times 100$ a permis d'obtenir une résolution suffisante garantissant des pointés par le laser précis sur la fibre et la matrice individuellement. Comme l'illustre la Fig. 2.11b, la fibre est pointée en son centre, tandis que pour la matrice, le pointé est réalisé dans le milieu de l'épaisseur.

Une correspondance par une fonction de Lorentz a pu être trouvée pour chacune des bandes caractéristiques du premier ordre D, G et D' à 1340 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} respectivement via le logiciel *LabSpec 5*, après correction linéaire de la ligne de base. Afin d'affiner cette correspondance, deux bandes supplémentaires nommées I et D'' sont ajoutées à 1170 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} par des fonctions de Gauss, selon la méthode décrite par Vallerot *et al.* [181].

Les calculs d'incertitudes des paramètres $FWHM_D$, $FWHM_G$, I_D/I_G et L_a , par la méthode de Mallet-Ladeira [125] via l'Éq. 1.3 pour ce dernier, ont été calculés à 95% selon les règles énoncées en Section 2.1.1. Le Tableau 2.2 résume les incertitudes prises en compte.

2.1.4.3 L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

• Généralités

La *Diffraction des Rayons X* (DRX), ou XRD de l'anglicisme *X-Ray Diffraction*, permet d'analyser et quantifier l'arrangement à grande distance de matériaux cristallins [26, 86]. Elle permet d'obtenir des informations de structure telles que les paramètres cristallins, la taille des grains, le degré de cristallinité et la nature des défauts. Dans le cas des matériaux carbonés, l'écart inter-feuillets d_{002} et les longueurs de cohérence L_c et L_a peuvent être obtenus, sur matériaux broyés ou non broyés [17, 45, 60, 167, 181, 189, 198, 201].

Paramètre	u_A	u_B	
		$u_{lecture}$	$u_{précision}$
$FWHM_D^{fibre}$	\bar{m} sur 5 mesures	10^{-4}	-
$FWHM_D^{matrice}$	\bar{m} sur 10 mesures	10^{-4}	-
$HWHM_G^{fibre}$	\bar{m} sur 5 mesures	10^{-4}	-
$HWHM_G^{matrice}$	\bar{m} sur 10 mesures	10^{-4}	-
I_D/I_G^{fibre}	\bar{m} sur 5 mesures	10^{-2}	-
$I_D/I_G^{matrice}$	\bar{m} sur 10 mesures	10^{-2}	-

TABLEAU 2.2 – Récapitulatif des incertitudes de mesures associées aux caractérisations par spectroscopie Raman. [\bar{m} = moyenne arithmétique des valeurs.]

• Principe de fonctionnement

L'analyse DRX repose sur la diffraction d'un faisceau (monochromatique ou non) de rayons X par le réseau cristallin du matériau positionné à un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon [86, 167]. Les rayons X constituent le type de rayonnement retenu pour cette analyse du fait de la contrainte de diffraction nécessitant une longueur d'onde du faisceau incident inférieure à la taille du réseau de diffraction (*i.e.* la distance inter-atomique). La source utilisée est une cathode à filament (Cu, Fe, Co, etc.). Un détecteur analyse l'intensité de diffraction à toutes les positions de 0 à 2θ par rapport à la source. La Fig. 2.12a illustre la configuration expérimentale d'analyse d'un *diffractomètre*. L'intensité de la diffraction dépend de l'orientation par rapport au faisceau incident et de la position de chaque atome dans le réseau cristallin. Le *diagramme de diffraction*, ou *diffractogramme*, indique ainsi l'intensité de la diffraction selon 2θ . Un exemple pour un carbone turbostratique est donné en Fig. 2.12b.

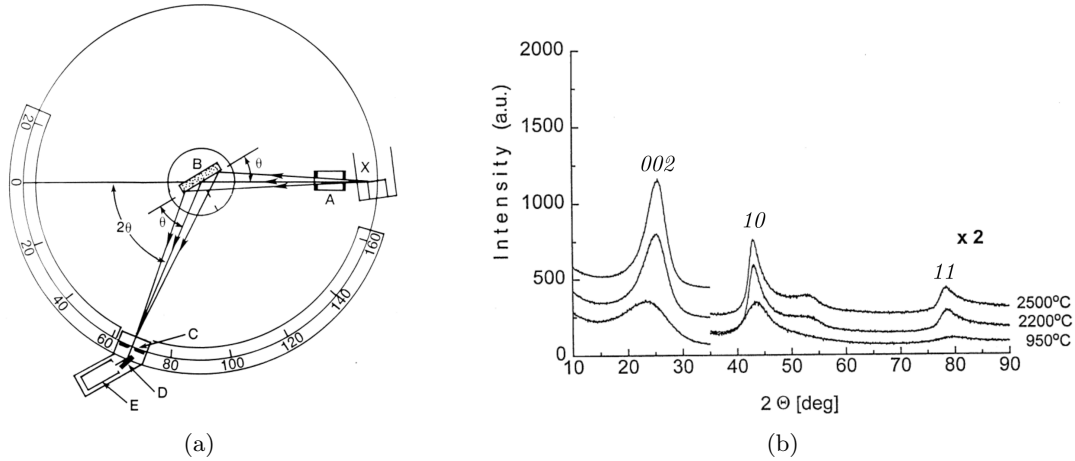


FIGURE 2.12 – (a) Schéma d'un diffractomètre (X = source de rayons X; A = collimateur; B = échantillon; C = fente; D = monochromateur; E = détecteur). (b) Exemple de diffractogramme de composites C/C non broyés à différentes températures de traitement thermique. [45]

Le réseau réciproque d'un carbone turbostratique entraîne l'apparition de pics principaux 10 et 11, et de pics 002, 004 et 002 associés aux réflexions [189]. L'écart-inter feuillet d_{002} est obtenu par la *loi de Bragg* suivante à partir du pic 002 [17, 60, 167, 189, 198] :

$$n\lambda = 2 d_{002} \sin\theta \quad (2.12)$$

où n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau incident, et θ l'angle de diffraction du pic 002. La longueur de cohérence L_c est obtenue via la *loi de Scherrer* à partir de la largeur à mi-hauteur du pic 002 [17, 167, 181, 189, 198] :

$$L_c = \frac{K \lambda}{\beta_{002} \cos\theta} \quad (2.13)$$

où K une constante valant 0,9 ou 1 [189], β_{002} la largeur à mi-hauteur du pic 002 en radians et θ l'angle de diffraction de ce même pic. Quant à L_a , il est obtenu via la mesure de la largeur à mi-hauteur des bandes 10 ou 11 et selon la *loi de Warren* suivante similaire à la *loi de Scherrer* [181, 189] :

$$L_a = \frac{K \lambda}{\beta_{10 \text{ ou } 11} \cos\theta} \quad (2.14)$$

où K vaut 1,77 ici [189], $\beta_{10 \text{ ou } 11}$ la largeur à mi-hauteur des pics 10 ou 11 en radians et θ l'angle de diffraction de ces mêmes pics. Il a été reporté dans la littérature que le développement des pics 10 et 11 est caractéristique de la structure tri-dimensionnelle du carbone [60].

- **Équipement de caractérisation**

L'équipement de diffraction des rayons X employé dans ces travaux est le diffractomètre *Bruker D8 Advance* en configuration θ - 2θ *Bragg-Brentano* en fente fixe, équipé d'une anti-cathode en cuivre. Trois rayonnements monochromatiques en sont émis : $K_{\alpha 1}$ à la longueur d'onde $\lambda = 0,154$ nm, $K_{\alpha 2}$ et K_{β} . Un filtre en nickel placé avant le détecteur permet de s'affranchir de la K_{β} dans l'acquisition du diffractogramme. Il est aussi possible de s'affranchir de la $K_{\alpha 2}$ (après acquisition) par post-traitement du diffractogramme. Ainsi, seule la raie $K_{\alpha 1}$ est utilisée pour le post-traitement.

- **Préparation des échantillons**

Deux configurations d'analyses des échantillons (fibres, C/C) sont reportées dans la littérature : bruts [45] ou broyés [181]. Dans cette étude, il est choisi de travailler avec des matériaux broyés. Les fibres issues des textures sèches sont également broyées. Le broyage est réalisé à sec dans un bol en acier inoxydable de capacité 10 mL avec une bille de 12 mm de diamètre, grâce au vibro-broyeur *Retsch MM200* à une fréquence de 25 Hz pendant 1 à 4 h selon le matériau.

- **Traitement du diffractogramme**

Le diffractogramme obtenu est corrigé et post-traité selon la procédure détaillée dans les travaux de Vignoles *et al.* [189]. Seules les évolutions des intensités de diffraction autour de l'angle $2\theta = 25^\circ$, correspondant au pic 002 , sont analysées ici. L'écart inter-feuillets d_{002} et la longueur de cohérence perpendiculaire L_c sont alors identifiés via les Éqs. 2.12 et 2.13 respectivement, avec $K = 0,9$. Vallerot *et al.* [181] ont montré que pour un C/C dense les paramètres structuraux (position et largeur des pics) sont identiques entre un C/C broyé et un C/C brut, et que la contribution des fibres sur le diffractogramme au milieu de celle de la matrice peut être négligée. Cependant, tous les matériaux de cette étude ne sont pas des composites complètement densifiés et la contribution des fibres pourrait être non négligeable dans le diffractogramme des C/C poreux avec une intensité qu'il est difficile d'estimer. Si cela est cas, le paramètre structural qui devrait être le plus impacté serait la longueur de cohérence perpendiculaire L_c , puisqu'elle est dépendante de la largeur à mi-hauteur du pic 002 . Un soin particulier devra donc être apporté à l'interprétation de ce paramètre. L'écart inter-feuillets d_{002} , dépendant uniquement de la position du pic, le sera également, mais dans une moindre mesure.

2.1.5 L'analyse thermogravimétrique

Le moyen d'oxydation principal de ces travaux est un équipement d'Analyse Thermogravimétrique. Cette section s'emploie à donner quelques généralités concernant ce moyen d'étude de comportement, puis détaille l'équipement utilisé dans ces travaux, ainsi que les conditions thermochimiques et le traitement des données.

2.1.5.1 Généralités

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG), ou *thermogravimétrie*, a été définie par l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) comme étant une « *technique de mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température* » [165, 195].

Cette technique expérimentale peut ainsi être employée pour suivre tout phénomène physique et/ou chimique engendré par un changement de température et impliquant une variation de masse (*i.e.* perte ou

gain) comme l'évaporation, la désorption, l'oxydation, la sublimation, la décomposition, la déshydratation [152, 156, 165, 195]. L'analyse peut se faire en palier de température (*i.e.* température constante) ou en gradient. Les transformations qui ne s'accompagnent pas d'un changement de masse comme la fusion ou la cristallisation peuvent être révélées avec des équipement spéciaux, comme la DSC (Differential Scanning Calorimetry) [195]. L'analyse des espèces volatiles produites lors des différentes transformations peut être réalisée en associant un spectromètre de masse à l'ATG (Annexe B).

Ainsi, les deux éléments essentiels d'une ATG sont : le moyen de chauffe et le moyen de mesure de la variation de masse [165, 195].

L'enceinte d'une ATG est bien souvent cylindrique, verticale ou horizontale selon la configuration du système de balance. La chambre d'analyse se doit d'être séparée du système de chauffe afin de garantir le contrôle de l'atmosphère. Elle est généralement constituée de quartz ou d'alumine afin de garantir une étanchéité chimique et une inertie thermique. La chauffe de la chambre est réalisée électriquement grâce à un résistor (tantale, platine, graphite, tungstène, etc.) entourant l'enceinte. Le résistor est généralement protégé par un gaz neutre. L'ensemble est isolé thermiquement. Afin de limiter les effets de rayonnement et de convection, des écrans thermiques le long de la chambre peuvent être positionnés. La Fig. 2.13a illustre cet assemblage dans le cas d'une configuration verticale. Il existe des ATG présentant un système de chauffe par rayonnement infrarouge [195].

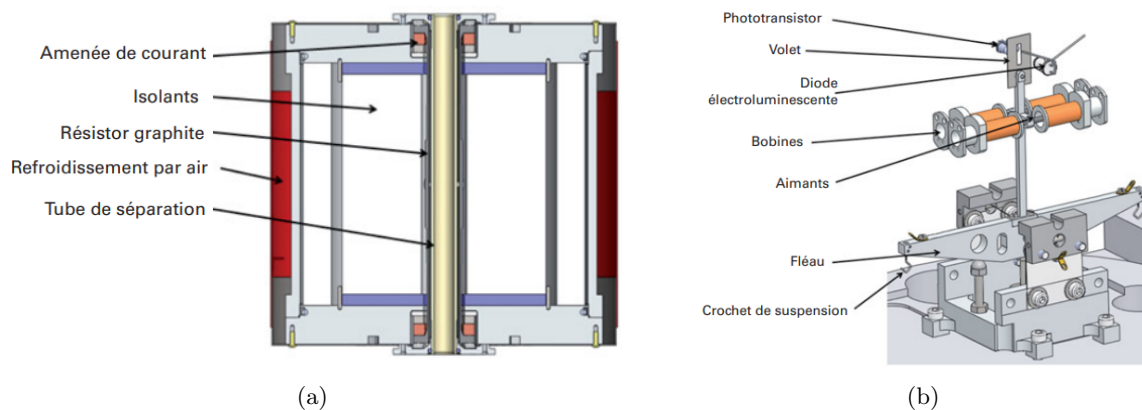


FIGURE 2.13 – Illustration d'une ATG verticale *SETARAM* et de son système de balance. (a) Four à résistor en graphite refroidi à air. (b) Mécanisme des balances actuelles à capteur électromagnétique. [195]

Historiquement, le premier système de relevé de masse sous chauffe dont il existe une trace écrite, appelé *thermobalance*, date de 1931. Il a été par la suite grandement amélioré et commercialisé à partir de 1958 avec l'instauration d'un ressort dont la mesure de la variation de l'élongation permettait le suivi de la variation de masse [195]. Aujourd'hui, les balances sont essentiellement constituées d'un fléau (Fig. 2.13b) relié à l'échantillon et d'un capteur de variation, en général électromagnétique. L'objectif étant de conserver une mesure stable sur la durée totale de l'expérience, pouvant durer parfois plusieurs heures. Il existe trois types de disposition fléau-échantillon : horizontale, verticale soutenue et verticale suspendue. C'est à cette dernière catégorie que s'apparente l'équipement ATG utilisé dans ces travaux.

2.1.5.2 Équipement utilisé et caractéristiques techniques

L'équipement ATG utilisé dans ces travaux pour l'étude du comportement à l'oxydation est une ATG *SETARAM Setsy 1600*, dont la configuration et le système de balance suspendu vertical sont similaires aux schémas de la Fig. 2.13. Les températures d'études maximales sont 1400°C sous O_2 et CO_2 , et 1200°C en atmosphère humide.

La chambre d'oxydation est en alumine. Son diamètre interne est $17,8\text{ mm}$ [200]. Elle est entourée d'un résistor en graphite permettant la chauffe de l'enceinte. Une circulation d'argon est maintenue autour du résistor pour assurer sa protection. Un écran thermique en alumine est placé dans la partie basse de l'enceinte, au-dessus du niveau le plus bas de suspension de l'échantillon. Le système de relevé de variation de masse est une balance électromagnétique suspendue verticale d'une précision de $10\ \mu\text{g}$. Elle possède deux gammes de mesure : une gamme de précision à $\pm 20\text{ mg}$, et une gamme large à $\pm 200\text{ mg}$.

Pour sa protection vis-à-vis du gaz d'analyse, la balance est maintenue au cours de l'essai en atmosphère neutre d'hélium. La Fig. 2.14 propose une représentation schématique de l'ensemble de la configuration expérimentale.

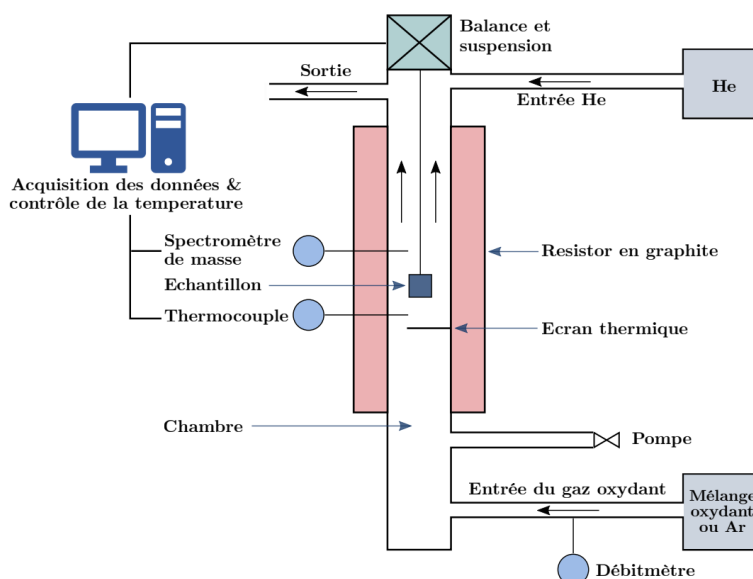


FIGURE 2.14 – Schéma de l'équipement ATG SETARAM Setsys 1600.

Les échantillons de composites C/C se présentent sous forme de cubes d'environ 6 mm de côté (Fig. 2.15a). Un porte-échantillon de type « panier » ajouré en platine et alumine (Fig. 2.15b) est utilisé pour réaliser la suspension de l'échantillon. Un soin particulier est apporté au placement de l'échantillon avec l'aiguillage Z orienté vers le bas.

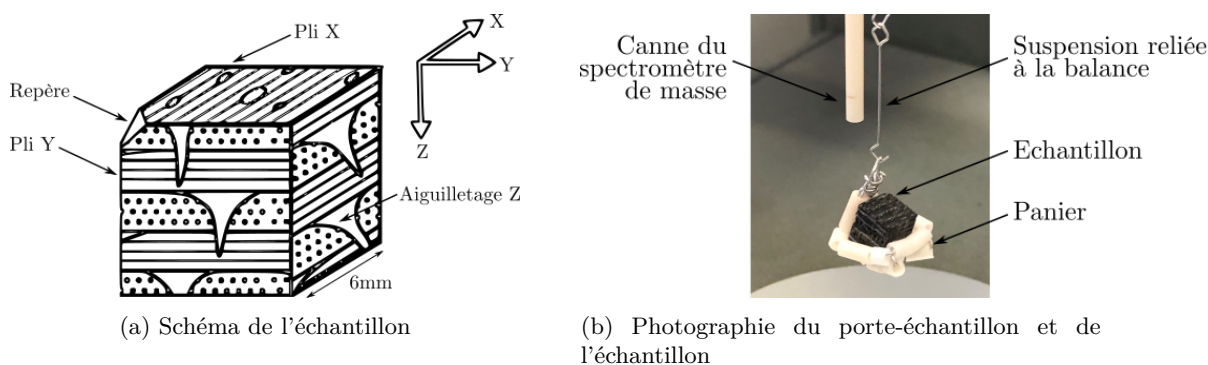


FIGURE 2.15 – Échantillon et porte-échantillon du montage expérimental ATG. (a) Schéma d'un échantillon de C/C en ATG. (b) Photographie d'un échantillon C/C dans le panier porte-échantillon suspendu hors de l'enceinte de l'ATG.

L'injection des gaz (neutre ou mélange oxydant) se fait par le bas de l'enceinte. La circulation est ainsi orientée de bas en haut, à l'opposé de la gravité. Le débit total maximal ne peut excéder 2 L.h^{-1} , *i.e.* $33,33 \text{ sccm}$ ($\text{sccm} = \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en conditions standards de température et de pression). Les gaz oxydants disponibles (et leur débit maximal) sont : le dioxygène (33 sccm), le dioxyde de carbone (7 sccm) et la vapeur d'eau dont l'approvisionnement est contrôlé par un bain thermostaté. Le gaz neutre permettant le mélange oxydant est le diazote N_2 (33 sccm). La Section 2.1.5.4 suivante détaille les conditions thermochimiques employées dans les différentes études.

Un thermocouple situé en amont de l'échantillon permet un relevé continu de la température. Un spectromètre de masse (voir Annexe B) est associé à l'ATG. Son capillaire de prélèvement se situe en aval de l'échantillon dans le sens de la circulation des gaz (Fig. 2.15b). Enfin, l'ensemble des acquisitions (variation de masse, température, spectrométrie de masse) est suivi grâce à un ordinateur de contrôle.

2.1.5.3 Préparation des échantillons

Les échantillons cubiques, de 6 mm de côté, sont découpés dans des blocs massifs de composites C/C grâce à une scie à fil diamantée *ESCIL W6234*. Par souci de régularité, les 6 faces sont polies manuellement sur des disques SiC à 150 tours.min⁻¹. Un léger repère est créé sous forme d'un angle cassé afin de repérer facilement le sens de l'aiguilletage. La Fig. 2.15a donne un schéma représentatif de ces échantillons.

Après nettoyage en bain à ultrason dans un mélange éthanol/acétone, les échantillons sont placés en étuve à 110°C pendant une dizaine d'heures pour faciliter l'évaporation des solvants.

Leur masse et dimensions X , Y et Z initiales sont mesurées par la balance *Precisa XR 205SM-DR* de précision 10⁻⁵ g et le micromètre digital *Mitutoyo 0-25 mm/0,001 mm*. Les calculs d'incertitudes sont réalisés conformément à la Section 2.1.1.

2.1.5.4 Résumé des conditions thermochimiques des essais d'oxydation

Avant chaque essai, l'échantillon, le panier et l'ensemble panier+échantillon sont pesés individuellement sur une balance de laboratoire *Precisa XR 205SM-DR* de précision à 10⁻⁵ g.

Après positionnement du système panier+échantillon, la balance est équilibrée. Ainsi la valeur « de masse » mesurée au cours du temps est une valeur relative. Un pompage sous vide secondaire de l'enceinte est réalisé, puis elle est remise sous atmosphère neutre d'argon avant l'essai.

Tous les essais d'oxydation sont réalisés en conditions isothermes (*i.e.* à un palier de température fixée). Le programme de chauffe d'un essai d'oxydation est le suivant et est schématisé par la Fig. 2.16a :

- (1) palier à l'ambiante pendant 5 min sous gaz neutre (*i.e.* argon) ;
- (2) montée à 100°C à une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹ sous gaz neutre ;
- (3) palier à 100°C pendant 10 min afin de forcer l'évaporation d'eau résiduelle sous gaz neutre ;
- (4) montée à la température d'oxydation T_{ox} à 10°C.min⁻¹ sous gaz neutre ;
- (5) 10 min de palier isotherme à la température d'oxydation sous gaz neutre ;
- (6) oxydation à la température de palier T_{ox} pendant un temps t_{ox} ;
- (7) 10 min de palier isotherme à la température d'oxydation sous gaz neutre ;
- (8) descente en température jusqu'à 25°C à 10°C.min⁻¹ sous gaz neutre.

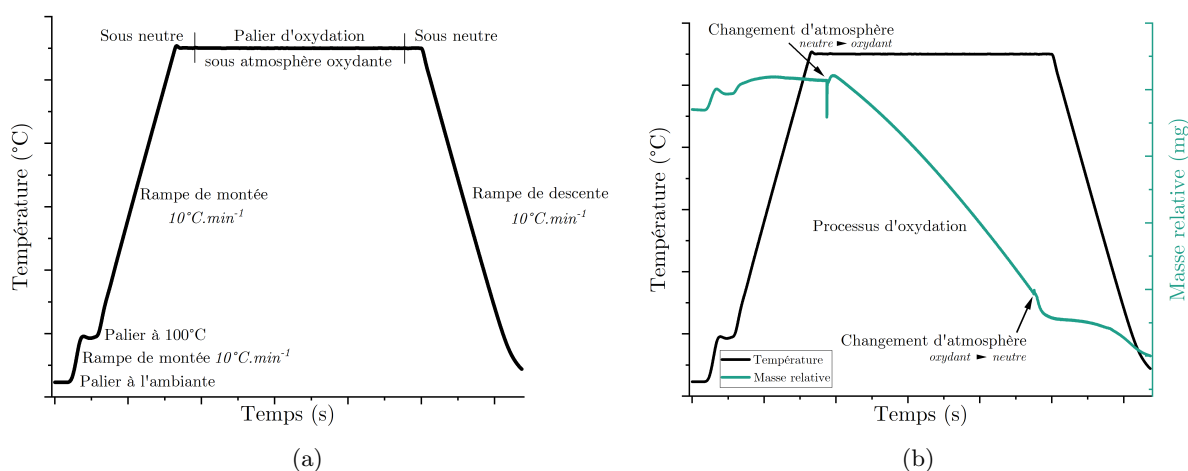


FIGURE 2.16 – (a) Illustration du programme de chauffe d'un essai d'oxydation. (b) Courbe typique d'oxydation.

Pour les tests de comportement, l'oxydant est toujours en proportion 20% / 80% en pression partielle (*i.e.* 20kPa / 80 kPa) par rapport au gaz neutre qui est N₂. Les espèces oxydantes O₂, CO₂ et H₂O ont été utilisées pour réaliser les mélanges d'atmosphères oxydantes O₂/N₂ (*i.e.* air sec), CO₂/N₂, H₂O/N₂ (*i.e.* vapeur d'eau). Étant donné que les essais se déroulent à pression atmosphérique, le mélange est réalisé par ajustement des débits dans le cas des gaz N₂, O₂, et CO₂ ou d'un bain thermostaté pour H₂O. Les débits sont gérés par un contrôleur. Pour un débit total de 33,33 sccm, l'espèce oxydante est calibrée à 6,67 ± 0,34 sccm et l'azote à 26,66 ± 1,06 sccm. Les incertitudes sont calculées à 95% selon la méthode de la Section 2.1.1. Le report de ces incertitudes en termes de pression partielle correspond à 20 ± 1 kPa / 80 ± 3 kPa. Le bain thermostaté, quant à lui, est réglé à une température de 60°C afin d'obtenir une pression partielle d'H₂O de 20 kPa dans le gaz neutre. Le Tableau 2.3 offre un résumé des conditions rencontrées dans les sections suivantes.

Essai	Atmos.	Pressions partielles <i>kPa</i>	Débits ou T _{bain} <i>sccm ou °C</i>	Gamme de température <i>°C</i>	Gamme de durée <i>h</i>
Comportement à l'O₂ Sections 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4	O ₂ / N ₂	20 / 80	6,67 / 26,66	[450 - 1100]	[0,25 - 70]
Comportement à l'H₂O Section 3.5	H ₂ O / N ₂	20 / 80	60°C / 26,66	[800 - 950]	[15 - 50]
Comportement au CO₂ Section 3.5	CO ₂ / N ₂	20 / 80	6,67 / 26,66	[800 - 875]	[15 - 70]

TABLEAU 2.3 – Récapitulatif des conditions thermochimiques des essais de comportement à l'oxydation en ATG.

2.1.5.5 Traitement des données thermogravimétriques

Au cours d'une analyse thermogravimétrique, les évolutions de la masse relative (*i.e.* une perte de masse ici) en milligramme et de la température en °C sont acquises sur toute la durée du programme (Fig. 2.16b). La résolution de la courbe de perte de masse dépend de la gamme de mesure choisie, précision ou large.

La vitesse de perte de masse, notée \dot{m} , correspond à la pente de la courbe de perte de masse dans la gamme de durée correspondant au palier d'oxydation. Elle est définie par l'Éq. 2.15 et s'exprime en mg.s⁻¹. Il peut arriver que la courbe de perte de masse ne soit pas linéaire et présente des variations de pente correspondant à différents régimes d'oxydation. Dans ce cas, la pente est calculée dans chaque régime.

$$\dot{m} = -\frac{dm}{dt} \quad (2.15)$$

Le flux de perte de masse $j_{exp}^{géo}$ est défini par l'Éq. 2.16, où $S_{géo}$ est la surface géométrique de l'échantillon. $j_{exp}^{géo}$ s'exprime en mg.m⁻².s⁻¹.

$$j_{exp}^{géo} = -\frac{dm}{dt} \frac{1}{S_{géo}} \quad (2.16)$$

Un autre type de flux peut être défini en prenant en compte, non pas la surface géométrique de l'échantillon, mais la surface développée dans le volume poreux. Elle est notée S_{vol} et est calculée selon l'Éq. 2.23 en Section 2.2.2 ci-après. Le flux j_{exp}^{vol} (mg.m⁻².s⁻¹) est ainsi défini comme suit :

$$j_{exp}^{vol} = -\frac{dm}{dt} \frac{1}{S_{vol}} \quad (2.17)$$

La vitesse expérimentale de recul \dot{r}_{exp} (m.s⁻¹) peut être définie par l'Éq. 2.18 :

$$\dot{r}_{exp} = \frac{j_{exp}^{géo}}{\rho_{géo}} \quad (2.18)$$

Le taux d'oxydation total, ou burn-off, noté τ et exprimé en % par l'Éq. 2.19, est également défini. Il permet d'exprimer la variation de masse de l'échantillon m_t au temps t par rapport à sa masse initiale m_0 :

$$\tau = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (2.19)$$

Un taux d'oxydation en fonction du temps $\dot{\tau}$ exprimé en $\%.s^{-1}$ peut également être défini par l'Éq. 2.20 :

$$\dot{\tau} = \frac{dm}{dt} \frac{1}{m_0} \quad (2.20)$$

Le ratio de consommation R_0 (%) évalue la quantité d'espèces oxydantes consommée par mole de carbone à tout instant par rapport à la quantité apportée dans l'enceinte. Il est défini comme suit :

$$R_0 = \frac{n_{ox}^{consommé}}{n_{ox}^{apporté}} = \frac{\dot{m}}{M_C} \frac{\mathcal{R}T}{qP_{ox}} \quad (2.21)$$

où $n_{ox}^{consommé}$ (mol) est le nombre de moles d'oxydant consommées, $n_{ox}^{apporté}$ (mol) est le nombre de moles de l'espèce oxydante apportées, \dot{m} ($g.s^{-1}$) la vitesse de perte de masse, M_C est la masse molaire du carbone ($g.mol^{-1}$), q est le débit du mélange gazeux dans l'enceinte ($m^3.s^{-1}$), P_{ox} est la pression partielle de l'espèce oxydante dans le mélange gazeux en entrée de l'enceinte (Pa), \mathcal{R} ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) est la constante des gaz parfait et T est la température (K).

En d'autres termes, R_0 donne une indication quant à la quantité restante d'espèces oxydantes à la paroi de l'échantillon en cours d'oxydation par rapport à sa quantité initiale en entrée de l'enceinte. Pour la même ATG que celle utilisée dans ces travaux, Zancanaro *et al.* [200] ont identifié que lorsque cette quantité restante est inférieure à 99% de la quantité d'entrée, soit que le ratio de consommation est supérieur à 1%, la cinétique de réaction est affectée par le transport de masse. Le régime d'oxydation en surface de l'échantillon n'est alors plus seulement contrôlé par la réaction : des effets de diffusion entrent en jeu. Cette valeur seuil est notée ici $R_{0,limite}$ et marque l'entrée du système dans un régime mixte d'oxydation.

Le paramètre ζ ($\%.mm^{-2}$) est le ratio de consommation R_0 ramené à la surface géométrique externe de l'échantillon :

$$\zeta = \frac{R_0}{S_{géo}} \quad (2.22)$$

De cette manière, $R_{0,limite}$ est normalisé en ζ_{limite} équivalent à $4,6 \times 10^{-3} \%.mm^{-2}$ pour des échantillons cubiques de 6 mm de côté, soit une surface équivalente à 216 mm^2 .

2.2 Méthodes numériques

2.2.1 Corrélation d'images volumiques avant et après essai d'oxydation : code *Kintsugi*

2.2.1.1 Généralités

La *Corrélation d'Images Volumiques* (CIV) par μ -CT d'un matériau à deux états différents est une méthode couramment utilisée dans le domaine de la caractérisation en comportement de matériaux composites pour évaluer des déplacements et/ou déformations [21]. Elle est parfois appelée « *registration* » d'images dans certains domaines.

2.2.1.2 Méthode utilisée

Dans ces travaux, les états avant oxydation (*pre-test*) et après (*post-test*) de l'échantillon sont acquis par micro-tomographie à rayons X selon les conditions énoncées à la Section 2.1.2.2. L'image post-test est corrélée par rapport à l'état initial via le code de CIV *Kintsugi*, développé au LCTS.

La procédure, schématisée par la Fig. 2.17, repose principalement sur une transformation affine, comprenant la translation rigide et la rotation de l'échantillon. Elle peut être complétée par une étape d'accommodation isotropique de la résolution, dans le cas où les résolutions d'acquisition pre- et post-test sont différentes. En amont de la transformation affine, une standardisation des images peut être effectuée afin de réduire les différences de brillance et de contraste des images, dues aux conditions d'acquisition. Les paramètres associés à la transformation affine sont obtenus par minimisation des écarts entre l'image post-test transformée et l'image pre-test de référence.

Enfin, les images pre-test et post-test *registered* (*i.e.* corrélée) sont soustraites via la fonction *Image Calculator* du logiciel de traitement d'images *Fiji* [168]. L'image obtenue est la différence de niveaux de gris entre les états avant et après essai, c'est-à-dire les zones de matériau ayant disparues suite à la réaction d'oxydation. Elles sont nommées dans la suite « *résidus en place des zones oxydées* » et permettent de visualiser les domaines du matériau affectés par l'oxydation.

Cette technique innovante présente de nombreux avantages. En effet, elle est non destructive et permet d'obtenir une information volumique du matériau. La tomographie permet une meilleure distinction des phases carbonées entre les fibres et la matrice en comparaison avec une méthode classique par enrobage et découpe. Elle s'est aussi avérée présenter une meilleure résolution.

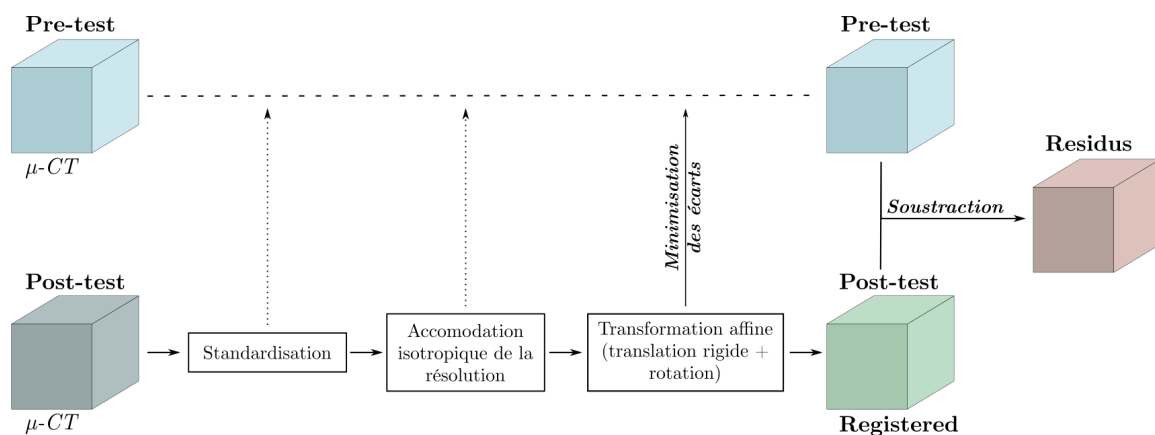


FIGURE 2.17 – Illustration schématique du code de DVC d'images μ -CT *Kintsugi*.

2.2.2 Caractérisation de la topologie par calcul numérique sur μ -CT : code *DMC*

2.2.2.1 Généralités

Le code *DMC*, pour *Differential Marching Cube*, a été développé par Vignoles [184] dans le but de réaliser des calculs de surface sur des images numériques (2D ou 3D), telles que des images μ -CT. Il

repose sur une méthode permettant de reconstruire l'interface solide-vide du matériau sur les facettes des voxels. Le schéma d'interpolation de surface utilisé est appelé « méthode des triangles simplifiés », dont le détail est donné dans les travaux de thèse de Coindreau [37].

À la différence de la méthode expérimentale de détermination de la topologie par physisorption décrite en Section 2.1.3.3, la surface développée calculée par cette méthode numérique dépend au premier ordre de la résolution de l'image μ -CT, qui est dans ces travaux de l'ordre du micromètre. Ainsi, les caractéristiques topologiques évaluées par le code *DMC* seront identifiées ici comme *surfaces micro-géométriques*. Cette méthode de caractérisation numérique présente l'avantage de pouvoir identifier la part de surface occupée par les pores fermés, ce que la physisorption ne permet pas. Ainsi, les surfaces développées numériques micro-géométriques calculées par *DMC* sont des surfaces : ouverte notée $\sigma_{DMC}^{ouv.}$, fermée $\sigma_{DMC}^{fer.}$, totale $\sigma_{DMC}^{tot.}$. Les taux de porosité associés peuvent également être calculés, tel que $\varepsilon_{DMC}^{ouv.}$ associé à la porosité la surface ouverte.

À titre d'exemple, le code *DMC* a été utilisé dans les travaux de thèse de Coindreau [37] et Charles [32] pour évaluer les caractéristiques topologiques de composites C/C en fonction de leur porosité et les propriétés de transport de gaz en leur sein.

2.2.2.2 Méthode

Les calculs sont réalisés sur des portions d'images μ -CT binarisées par un seuillage selon la méthode Otsu [32]. Les conditions d'acquisition des μ -CT sont celles décrites en Section 2.1.2.2.

Les caractéristiques topologiques des matériaux avant essai sont évaluées sur huit portions d'images provenant de deux acquisitions tomographiques différentes. La moyenne sur ces huit images est établie. Seule l'incertitude de type A à 95% est retenue. Celles après essai sont quant à elles évaluées sur quatre portions associées à une seule acquisition. La moyenne et une incertitude de type A à 95% sont estimées.

La surface volumique S_{vol} (m^2) développée en interne du matériau poreux peut être évaluée par l'équation suivante :

$$S_{vol} = \sigma_{DMC}^{ouv.} V_{géo} \quad (2.23)$$

où $V_{géo}$ (m^3) est le volume géométrique de l'échantillon défini en Section 2.1.3.1 et $\sigma_{DMC}^{ouv.}$ (m^{-1}) est la surface interne micro-géométrique calculée par le code *DMC*.

Le diamètre hydraulique d_{DMC}^{hydrau} (μm) est évalué à partir du rapport entre le taux de porosité ouverte et la surface développée ouverte, selon l'Éq. 2.24 suivante. Il permet d'évaluer l'ouverture de volume poreux ouvert par rapport au développement de sa surface. Il peut aussi être considéré comme le diamètre moyen de la porosité ouverte effective. En revanche, de par sa définition, la technique de caractérisation utilisée et l'échelle d'observation considérée, il diffère du diamètre d'entrée déterminé par intrusion mercure.

$$d_{DMC}^{hydrau} = \frac{4 \varepsilon_{DMC}^{ouv.}}{\sigma_{DMC}^{ouv.}} \quad (2.24)$$

La surface spécifique ouverte $S_{spé}^{ouv.}$ ($m^2.g^{-1}$) est évaluée à partir de la surface ouverte calculée par *DMC* et de la masse volumique géométrique de l'échantillon estimée par pycnométrie hélium :

$$S_{spé}^{ouv.} = \frac{\sigma_{DMC}^{ouv.}}{\rho_{géo}} \quad (2.25)$$

2.2.3 Reconstruction numérique d'un essai sur *ANSYS Fluent*

2.2.3.1 Généralités

Le logiciel commercial *ANSYS Fluent 17.2* [3] de CFD (*Computational Fluid Dynamics*), permettant la modélisation de la mécanique des fluides, est utilisé pour reconstituer numériquement les essais de comportement à l'oxydation sous air sec en ATG.

2.2.3.2 Méthode

La géométrie de modélisation en 2D axi-symétrique est réalisée à partir de la description complète et schématisée du réacteur donnée en Section 2.1.5.2 et reprise des travaux de Zancanaro *et al.* [200].

La géométrie de l'échantillon est simplifiée en un cylindre de surface équivalente à un cube de 6 mm de côté. Cette géométrie est illustrée dans son ensemble par la Fig. 2.18a, orientée horizontalement pour des raisons de convenance.

Le maillage est composé de plus de 16 000 cellules hexahédriques et de 17 000 noeuds, raffiné dans les zones sensibles, telles que la surface de l'échantillon (Fig. 2.18b). La qualité des mailles élémentaires est considérée comme convenable avec une faible distorsion.

Les deux phénomènes physico-chimiques résolus par le logiciel CFD *ANSYS Fluent 17.2* sont l'écoulement/diffusion des gaz et la réaction d'oxydation à la surface de l'échantillon.



FIGURE 2.18 – Géométrie et maillage du modèle CFD de l'ATG sur *ANSYS Fluent*. (a) Géométrie globale. (b) Raffinement du maillage autour de l'échantillon.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- l'entrée du mélange oxydant est réalisée par le bas de l'enceinte comme indiqué en Fig. 2.18a. Les proportions, qui correspondent à celles de l'air sec détaillées en Section 2.1.5.4, sont établies en débits massiques ;
- la sortie se fait par la surface indiquée sur la Fig. 2.18a selon une condition d' « *outflow* ». La circulation d'hélium dans la balance est également imposée et ne perturbe pas l'écoulement du mélange oxydant [200] ;
- la température des parois chauffantes ainsi que celle de la surface de l'échantillon sont imposées constantes et égales à la température d'oxydation considérée ;
- la réaction chimique est modélisée en imposant à la surface de l'échantillon une réaction d'ordre 0 et de facteur pré-exponentiel égal au débit de carbone solide oxydé par unité de surface géométrique $j_{exp}^{géo}$ donné par l'Éq. 2.16 ;
- l'équation de réaction est décrite par l'Éq. R1 à basse température entre 450°C et 500°C et par l'Éq. R2 à hautes températures entre 900°C et 1100°C, d'après les considérations de thermodynamique détaillées en Section 1.3.1 et d'après les détails apportés par l'Annexe B ;
- la diffusion multi-composants est représentée par la moyenne des coefficients de diffusion des espèces en présence (oxydant, neutre, produits d'oxydation) selon la corrélation de Massman [126].

2.2.3.3 Traitement des données

Le flux de perte de masse imposé à la surface géométrique numérique doit être exprimé en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Ainsi, $j_{exp}^{géo}$ ici exprimé en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ est converti selon l'équation suivante :

$$j_{exp}^{géo, molaire} = \frac{j_{exp}^{géo}}{M_C} \quad (2.26)$$

où M_C est la masse molaire du carbone exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La reconstruction numérique par la méthode détaillée précédemment permet d'obtenir la concentration à la paroi notée C_b en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. La réactivité effective numérique de la surface géométrique est notée k_{app} en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Elle est déterminée via l'Éq. 2.27 qui équivaut à l'Éq. 1.8b, avec un choix de $a = 1$ pour le dioxygène d'après les Tableaux 1.6 et 1.9 dans le Chapitre 1, et en considérant $C_{ox} = C_b$:

$$k_{app} = \frac{j_{exp}^{géo, molaire}}{C_b} \quad (2.27)$$

2.3 Description et caractérisation des matériaux composites à l'étude

2.3.1 La texture A : un composite C/C industriel

2.3.1.1 Architecture fibreuse, densification et procédé de fabrication

L'architecture fibreuse de la **texture A** (*i.e. texture sèche*) est de type 3D-aiguilleté. Elle est constituée de fibres ex-PAN d'un grade commercial *PANex35* (Zoltek) [32]. Des plis uni-directionnels *X* et *Y* sont empilés perpendiculairement comme l'illustre la Fig. 2.19. Ils sont ensuite aiguilletés par un ensemble de centaines d'aiguilles permettant de former la troisième direction *Z* et assurant le maintien de l'ensemble. Le taux d'aiguilletage est reporté uniforme dans toutes les directions. La préforme ainsi formée est ensuite carbonisée afin de retirer des impuretés résiduelles, telles que des espèces alcalines et azotées. La masse volumique géométrique finale de la préforme est d'environ $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ pour une fraction de fibres d'environ $28,3 \pm 2\%$.

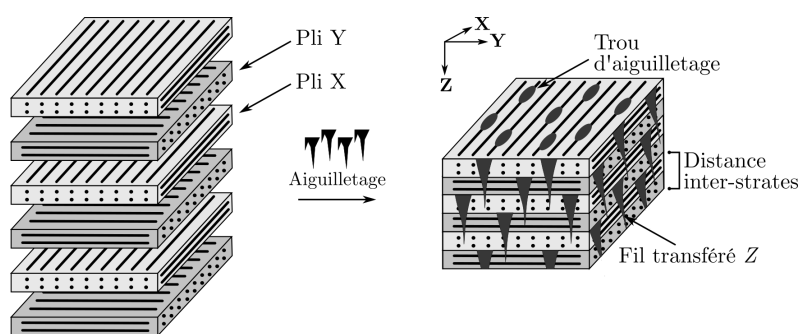


FIGURE 2.19 – Illustration simplifiée de l'architecture fibreuse de la texture A.

Le diamètre des fibres a été expérimentalement évalué dans ces travaux grâce à la méthode détaillée en Annexe A. Il est estimé à $6,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ avec une circularité de $0,8 \pm 0,2$.

Le processus CVI et les étapes d'usinages, tels que décrits en Section 1.1.5.3, sont alternativement utilisés pour densifier la préforme.

2.3.1.2 Morphologie des matériaux densifiés

L'objectif de ces travaux est de caractériser le comportement à l'oxydation de composites C/C poreux en fonction de leur taux de porosité (*i.e. fraction de matrice*). Pour cette raison, trois nuances de porosité de la texture A sont considérées, associées à des temps de densification en CVI croissants. La Fig. 2.20 présente les morphologies à différentes échelles d'observation des trois nuances : A-55, A-37 et A-12 dans un ordre de taux de porosité décroissant (*i.e. masse volumique géométrique croissante*).

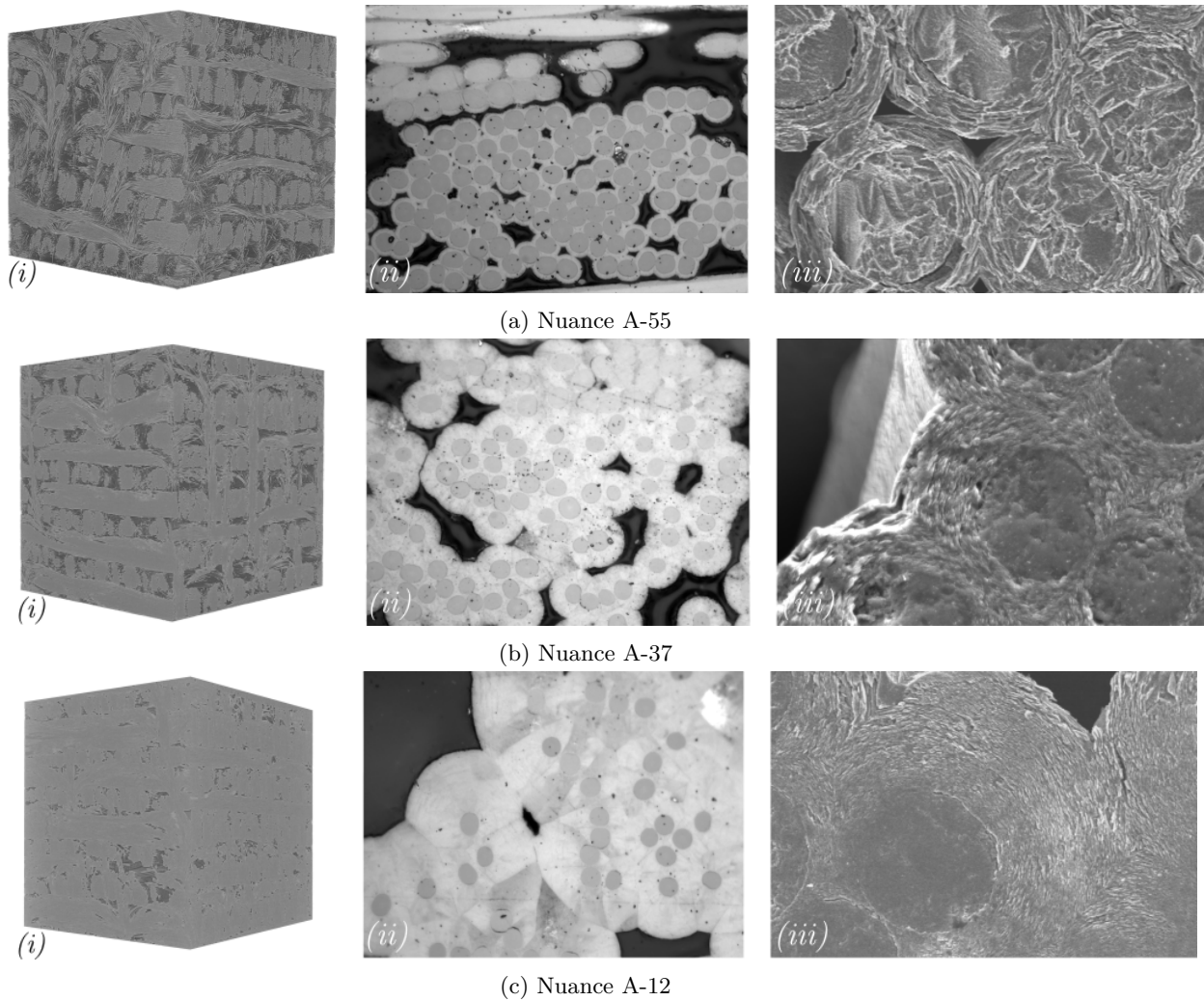


FIGURE 2.20 – Morphologies à différentes échelles d'observation des nuances de la texture A. (a) Nuance A-55. (b) Nuance A-37. (c) Nuance A-12. [Échelle (i) Macroscopique (μ -CT). (ii) Mésoscopique (MO). (iii) Microscopique (MEB).]

Les caractéristiques morphologiques de chacune de ces nuances de porosité sont synthétisées dans le Tableau 2.4. Le taux de porosité ε (%) et la masse volumique géométrique $\rho_{géo}$ ($g.cm^{-3}$) ont été déterminés par pycnométrie hélium selon la méthode décrite en Section 2.1.3.1. La fraction de matrice ϕ_m (%) est imputée des fractions de porosité et de fibres ϕ_f (%). L'épaisseur de matrice e_m (μm) est déterminée par la méthode de caractérisation détaillée en Annexe A. Il s'agit de l'épaisseur maximale déposée, sur des fibres seules ou en périphérie d'un fil par exemple. Les incertitudes sont données à 95%.

Nuance	ε %	ϕ_f %	ϕ_m %	$\rho_{géo}$ $g.cm^{-3}$	e_m μm
A-55	$54,9 \pm 3,4$	$28,3 \pm 2,0$	$16,8 \pm 3,9$	$0,88 \pm 0,06$	$1,9 \pm 0,1$
A-37	$36,8 \pm 2,4$	$28,3 \pm 2,0$	$34,9 \pm 3,1$	$1,25 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,1$
A-12	$12,2 \pm 2,0$	$28,3 \pm 2,0$	$59,4 \pm 2,9$	$1,76 \pm 0,03$	$21,4 \pm 0,4$

TABLEAU 2.4 – Données morphologiques des nuances de porosité de la texture A.

2.3.1.3 Topologie des matériaux densifiés

Dans ces travaux, les différentes caractéristiques topologiques des trois nuances de la texture A ont été évaluées par des méthodes expérimentales et numériques, permettant de fournir des informations diverses et complémentaires.

- **Surface volumique TSA et spécifique SSA par méthode expérimentale**

La méthode BET par Kr, telle que écrite en Section 2.1.3.3, a été utilisée pour mesurer expérimentalement la surface volumique interne TSA dont la définition est donnée en Section 1.3.2.2, correspondant à la surface de la porosité ouverte du matériau. Elle est notée σ_{TSA} ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$). À partir de cette valeur, il est également possible de calculer la SSA, dont la définition est donnée en Section 2.1.3.3, grâce à l'Éq. 2.11, notée S_{SSA} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

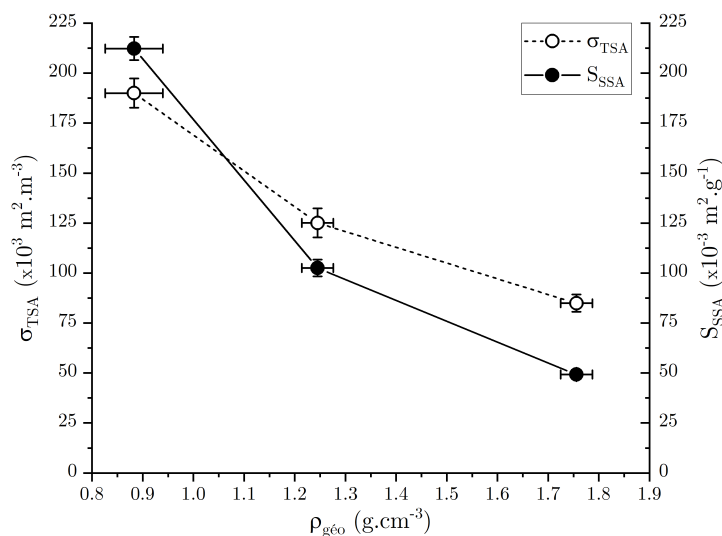


FIGURE 2.21 – Évolution des surfaces TSA et SSA de la texture A en fonction de la masse volumique initiale.*

La Fig. 2.21 présente l'évolution de σ_{TSA} et de S_{SSA} pour les trois nuances de la texture A en fonction de leur masse volumique géométrique initiale. Les valeurs sont également reportées dans les Tableaux 2.5 et 2.6 et les incertitudes sont données à 95%. Les surfaces σ_{TSA} et S_{SSA} diminuent logiquement avec la fraction de matrice (*i.e.* la masse volumique). La diminution plus rapide de la surface spécifique que la surface volumique signifierait que la surface développée décroît moins vite que la masse volumique augmente par densification. Ceci sera démontré par la suite via la Fig. 2.24.

Nuance	σ_{TSA} $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{tot.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{ouv.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{fer.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
A-55	$190,0 \pm 7,3$	$58,3 \pm 3,6$	$53,3 \pm 4,0$	$5,0 \pm 0,5$
A-37	$125,1 \pm 7,3$	$46,4 \pm 1,2$	$37,6 \pm 0,9$	$8,9 \pm 0,3$
A-12	$84,9 \pm 4,4$	$18,3 \pm 0,4$	$10,0 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,3$

TABLEAU 2.5 – Données topologiques de surfaces internes des nuances de la texture A par méthode BET Kr et méthode numérique *DMC*.

Pour conclure sur la caractérisation topologique de la texture A par physisorption, les surfaces spécifiques de toutes les nuances à l'état vierge se situent entre 0,05 et 0,23 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette gamme est cohérente avec des valeurs de surface spécifique identifiées sur des matériaux carbonés pyrolytiques de travaux cités précédemment dans le Chapitre 1. En effet, dans les travaux de Ehrburger *et al.* [54] des surfaces spécifiques

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

par physisorption BET de 0,04 à 0,77 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ont été identifiées pour des fibres ex-PAN et des matrices pyrocarbonées traitées à basse et haute températures (Section 1.3.2.2). La surface spécifique d'un composite C/C dense à fibres ex-PAN et matrice PyC a été évaluée à environ 0,1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans les travaux de Astapov *et al.* [7] (Section 1.5.3.4). A contrario, les valeurs déterminées pour la texture A s'avèrent plus faibles que pour des composites à matrice ex-résine et ex-brai tels que les C/C étudiés dans les travaux de Chang *et al.* [31] dont les surfaces spécifiques s'étendent entre 14 et 23 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avant oxydation (Section 1.3.5.4). Enfin, la surface spécifique d'un « carbon black » activé avant oxydation a été identifiée à 0,24 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans les travaux de Laine *et al.* [105] (Section 1.3.2.2).

- **Distribution des diamètres de pore par méthode expérimentale**

La distribution des pores a été évaluée par porosimétrie mercure selon la méthode décrite en Section 2.1.3.2. Les gammes de pores définies dans cette même section sont employées ici.

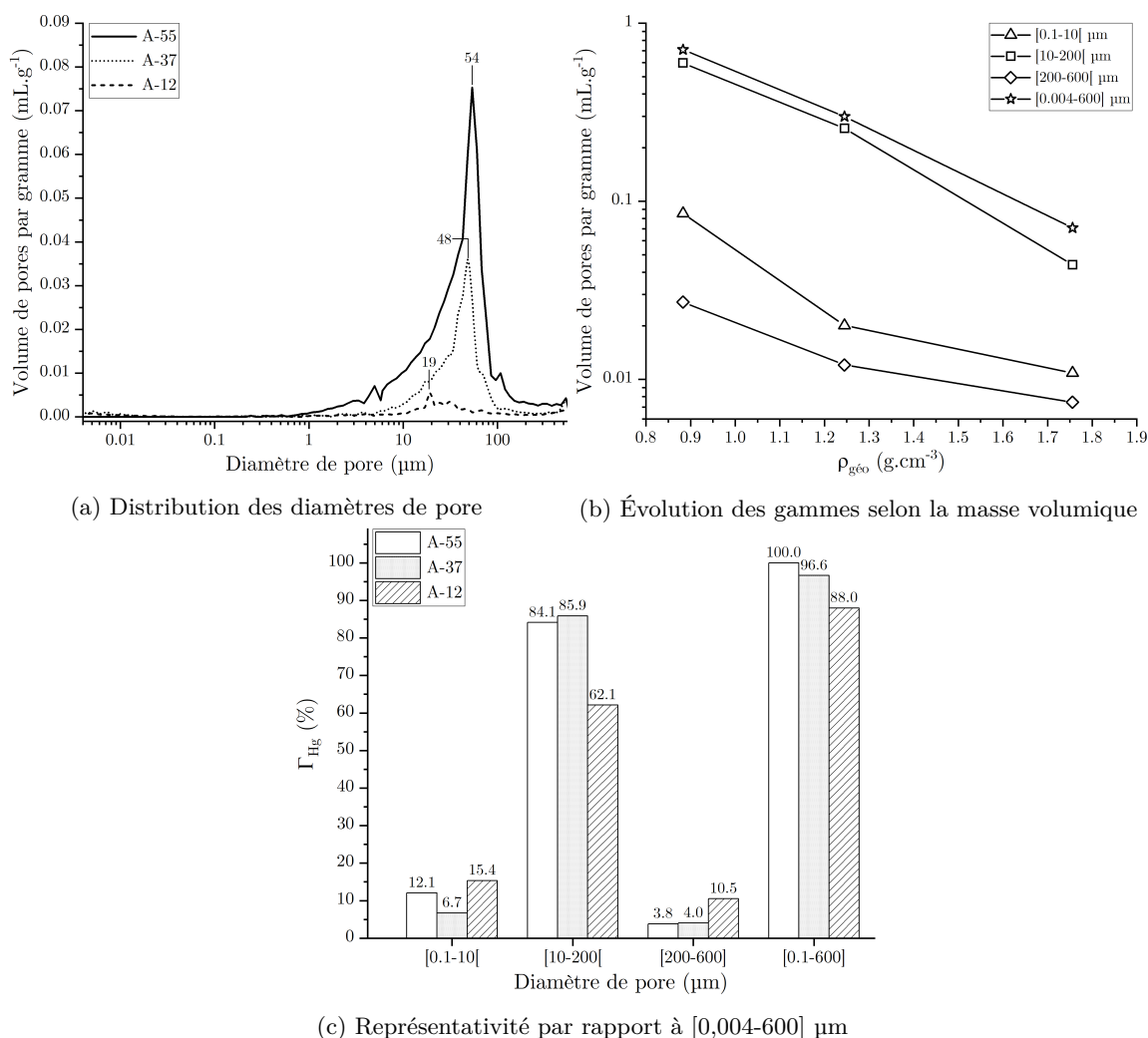


FIGURE 2.22 – Analyses par porosimétrie mercure des nuances de la texture A. (a) Distribution des diamètres de pore, (b) évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique et (c) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale [0,004-600] μm .

Le volume de mercure introduit en fonction du diamètre de pore est tracé en Fig. 2.22a. Plus la densification avance (*i.e.* la fraction de matrice augmente), plus le volume de mercure introduit par gramme de matériau diminue. Le diamètre d'entrée associé au volume maximal décroît : il est de 54 μm pour la nuance A-55, 48 μm pour A-37, pour atteindre seulement 19 μm pour la nuance à A-12 (Tableau 2.6).

Nuance	d_{Hg}^{pic} μm	$\Gamma_{Hg}^{[0,1-600]}$ %	S_{SSA} $\times 10^{-3} m^2.g^{-1}$	$S_{spé}^{ouv.}_{DMC}$ $\times 10^{-3} m^2.g^{-1}$	d_{DMC}^{hydrau} μm
A-55	54	100,0	$212,3 \pm 5,9$	$64,7 \pm 5,6$	$44,1 \pm 2,3$
A-37	48	96,6	$102,5 \pm 4,3$	$30,3 \pm 1,5$	$40,3 \pm 2,1$
A-12	19	88,0	$49,2 \pm 1,8$	$5,8 \pm 0,2$	$36,5 \pm 2,0$

TABLEAU 2.6 – Données topologiques de surface spécifique, diamètre de pore et diamètre hydraulique des nuances de la texture A par porosimétrie mercure, méthode BET Kr et méthode numérique DMC .

La Fig. 2.22b présente l'évolution du volume de mercure par gramme de matériau en fonction de la masse volumique, pour les trois gammes de pores d'intérêt et sur la gamme totale. Pour les trois nuances, la gamme la plus représentée est celle des pores méso-, puis s'en suit la gamme des pores micro-, et enfin celle des pores macro-. Les volumes représentatifs de chaque gamme sont décroissants avec la densité. Cependant, la Fig. 2.22c montre que, bien que le volume de chaque catégorie décroît logiquement avec la densité, la représentativité de chaque gamme par rapport à la gamme totale $[0,004-600]$ μm Γ_{Hg} varie. En effet, le volume poreux représenté par les pores méso- de la nuance A-12 semble prendre moins d'importance dans le volume totale au profit du volume des pores micro- et pores macro-. À ce stade, la densification du matériau semble donc affecter principalement les pores méso-. Le volume des pores d'échelle inférieure au micromètre (nanopores) semble également prendre plus d'importance puisque dans la nuance A-12 la représentativité de la gamme $[0,1-600]$ μm est de 88,0% seulement, ce qui signifie que les pores de taille inférieure à 0,1 μm sont non négligeables.

- **Surfaces développées par méthode numérique**

La technique de caractérisation numérique basée image décrite en Section 2.2.2 a permis d'évaluer les surfaces internes ouverte, fermée et totale, notée $\sigma_{DMC}^{ouv.}$, $\sigma_{DMC}^{fer.}$ et $\sigma_{DMC}^{tot.}$ respectivement. Le Tableau 2.5 regroupe ces données. La surface spécifique est calculée selon l'Éq. 2.25, et est référencée dans le Tableau 2.6, aux côtés du diamètre hydraulique d_{DMC}^{hydrau} calculé à partir de l'Éq. 2.24. Les incertitudes sont données à 95%.

Les graphes synthétiques de la Fig. 2.23 représentent les évolutions de la topologie des nuances de la texture A en fonction du taux de porosité. La Fig. 2.23a indique clairement une diminution non linéaire de la surface développée par gramme de matériau avec la fraction de matrice. La Fig. 2.23b, quant à elle, montre une diminution du diamètre de pore moyen avec la fraction de matrice en fonction de la surface interne ouverte. De plus, la surface interne ouverte diminue avec l'augmentation de la fraction de matrice et évolue linéairement avec la surface interne totale comme le suggère la Fig. 2.23c. D'autre part, les valeurs de surface interne fermée sont quasiment égales pour les nuances A-37 et A-12 d'après la Fig. 2.23d. Ainsi, il semble que la surface fermée, qui a tendance à diminuer avec l'augmentation de la fraction de matrice, ne varie plus à partir d'une certaine densité. Ceci traduit une relation entre la densification et l'obstruction des pores.

Il est également aisé de constater les différences d'ordres de grandeur entre σ_{TSA} et $\sigma_{DMC}^{ouv.}$ d'après le Tableau 2.5. En effet, la méthode BET détermine la surface de matériau en termes de sites atomiques, tandis que la méthode de calcul basée image DMC est contrainte par la résolution de l'image et l'interpolation linéaire de la surface numérique.

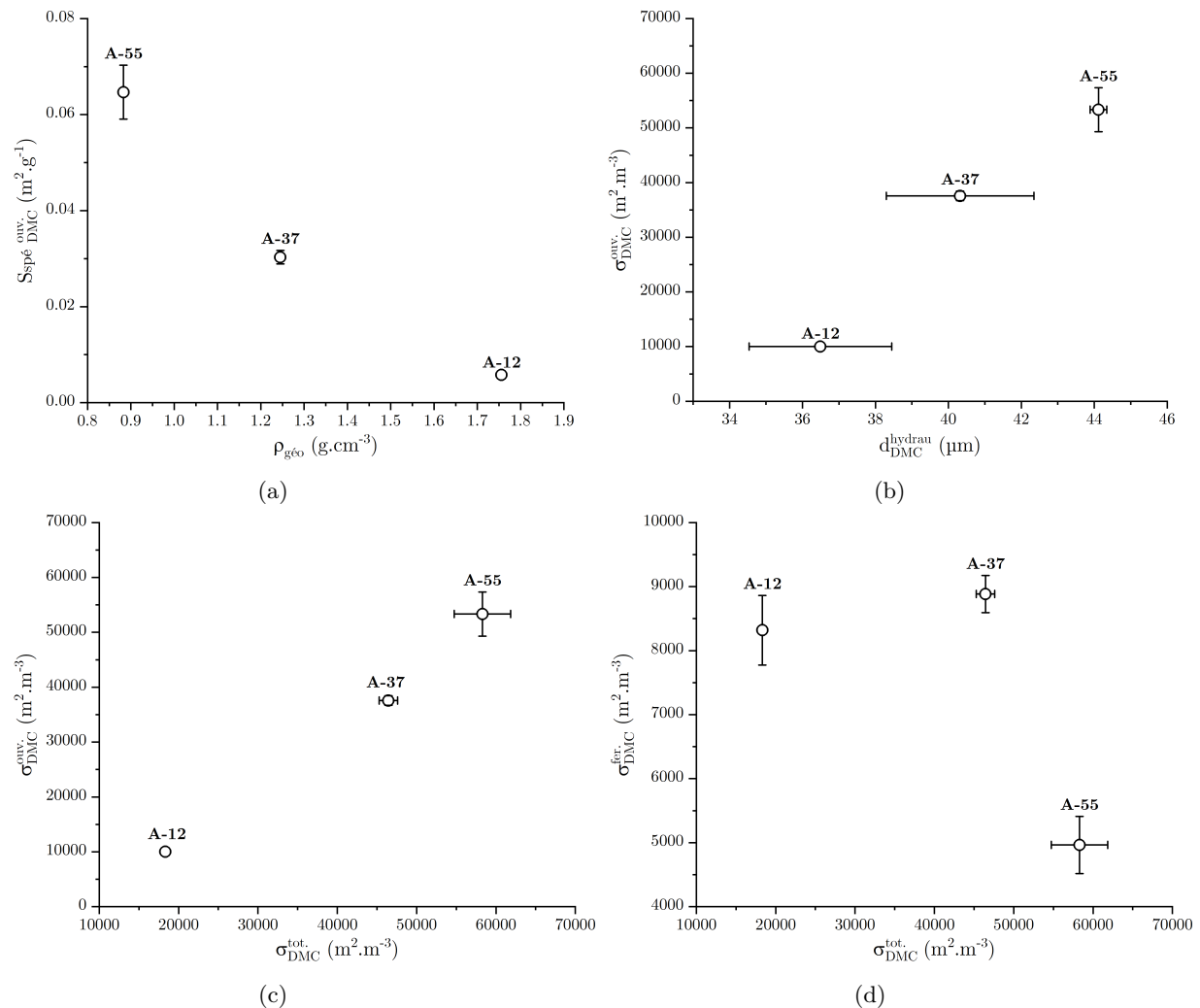


FIGURE 2.23 – Graphes de synthèse de la topologie des nuances de la texture A : (a) $\rho_{géo}$ vs $S_{DMC}^{ouv.}$. (b) d_{DMC}^{hydrau} vs $\sigma_{DMC}^{ouv.}$. (c) $\sigma_{DMC}^{tot.}$ vs $\sigma_{DMC}^{ouv.}$. (d) $\sigma_{DMC}^{tot.}$ vs $\sigma_{DMC}^{fer.*}$.

• Description analytique de l'architecture

L'Éq. 2.28a est choisie pour décrire l'évolution de la surface développée par l'architecture fibreuse en fonction de la fraction de fibre (*i.e.* porosité de la texture sèche) entre $\varepsilon_{f,0} = 72\%$ la porosité initiale de la texture sèche et $\varepsilon = 100\%$. Elle provient de la description géométrique de cylindres parfaits ne se recouvrant pas [38, 183].

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{v,f}(x) = \frac{4}{d_f^*} \sqrt{1 - \varepsilon(x)} \sqrt{1 - \varepsilon_{f,0}} \\ \sigma_{v,m}(x) = \frac{4}{d_m^*} (-1 + J\varepsilon(x) + K\varepsilon(x)^2 + L\varepsilon(x)^3 + M\varepsilon(x)^4) \end{array} \right. \quad (2.28a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{v,f}(x) = \frac{4}{d_f^*} \sqrt{1 - \varepsilon(x)} \sqrt{1 - \varepsilon_{f,0}} \\ \sigma_{v,m}(x) = \frac{4}{d_m^*} (-1 + J\varepsilon(x) + K\varepsilon(x)^2 + L\varepsilon(x)^3 + M\varepsilon(x)^4) \end{array} \right. \quad (2.28b)$$

D'autre part, l'évolution topologique de la texture A en fonction de la fraction de matrice (*i.e.* porosité) a été évaluée et mise en équation dans les travaux de Charles *et al.* [33] sur une palette de porosités variées. L'Éq. 2.28b, déterminée à partir de calculs numériques par la méthode *DMC* décrite en Section 2.2.2 sur des images μ -CT d'une résolution d'environ $8 \mu m$, donne l'évolution de la surface interne de la matrice $\sigma_{v,m}$ (m^{-1}) en fonction du taux de porosité entre $\varepsilon_{f,0}$ et $\varepsilon_p \approx 7\%$ (porosité de percolation) d'après les travaux de Charles *et al.* [33, 32]. Les paramètres associés aux Éqs. 2.28a et 2.28b sont donnés dans le Tableau 2.7.

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

Coefficient	Values
d_f^*	$1,649 \times 10^{-5} m$
d_m^*	$1,563 \times 10^{-4} m$
J	16,822
K	-57,338
L	90,511
M	-53,264

TABLEAU 2.7 – Paramètres pour les Éqs. 2.28a and 2.28b.

La Fig. 2.24 donne l'évolution de σ_v en fonction du taux de porosité ε . Dans le domaine de la matrice, l'évolution de la surface ouverte est faible par rapport à la diminution de porosité ce qui corrobore l'observation réalisée précédemment concernant l'évolution des surfaces TSA et SSA.

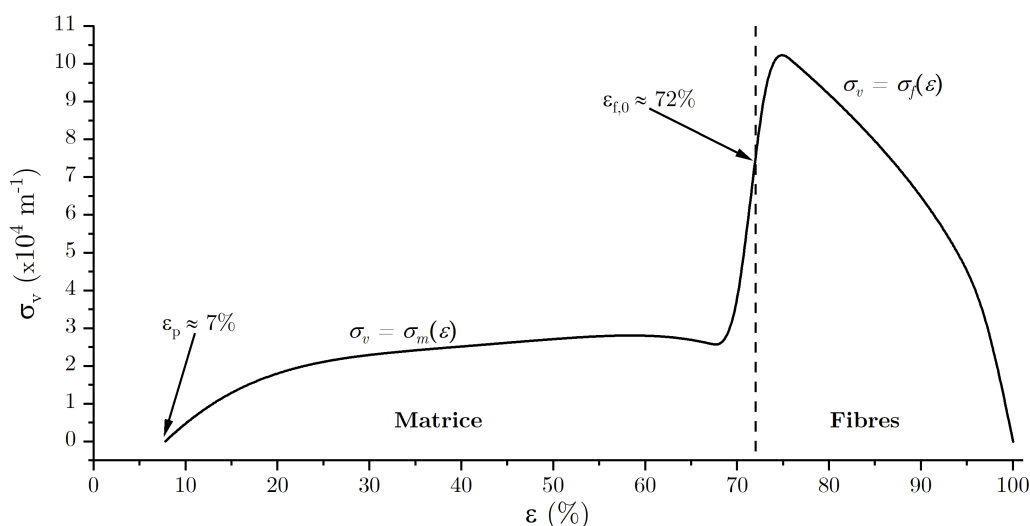


FIGURE 2.24 – Description analytique de la surface développée σ_v par la texture A en fonction du taux de porosité ε .

• Description analytique des propriétés de transport de gaz

Les propriétés de transport de gaz dans un matériau poreux, dont le coefficient de diffusion effectif D_p ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), sont en lien direct avec la topologie interne du milieu. Dans le cas de structures fibreuses composées de cylindres se recouvrant aléatoirement, D_p a été mis en équation par Tomadakis et Sotirchos [179] :

$$D_p = D_0 \frac{\varepsilon}{\eta_{j,lim}} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_{f,0} - \varepsilon_p} \right)^{\alpha_{b,j}} \tag{2.29}$$

Dans cette équation, D_0 est le coefficient de diffusion binaire en milieu libre. Le paramètre η , appelé *tortuosité*, est directement lié à la géométrie (*i.e.* topologie) interne du matériau, voire même à sa « compacité » [1, 4, 84]. Le paramètre α est, quant à lui, appelé *exposant d'Archie* [4] et est également une propriété intrinsèque liée à l'organisation interne du milieu poreux. Les valeurs de $\eta_{j,lim}$ et $\alpha_{b,j}$ de l'Éq. 2.29 appliquées à l'architecture A ont été déterminées par les travaux Charles *et al.* [32, 33] et sont résumées dans le Tableau 2.8 pour les trois directions de l'espace.

Direction	$\eta_{j,lim}$	$\alpha_{b,j}$
x	1,566	0,559
y	1,227	0,620
z	1,420	0,776

TABLEAU 2.8 – Paramètres associés à l'équation du coefficient de diffusion effectif (Équation 2.29) [32].

2.3.1.4 Caractéristiques microtexturales et microstructurales de la fibre et de la matrice

L'anisotropie des fibres et de la matrice a été mesurée par la méthode de l'angle d'extinction via la MOLP décrite en Section 2.1.4.1. La Fig. 2.25 regroupe les micrographies d'angle d'extinction, de cartographie d'orientation et d'anisotropie pour les nuances de la texture A.

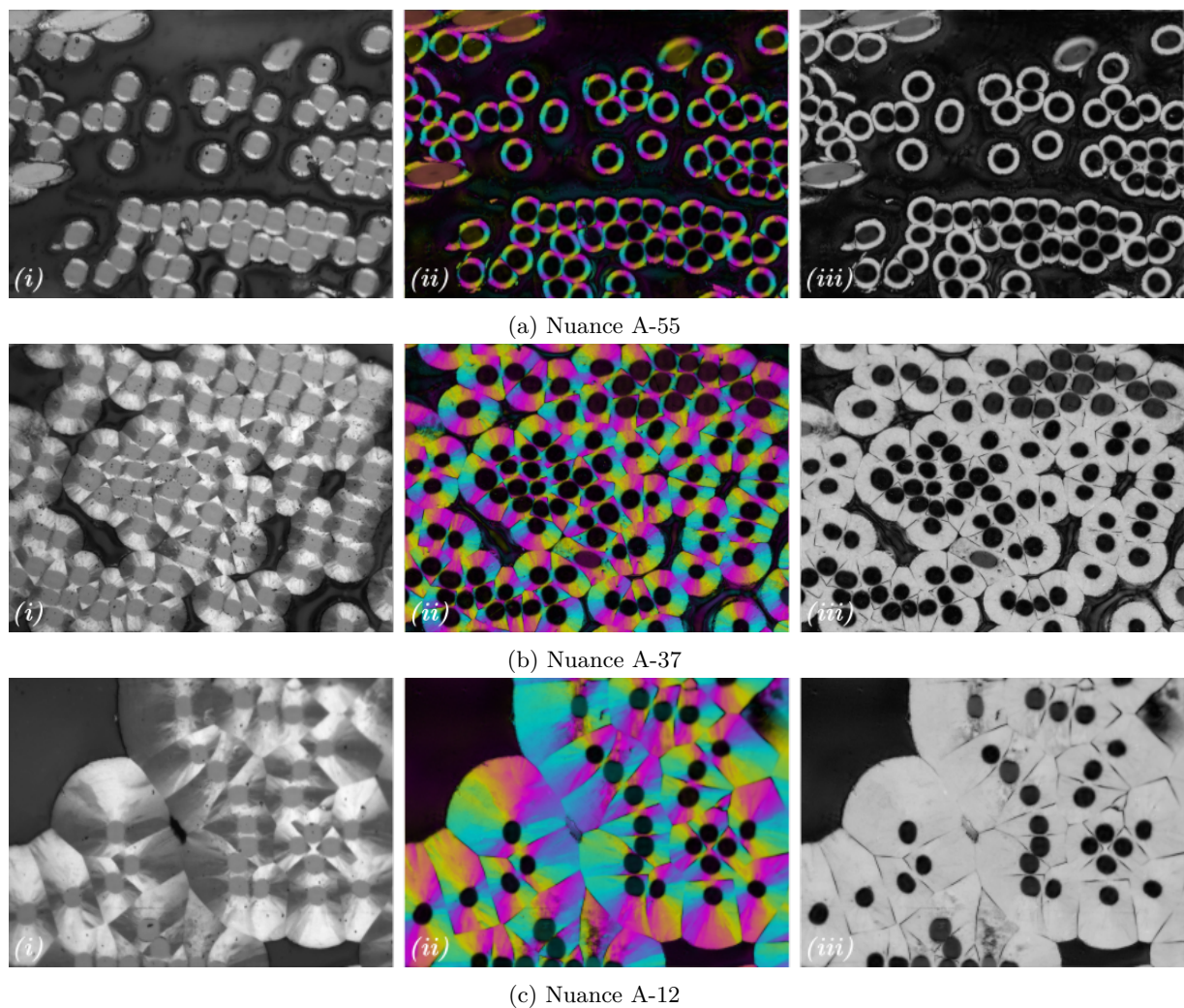


FIGURE 2.25 – Micrographies par MOLP des différentes nuances de la texture A. (a) Nuance A-55. (b) Nuance A-37. (c) Nuance A-12. [(i) Angle d'extinction. (ii) Cartographie d'orientation. (iii) Cartographie d'anisotropie.]

Les caractéristiques de texture ($FWHM_D$, $HWHM_G$, I_D/I_G) ont été déterminées grâce à l'équipement de spectroscopie Raman détaillée en Section 2.1.4.2 et à la méthodologie associée. Les Figs. 2.26a et 2.26b présentent les spectres Raman bruts normalisés en intensité des fibres et de la matrice de la nuance A-37, ainsi que les fonctions de correspondance des pics I, D, D', G et D'. La Fig. 2.27a, quant à elle, permet la comparaison des spectres entre la fibre et la matrice de la nuance A-37. La Fig. 2.27b met en parallèle les spectres de la matrice des nuances A-55, A-37 et A-12. Le Tableau 2.9 présente un résumé de l'ensemble

de ces données pour les fibres et la matrice de ces différentes nuances. Les incertitudes sont données à 95%.

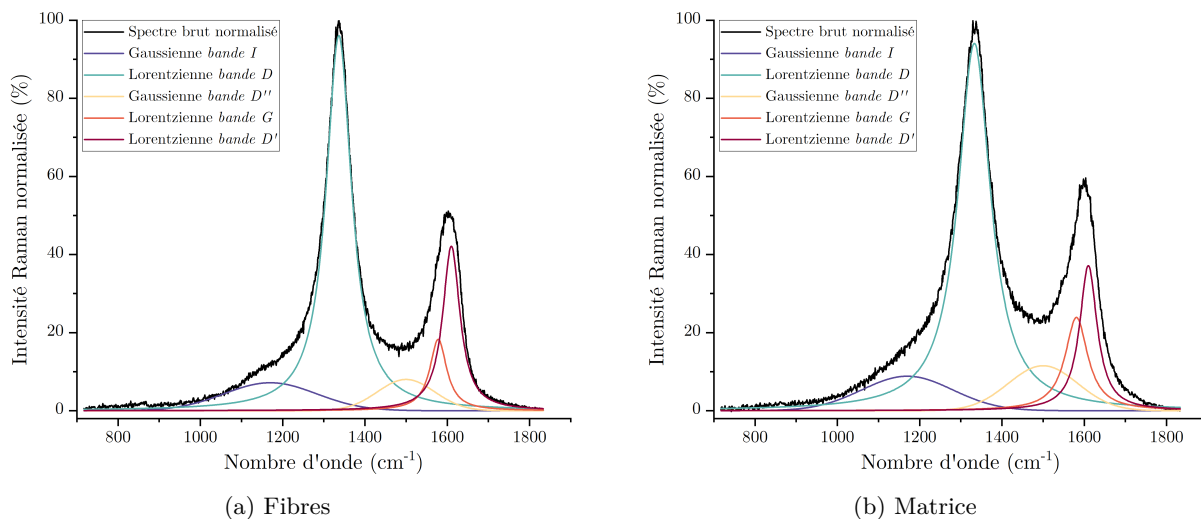


FIGURE 2.26 – Spectres Raman et déconvolutions associées des constituants de la nuance A-37. (a) Fibres. (b) Matrice.

Les valeurs d'angle d'extinction et la valeur de $FWHM_D$ confirment que les fibres ex-PAN sont isotropes. Les paramètres de turbostratisme de la matrice indiquent une texture caractéristique d'un PyC LR, conformément au Tableau 1.1 de la Section ??.

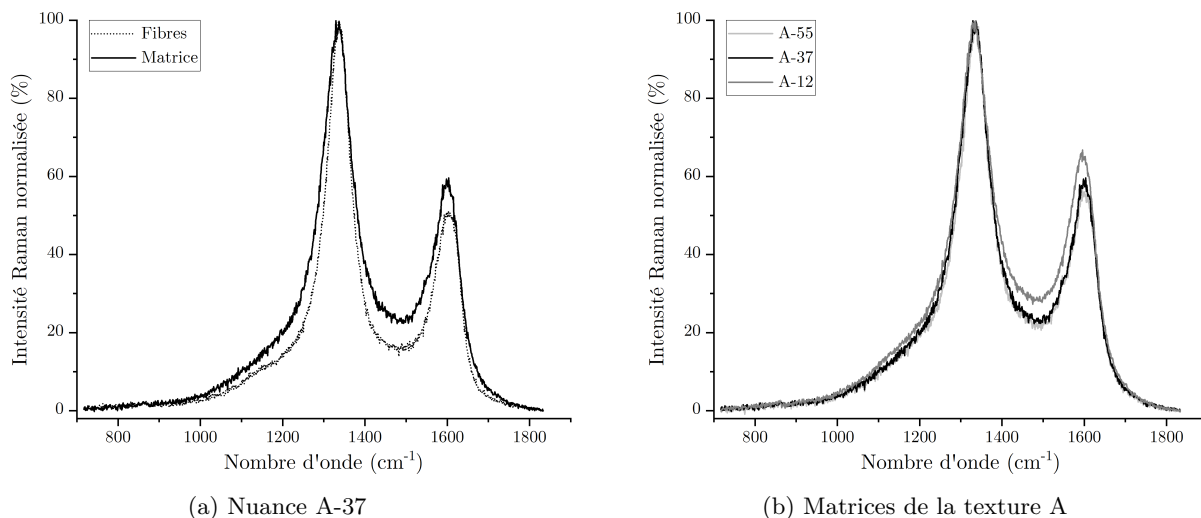


FIGURE 2.27 – Spectres Raman et déconvolutions associées des constituants de la texture A. (a) Associé aux fibres et à la matrice de la nuance A-37. (b) Associées aux matrices des nuances A-55, A-37 et A-12.

Les valeurs de $FWHM_D$ de la matrice supérieure à celle des fibres indiquent qu'elle présente plus de défauts intra-plan que les fibres (Tableau 2.9). De plus, avec une valeur de $HWHM_G$ plus faible, les fibres semblent avoir un degré de graphitisation légèrement plus important. Il est aisé de constater sur la Fig. 2.27a la finesse plus marquée des bandes D et G pour la fibre par rapport à celles de la matrice.

D'autre part, la différence de valeur du rapport I_D/I_G entre les nuances A-55 et A-37 avec la nuance A-12, relative aux tailles de cristallites, est notable. Cet écart peut trouver une explication dans le fait que A-12 provient d'une re-densification par CVI sur une base A-37. L'empilement d'un dépôt PyC LR sur un dépôt de même nature déjà existant peut favoriser la croissance de cristallites de tailles plus faibles, au regard du paramètre I_D/I_G . Cependant, la valeur $HWHM_G$, reste similaire entre toutes les nuances.

	Nuance	A_e °	$FWHM_D$ cm^{-1}	$HWHM_G$ cm^{-1}	I_D/I_G -
<i>Fibres</i>	A-55	0,4 ± 0,1	69,8 ± 0,5	24,0 ± 0,7	4,8 ± 0,2
	A-37	0,8 ± 0,1	73,2 ± 1,5	24,7 ± 0,2	4,9 ± 0,2
	A-12	1,4 ± 0,1	69,3 ± 1,0	26,0 ± 0,3	2,7 ± 0,1
	Moyenne	0,9 ± 0,6	70,8 ± 2,7	24,9 ± 1,2	4,1 ± 1,5
<i>Matrice</i>	A-55	13,7 ± 0,4	89,7 ± 1,2	32,7 ± 0,9	4,5 ± 0,2
	A-37	13,9 ± 0,4	97,8 ± 1,6	32,3 ± 0,4	4,3 ± 0,1
	A-12	14,6 ± 0,5	100,3 ± 2,0	31,2 ± 0,2	2,6 ± 0,1
	Moyenne	14,0 ± 0,7	95,5 ± 6,6	32,1 ± 1,1	3,8 ± 1,2

TABLEAU 2.9 – Données de texture turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de porosité de la texture A.

Les paramètres de structure permettant de caractériser les carbones turbostratiques, tels que l'écart inter-feuillets d_{002} et la longueur de cohérence perpendiculaire L_c , ont été déterminés expérimentalement via l'utilisation du diffractomètre à rayons X présenté en Section 2.1.4.3. Les méthodes de post-traitement détaillées dans cette même section ont été utilisées. La loi décrite par l'Éq. 1.3 de la Section 1.1.2.4 a permis de calculer une valeur théorique notée $L_{a,Raman}$ à partir du traitement des spectres Raman. Le Tableau 2.10 regroupe ces caractéristiques ainsi que leurs incertitudes à 95%, lorsque cela est possible.

	Nuance	$L_{a,Raman}$ nm	d_{002} nm	L_c nm
<i>Fibres</i>	A-55	8,46 ± 0,24		
	A-37	8,32 ± 0,07	0,3442	2,88
	A-12	8,08 ± 0,08		
	Moyenne	8,29 ± 0,26		
<i>Matrice</i>	A-55	6,79 ± 0,18	-	-
	A-37	6,87 ± 0,08	0,3455	4,10
	A-12	7,08 ± 0,07	0,3457	4,42
	Moyenne	6,91 ± 0,20	0,3456	4,34 ± 0,3

TABLEAU 2.10 – Données de structure turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de porosité de la texture A.

Les longueurs de cohérence et distances inter-feuillets des fibres et des matrices des nuances de la texture A regroupées dans le Tableau 2.10 sont en accord avec les valeurs généralement rencontrées dans la littérature pour des matériaux isotropes et PyC LR (Tableau 1.1). On peut toutefois relever que les valeurs de longueur de cohérence parallèle identifiées en spectroscopie Raman sont légèrement supérieures à celles habituellement rencontrées dans la littérature. D'après les valeurs de $L_{a,Raman}$, issues du paramètre $HWHM_G$, les fibres semblent présenter des cristallites plus larges que la matrice. Cette tendance est inversée lorsque les valeurs de cohérence perpendiculaire L_c identifiées par DRX sont considérées. Il se pose la question de la représentativité de la formule reliant $L_{a,Raman}$ au rapport I_D/I_G , dont la valeur de ce dernier est dépendante de l'interprétation choisie pour les spectres Raman et de la longueur d'onde du laser. Il est aussi possible de s'interroger quant à la représentativité de la mesure par DRX sur des composites broyés dont la contribution des fibres n'est pas négligeable, contrairement à la mesure par spectroscopie Raman où le pointé est réalisé précisément sur chaque constituant. Toutefois, assez peu d'écart sont constatés entre les valeurs de L_c de la matrice des nuances A-37 et A-12, qui ne présentent pourtant pas le même rapport fibres/matrice, pour attester d'une réelle évolution de ce paramètre avec le taux de matrice. La valeur de L_c de la nuance A-12 pour la matrice sera quand même retenue pour la texture A d'après les considérations de Vallerot *et al.* [181] détaillées en Section 2.1.4.3.

2.3.2 La texture B : un composite C/C industriel

Un second objectif de ces travaux est de comparer le comportement à l'oxydation en fonction de la densité (*i.e.* taux de porosité) de la texture A avec une seconde texture décrite dans cette section.

2.3.2.1 Architecture fibreuse, densification et procédé de fabrication

L'architecture fibreuse de la **texture B** se présente également sous la forme d'une architecture de type 3D-aiguilleté constituée de plis X et Y perpendiculaires, aiguilletés dans la troisième direction. Le taux d'aiguilletage est ici aussi reporté uniforme dans toutes les directions. À la différence de la texture A, des fibres ex-PAN à l'étape de pré-oxydation sont employées. La préforme est ensuite stabilisée, puis carbonisée. La masse volumique géométrique finale de la préforme est d'environ $0,51 \text{ g.cm}^{-3}$ pour une fraction de fibres d'environ $29,3 \pm 2\%$. La distance inter-strates a pu être évaluée expérimentalement grâce aux images μ -CT et semble être 1,5 fois plus faible que celle de la texture A. La Fig. 2.28 illustre l'architecture de la texture B.

Ici, le diamètre des fibres est estimé à $7,9 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$ avec une circularité de $0,8 \pm 0,2$, via la méthode explicitée en Annexe A.

Les cycles alternatifs de CVI et d'usinage, tels que décrits en Section 1.1.5.3, sont utilisés pour densifier la préforme.

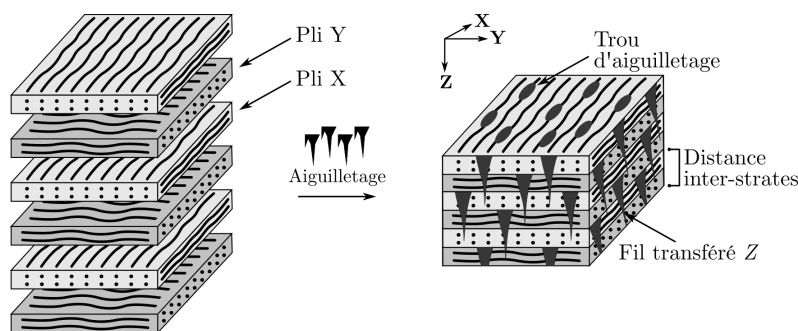


FIGURE 2.28 – Illustration simplifiée de l'architecture fibreuse de la texture B.

2.3.2.2 Morphologie des matériaux densifiés

Trois nuances de porosité de la texture B sont à disposition. Les nuances B-36 et B-09 proviennent de re-densifications sur des préformes pré-densifiées. La Fig. 2.29 présente les morphologies à différentes échelles d'observation des trois nuances : B-41, B-36 et B-09 dans un ordre de taux de porosité décroissant (*i.e.* masse volumique croissante). La comparaison des Figs. 2.20a(i), 2.20b(i) et 2.20c(i) avec les Figs. 2.29a(i), 2.29b(i) et 2.29c(i) permet d'apprécier les différences d'architecture entre les deux textures. D'une part, les plis de la texture B semblent plus fins que ceux de la texture A (en accord avec la mesure de la distance inter-strates). D'autre part, les tissages semblent aussi différents : alors que celui de l'architecture A est plutôt rectiligne, celui de l'architecture de la texture B apparaît plus ondulé, sinueux, voire tortueux.

Les caractéristiques morphologiques de chacune de ces nuances de porosité sont synthétisées dans le Tableau 2.11. Le taux de porosité ε (%) et la masse volumique géométrique $\rho_{géo}$ (g.cm^{-3}) ont été déterminés par pycnométrie hélium selon la méthode décrite en Section 2.1.3.1. La fraction de matrice ϕ_m (%) est imputée du taux de porosité et de la fraction de fibres ϕ_f (%). L'épaisseur de matrice e_m (μm) est déterminée par la méthode de caractérisation détaillée en Annexe A. Il s'agit ici aussi de l'épaisseur maximale déposée. Les incertitudes sont données à 95%.

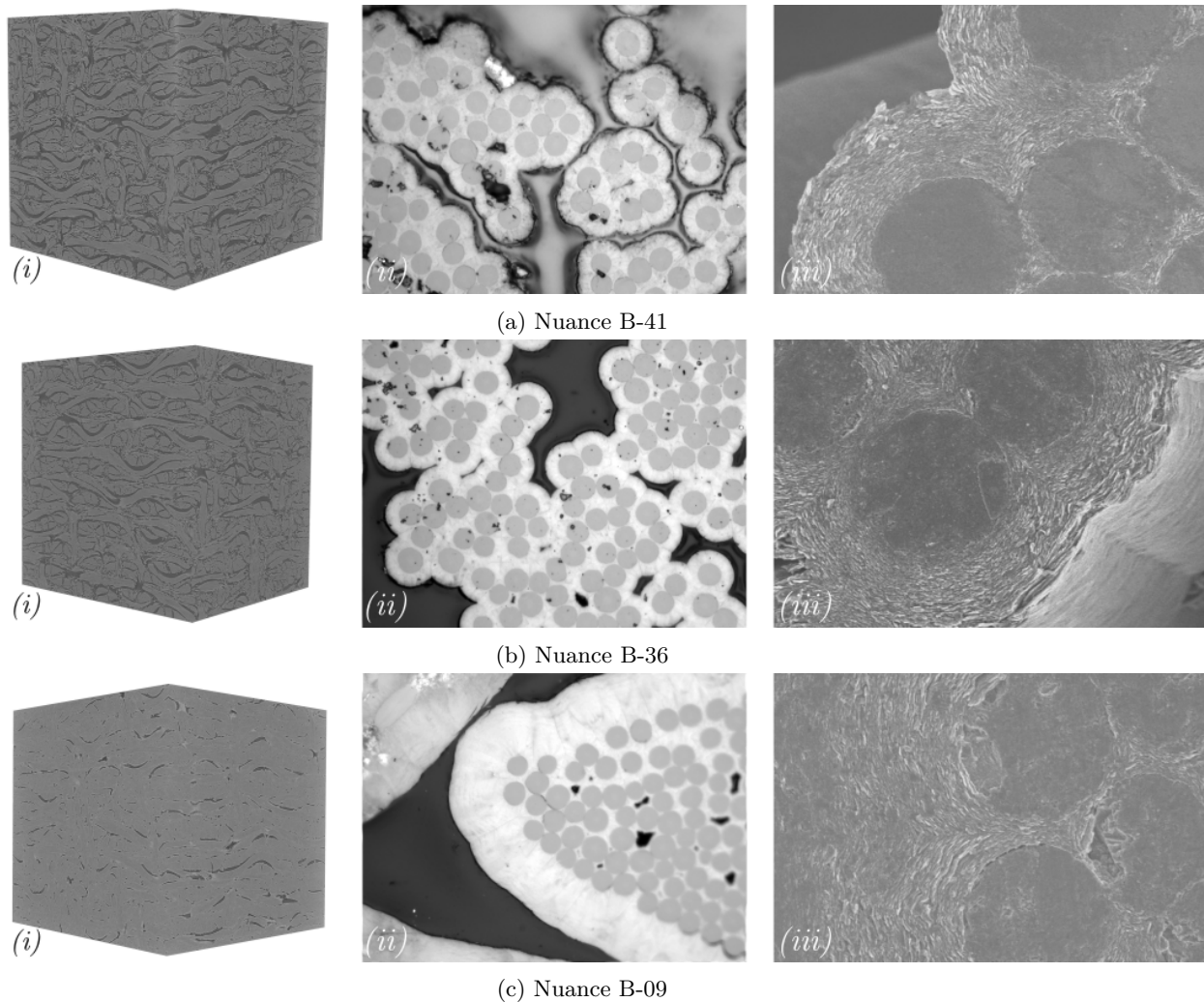


FIGURE 2.29 – Morphologies à différentes échelles d'observation des nuances de la texture B. (a) Nuance B-41. (b) Nuance B-36. (c) Nuance B-09. [Échelle (i) Macroscopique (μ -CT). (ii) Mésoscopique (MO). (iii) Microscopique (MEB).]

Les nuances A-37 et B-36 d'une part, et A-12 et B-09 d'autre part présentent des taux de porosité, fractions solides de matrice et masses volumiques proches. Elles pourront être comparées deux à deux.

Nuance	ε %	ϕ_f %	ϕ_m %	$\rho_{géo}$ $g.cm^{-3}$	e_m μm
B-41	$41,4 \pm 1,7$	$29,3 \pm 2,0$	$29,2 \pm 2,6$	$1,14 \pm 0,04$	$5,1 \pm 0,1$
B-36	$35,6 \pm 1,6$	$29,3 \pm 2,0$	$35,1 \pm 2,6$	$1,24 \pm 0,03$	$5,3 \pm 0,1$
B-09	$9,3 \pm 1,8$	$29,3 \pm 2,0$	$61,4 \pm 2,7$	$1,80 \pm 0,03$	$21,3 \pm 0,5$

TABLEAU 2.11 – Données morphologiques des nuances de porosité de la texture B.

2.3.2.3 Topologie des matériaux densifiés

Les données topologiques des nuances de la texture B résumées par les Tableaux 2.12 et 2.13 ont été déterminées via les mêmes méthodes que celles décrites en Section 2.3.1.3 pour la texture A.

- Surface volumique TSA et spécifique SSA par méthode expérimentale

La Fig. 2.30 montre l'évolution de σ_{TSA} et S_{SSA} des nuances de la texture B. Une décroissance logique est observée en fonction de la fraction de matrice (*i.e.* densité). Ici aussi, une décroissance plus rapide de S_{SSA} par rapport à σ_{TSA} est constatée.

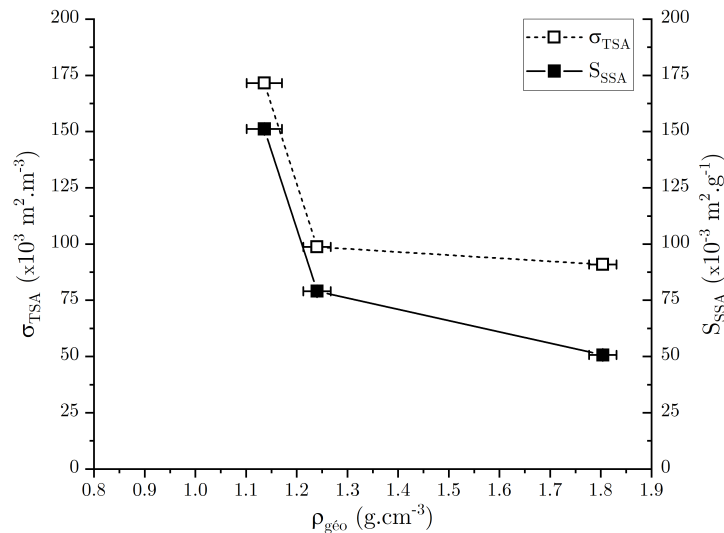


FIGURE 2.30 – Évolution des surfaces TSA et SSA de la texture B en fonction de la masse volumique initiale. *

Un fait intéressant est la plus forte variation de σ_{TSA} et S_{SSA} entre les nuances B-41 et B-36, de masse volumique proche, qu'entre les nuances B-36 et B-09. D'autre part, des comparaisons à la littérature similaires à celles réalisées pour la texture A en Section 2.3.1.3 peuvent être faites.

Nuance	σ_{TSA} $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{tot.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{ouv.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{fer.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
B-41	171,5 ± 1,0	47,4 ± 2,8	42,3 ± 1,3	5,0 ± 1,6
B-36	98,7 ± 1,8	40,9 ± 0,1	37,8 ± 0,4	3,2 ± 0,3
B-09	90,9 ± 1,5	19,3 ± 1,9	10,1 ± 0,3	9,2 ± 1,7

TABEAU 2.12 – Données topologiques de surfaces internes des nuances de la texture B par méthode BET Kr et méthode numérique *DMC*.

- Distribution des diamètres de pore par méthode expérimentale

Les caractéristiques du milieu poral des nuances de la texture B ont été évaluées par porosimétrie mercure avec la méthode expérimentale décrite en Section 2.1.3.2. Le diamètre de pore associé au pic principal de la distribution, ainsi que la proportion de volume poral dans la gamme [0,1-600] μm , sont récapitulés dans le Tableau 2.13. Les nuances B-41 et B-36 présentent une valeur de d_{Hg}^{pic} similaire, ce qui ne semble pas aberrant étant donné que leur fraction de matrice est relativement proche. On peut noter que les nuances A-37 et B-36 présentent une valeur identique de d_{Hg}^{pic} . Pour la nuance B-09, d_{Hg}^{pic} vaut 24 μm , ce qui atteste d'un décalage de la taille de pore moyenne vers de plus faibles valeurs du fait de la densification.

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

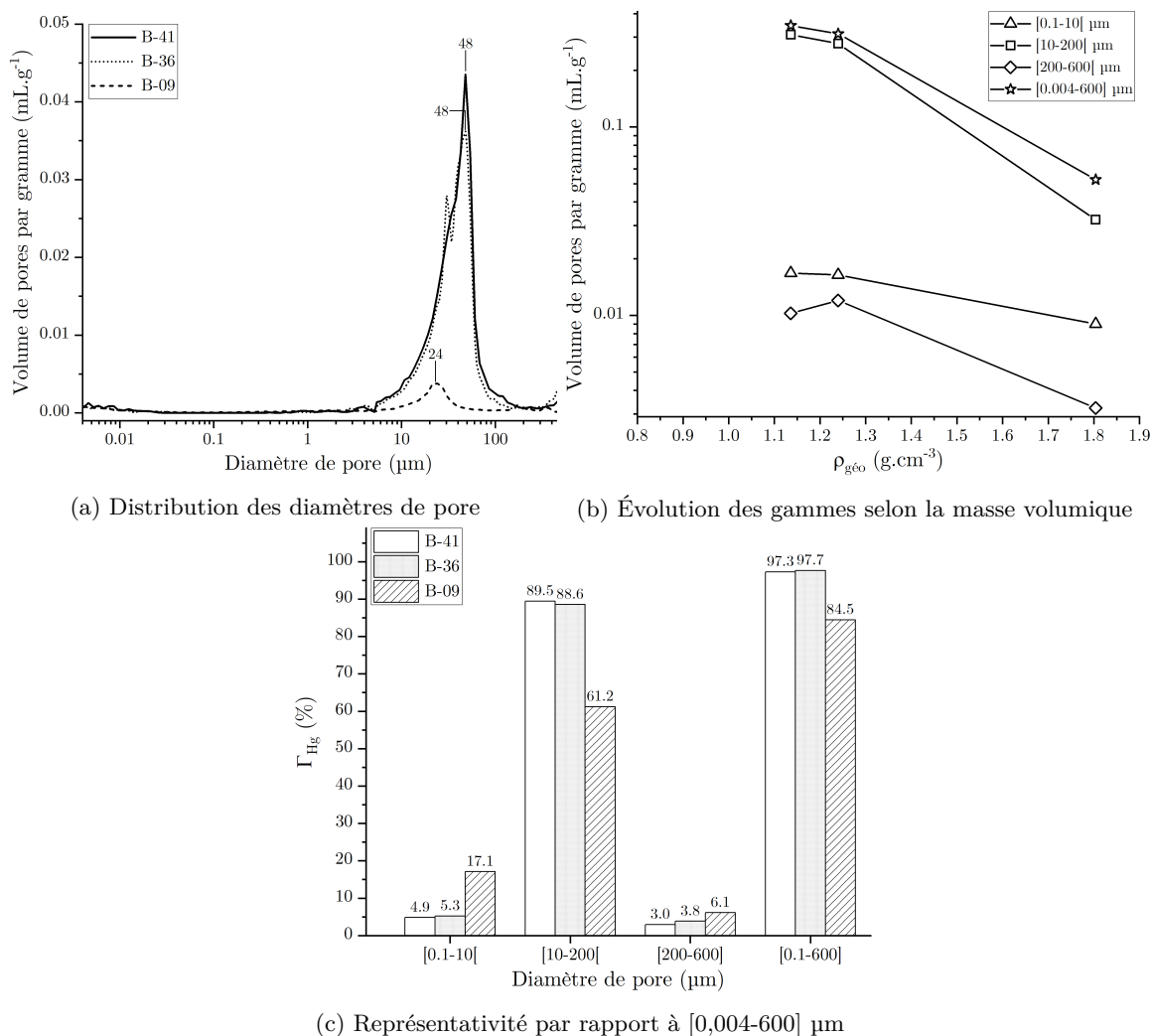


FIGURE 2.31 – Analyses par porosimétrie mercure des nuances de la texture B. (a) Distribution des diamètres de pore, (b) évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique et (c) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale [0,004-600] μm.

La Fig. 2.31b, reproduisant l'évolution du volume de chaque gamme de pores en fonction de la densité, indique un classement similaire à celui énoncé pour la texture A. Enfin, la Fig. 2.31c montre une représentativité de chaque gamme par rapport à la gamme totale similaire à celle de la texture A, en particulier entre les nuances A-37 et B-36, et A-12 et B-09 respectivement. De par la similarité des valeurs de d_{Hg}^{pic} et de la représentativité de leurs gammes de pores, les nuances précédemment citées peuvent donc être comparées deux à deux en termes de topologie.

Nuance	d_{Hg}^{pic} μm	$\Gamma_{Hg}^{[0,1-600]}$ %	S_{SSA} $\times 10^{-3} m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{spé}^{ouv.}_{DMC}$ $\times 10^{-3} m^2 \cdot g^{-1}$	d_{DMC}^{hydrau} μm
B-41	48	97,3	$151,2 \pm 0,8$	$37,1 \pm 0,9$	$42,8 \pm 0,3$
B-36	48	97,7	$79,1 \pm 1,0$	$29,6 \pm 0,3$	$41,3 \pm 1,5$
B-09	24	84,5	$50,6 \pm 0,7$	$5,7 \pm 0,2$	$32,5 \pm 1,7$

TABLEAU 2.13 – Données topologiques de surface spécifique, diamètre de pore et diamètre hydraulique des nuances de la texture B par porosimétrie mercure, méthode BET Kr et méthode numérique DMC.

- Surfaces développées par méthode numérique

La procédure de caractérisation de la topologie par méthode numérique décrite en Section 2.2.2 a été employée dans le cas de la texture B. Les valeurs correspondantes de surface ouverte, fermée et totale par *DMC* sont reportées dans le Tableau 2.12. Les données de surface spécifique par *DMC* et de diamètre hydraulique sont résumées dans le Tableau 2.13. Des conclusions similaires à celles réalisées pour la texture A peuvent être réalisées. Une comparaison plus détaillée est menée en Section 2.3.4.1.

2.3.2.4 Caractéristiques microtexturales et microstructurales de la fibre et de la matrice

Les mêmes méthodes de caractérisation des paramètres microtexturaux et microstructuraux employées pour la texture A ont été appliquées à la texture B.

La Fig. 2.32 présente les micrographies des trois nuances acquises par MOLP. Le Tableau 2.14 résume les paramètres de turbostratisme. La Fig. 2.33 donne un exemple de courbes Raman brutes de la texture B et un comparatif avec la texture A.

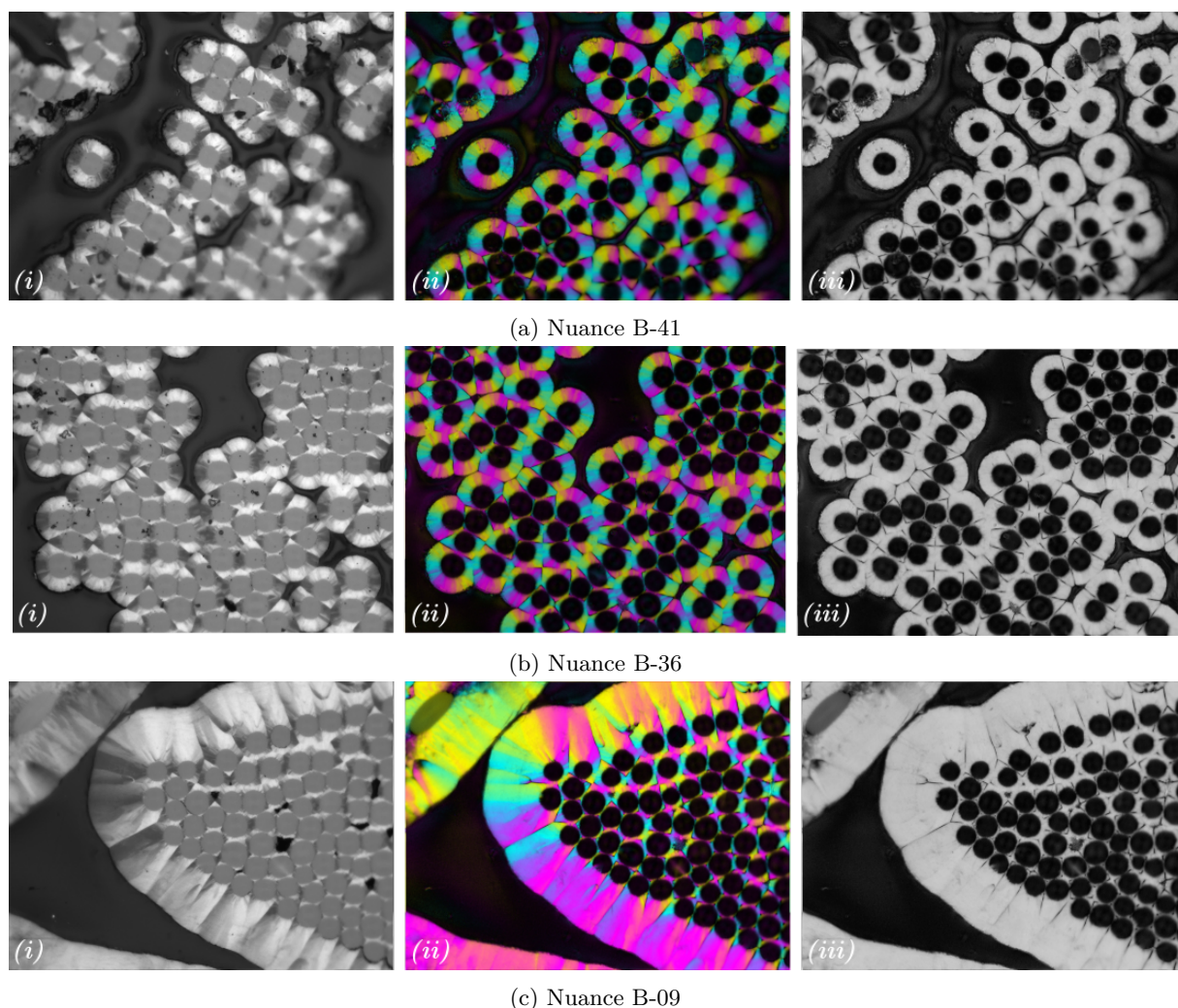


FIGURE 2.32 – Micrographies par MOLP des différentes nuances de la texture B. (a) Nuance B-41. (b) Nuance B-36. (c) Nuance B-09. [(i) Angle d'extinction. (ii) Cartographie d'orientation. (iii) Cartographie d'anisotropie.]

Les fibres ex-PAN de la texture B sont identifiées comme isotropes, et les matrices comme PyC LR, similairement à la texture A. De plus, grâce aux valeurs de $FWHM_D$ et $FWHM_G$, il semble que, pour cette texture aussi les fibres présentent moins de défauts que la matrice et un taux de graphitisation plus important. Il est également aisé de constater, comme pour la nuance A-12, que les matrices issues de re-densifications pour B-36 et B-09 présentent des valeurs de I_D/I_G plus faibles que celle de B-41.

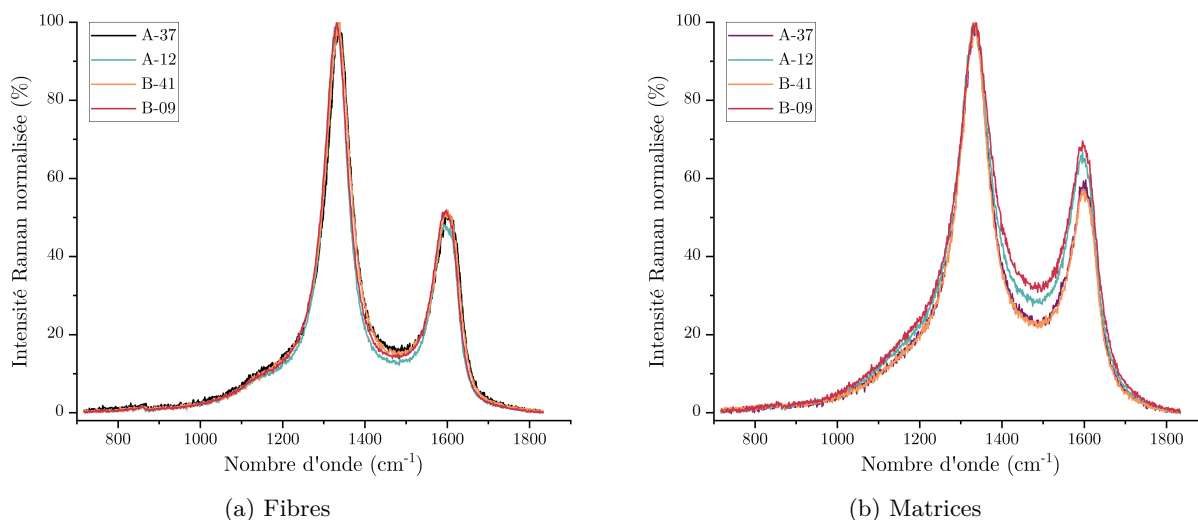


FIGURE 2.33 – Spectres Raman des constituants des textures A et B. (a) Fibres. (b) Matrices.

La Fig. 2.33 indique que les spectres Raman normalisés en intensité des nuances A-37 et B-41, et A-12 et B-09 sont similaires. En effet, ces nuances sont comparables deux à deux par le procédé de densification et re-densification.

	Nuance	A_e °	$FWHM_D$ cm^{-1}	$FWHM_G$ cm^{-1}	I_D/I_G -
Fibres	B-41	$0,7 \pm 0,1$	$76,6 \pm 1,0$	$26,1 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,1$
	B-36	$0,9 \pm 0,1$	$73,4 \pm 0,8$	$27,1 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
	B-09	$1,3 \pm 0,1$	$74,6 \pm 0,2$	$26,8 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$
	Moyenne	$0,9 \pm 0,4$	$74,5 \pm 2,0$	$26,7 \pm 0,7$	$3,1 \pm 1,0$
Matrice	B-41	$15,0 \pm 0,3$	$94,8 \pm 1,2$	$30,2 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,1$
	B-36	$14,9 \pm 0,1$	$90,8 \pm 1,7$	$30,3 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$
	B-09	$15,7 \pm 0,1$	$107,2 \pm 1,6$	$32,3 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,1$
	Moyenne	$15,2 \pm 0,5$	$97,6 \pm 10,0$	$30,9 \pm 1,4$	$3,3 \pm 1,0$

TABLEAU 2.14 – Données de texture turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de porosité de la texture B.

Les longueurs de cohérence et distances inter-feuillets des fibres et des matrices des nuances de la texture B renseignées dans le Tableau 2.15 sont en accord avec les valeurs de référence pour des matériaux isotropes et PyC LR du Tableau 1.1. On peut noter que les valeurs de longueur de cohérence parallèle identifiées en spectroscopie Raman sont ici aussi légèrement supérieures à celles habituellement rencontrées dans la littérature. De plus, il y a davantage d'écart entre les fibres et la matrice d'après les valeurs de L_c par DRX que d'après les valeurs de $L_{a,Raman}$ par spectroscopie Raman. Une nouvelle fois se pose la question de la représentativité de la relation entre I_D/I_G et $L_{a,Raman}$, et celle de la mesure par DRX sur des composites broyés dont la contribution des fibres n'est pas négligeable, contrairement à la mesure par spectroscopie Raman où la mesure est réalisée précisément sur chaque constituant. Dans cette même optique, un écart important de valeurs de L_c entre les nuances B-41 et B-36 avec la nuance B-09 est constaté. Cette différence peut venir de la contribution de l'intensité de diffraction des fibres par rapport à celle de matrice dans les nuances B-41 et B-36 dont la proportion entre fibres et matrice est quasiment équivalente, contrairement à la nuance B-09 où le taux de matrice est deux fois plus important que celui des fibres. Ainsi, la valeur de cohérence L_c de la matrice qui peut être retenue pour la texture B est celle associée à la nuance B-09, même si l'absence de contribution des fibres n'est pas attestée.

	Nuance	$L_{a,Raman}$ nm	d_{002} nm	L_c nm
Fibres	B-41	$8,06 \pm 0,14$		
	B-36	$7,86 \pm 0,04$	0,3443	1,85
	B-09	$7,92 \pm 0,06$		
	Moyenne	$7,95 \pm 0,14$		
Matrice	B-41	$7,27 \pm 0,05$	0,3457	3,84
	B-36	$7,25 \pm 0,10$	0,3456	3,81
	B-09	$6,87 \pm 0,10$	0,3457	4,52
	Moyenne	$7,13 \pm 0,27$	0,3457	$4,06 \pm 0,5$

TABLEAU 2.15 – Données de structure turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de porosité de la texture B.

2.3.3 La texture D : deux composites C/C commerciaux

Deux composites C/C commerciaux présentant la même architecture sont également considérés. Ils proviennent du fabricant *Mersen (France Gennevilliers S.A.S)* avec pour référence *AEROLOR AW252®*.

Les deux nuances correspondant à cette texture se distinguent par la fraction de matrice, sa catégorie turbostratique et son procédé de fabrication. Les caractéristiques morphologiques, topologiques, texturales et structurales de ces deux nuances sont détaillées dans la suite de cette section. La caractérisation de leur comportement à l'oxydation par rapport aux C/C industriels des textures A et B a pour objectif d'apporter un comparatif de performance à l'oxydation en termes de fractions de fibres et de matrice, mais également en termes de texture et de structure des pyrocarbones.

2.3.3.1 Architecture fibreuse, densification et procédé de fabrication

L'architecture de la **texture D** se compose de plis uni-directionnels de fibres ex-PAN empilés selon l'enchaînement $0^\circ/+45^\circ/90^\circ/-45^\circ$, puis aiguilletés dans la direction Z (Fig. 2.34). Des analyses micrographiques ont permis d'estimer une fraction de fibres globale d'environ 50%. Les valeurs spécifiques sont données dans le Tableau 2.16. La distance inter-strates, définie pour cette texture comme la distance entre le haut d'un pli X et le bas d'un pli Y, a été évaluée à environ $1,42 \pm 0,5$ mm grâce aux images μ -CT. Ainsi, la distance entre deux plis consécutifs, X et $+45^\circ$ par exemple, est en moyenne égale à $0,71 \pm 0,3$ mm.

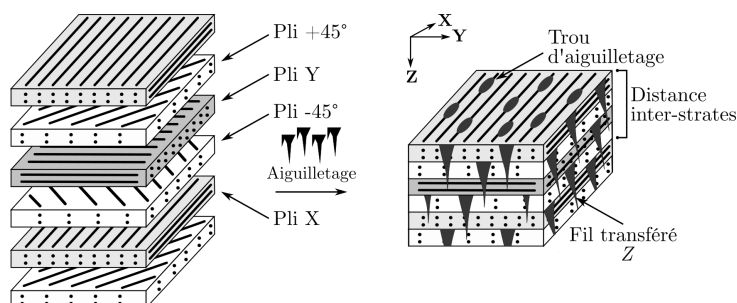


FIGURE 2.34 – Illustration simplifiée de l'architecture fibreuse de la texture D.

Deux nuances de taux de porosité de la texture D sont à disposition et se distinguent, en plus de leur fraction de matrice, par leur type de matrice et l'application d'un traitement thermique : la nuance $D_{\alpha-11}$ est issue de la densification de la préforme D par une matrice de type PyC LR ; la nuance $D_{\beta-32}$ issue de la densification par une matrice PyC LL ayant subi un traitement thermique à 2700°C post-densification. Ainsi, pour des raisons de clarté, ces nuances sont également distinguées dans leur nomenclature par leur type de matrice : α pour la matrice PyC LR, et β pour la matrice PyC LL THT à 2700°C .

2.3.3.2 Morphologie des matériaux densifiés

Les caractéristiques morphologiques des nuances de la texture D sont résumées dans le Tableau 2.16 et ont été déterminées par les mêmes méthodes que celles employées pour les textures A et B. La fraction de fibres de chaque nuance est précisée.

Nuance	ε %	ϕ_f %	ϕ_m %	$\rho_{géo}$ $g.cm^{-3}$	e_m μm
D$_{\alpha}$-11	10,7 \pm 1,1	51,0 \pm 5,8	38,3 \pm 5,9	1,78 \pm 0,02	16,9 \pm 0,1
D$_{\beta}$-32	31,7 \pm 2,1	52,3 \pm 5,8	16,1 \pm 3,2	1,28 \pm 0,15	4,7 \pm 0,1

TABLEAU 2.16 – Données morphologiques des nuances de porosité de la texture D.

La nuance D $_{\alpha}$ -11 est comparable aux nuances A-12 et B-09 en termes de taux de porosité et de masse volumique. La nuance D $_{\beta}$ -32 est, quant à elle, comparable aux nuances A-37 et B-36 selon les mêmes critères. D'autre part, en termes de fraction de matrice, la nuance D $_{\alpha}$ -11 peut se rapprocher des nuances A-37 et B-36, et la nuance D $_{\beta}$ -32 à la nuance A-55.

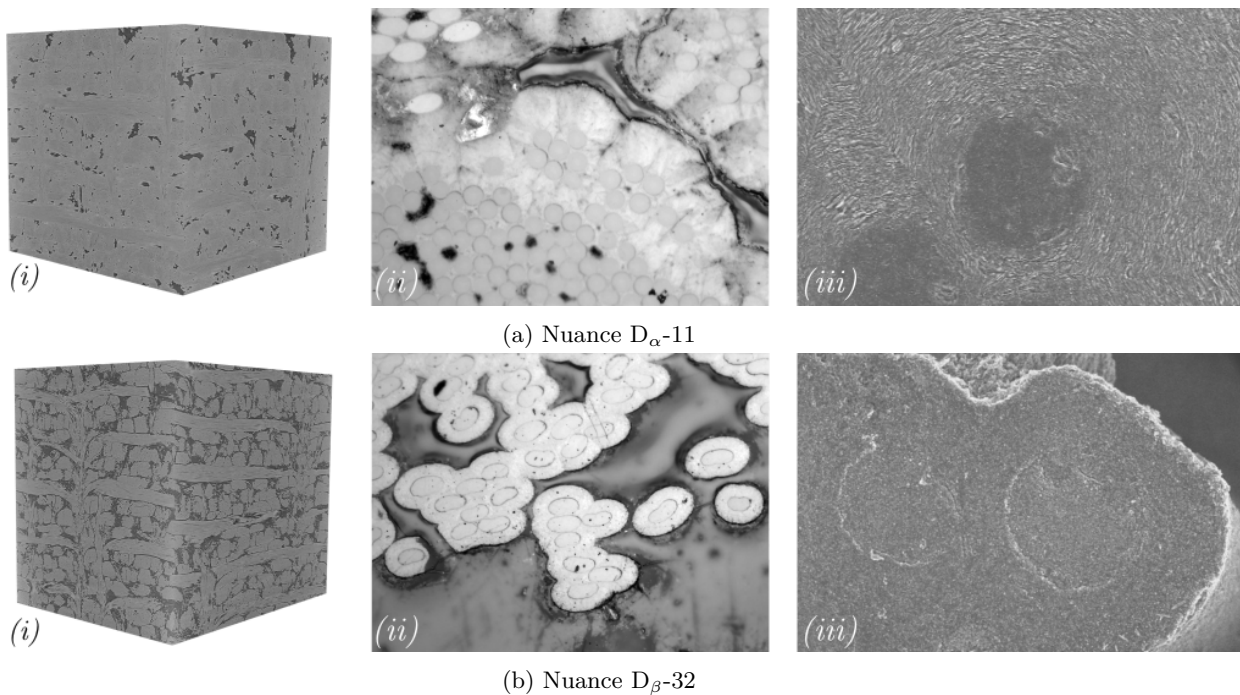


FIGURE 2.35 – Morphologies à différentes échelles d'observation des nuances de la texture D. (a) Nuance D $_{\alpha}$ -11. (b) Nuance D $_{\beta}$ -32. [Échelle (i) Macroscopique (μ -CT). (ii) Mésoscopique (MO). (iii) Microscopique (MEB).]

2.3.3.3 Topologie des matériaux densifiés

Les données topologiques des nuances de la texture D, synthétisées par les Tableaux 2.17 et 2.18, ont été déterminées via des méthodes similaires à celles décrites en Sections 2.3.1.3 et 2.3.2.3 pour les textures A et B.

- **Surface volumique TSA et spécifique SSA par méthode expérimentale**

Les résultats des caractérisations par analyse BET Kr des nuances de la texture D sont représentés en Fig. 2.36. Une décroissance de la surface volumique et de la surface spécifique est observée. Alors que les surfaces σ_{TSA} et S_{SSA} de la nuance de A-37 représentent 1,5 et 2 fois celles de la nuance A-55 respectivement, celles de la nuance D $_{\beta}$ -32 est 6 et 9 fois respectivement plus grande que celles de la nuance D $_{\alpha}$ -11.

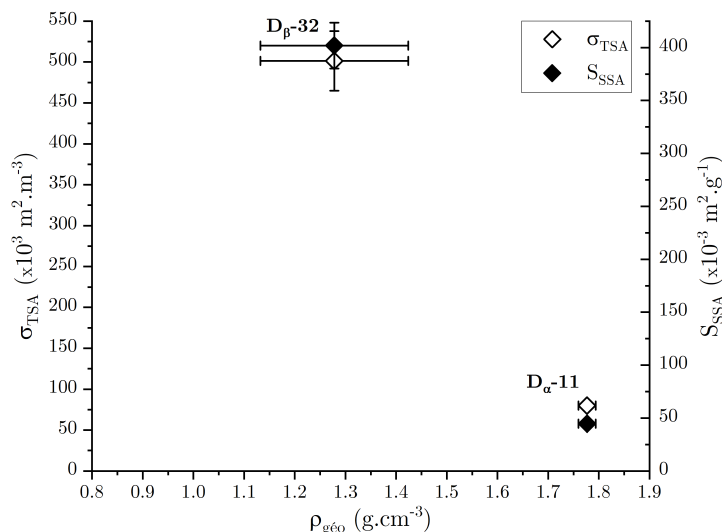


FIGURE 2.36 – Évolution des surfaces TSA et SSA des nuances de la texture D en fonction de la masse volumique initiale.*

En comparaison avec la littérature, bien que la valeur de S_{SSA} de la nuance $D_{\beta-32}$ semble élevée par rapport à celles des nuances de masse volumique similaire des textures A et B, elle reste modérée par rapport aux valeurs énoncées en Section 2.3.1.3.

Nuance	σ_{TSA} $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{tot.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{ouv.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	$\sigma_{DMC}^{fer.}$ $\times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
$D_{\alpha-11}$	$80,0 \pm 2,3$	$18,0 \pm 2,1$	$9,9 \pm 0,9$	$8,1 \pm 1,2$
$D_{\beta-32}$	$501,5 \pm 36,4$	$50,6 \pm 2,2$	$37,5 \pm 2,2$	$13,1 \pm 0,1$

TABLEAU 2.17 – Données topologiques de surfaces internes des nuances de la texture D par méthode BET Kr et méthode numérique DMC .

• Distribution des diamètres de pore par méthode expérimentale

Les gammes de pores définies pour la texture A en Section 2.3.1.3 sont également employées dans la caractérisation de cette nuance à des fins comparatives.

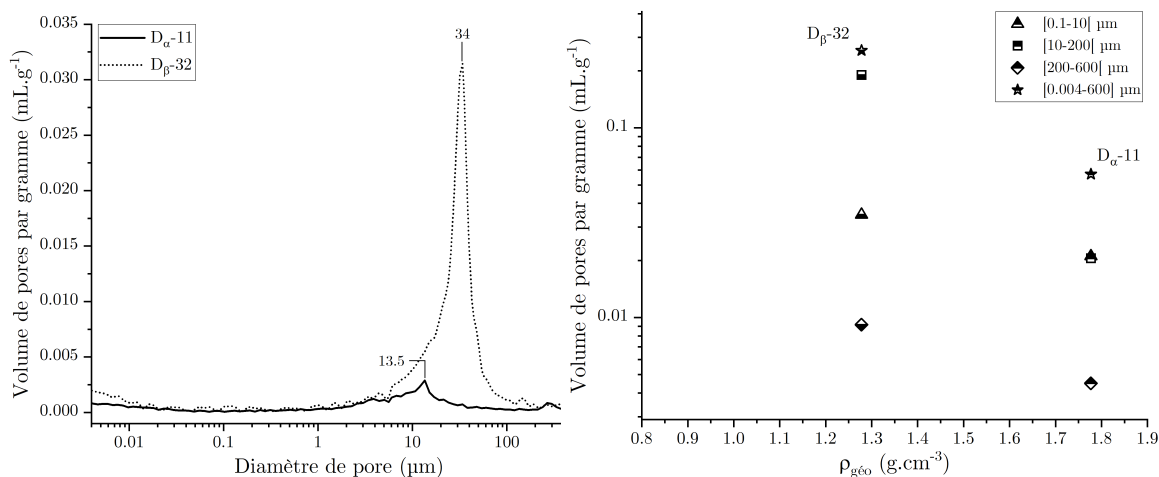
Nuance	d_{Hg}^{pic} μm	$\Gamma_{Hg}^{[0,1-600]}$ %	S_{SSA} $\times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{spéouv.}^{DMC}$ $\times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{DMC}^{hydrau} μm
$D_{\alpha-11}$	13,5	80,7	$44,7 \pm 1,1$	$5,5 \pm 0,6$	$33,6 \pm 0,6$
$D_{\beta-32}$	34	91,5	$402,0 \pm 21,7$	$29,1 \pm 1,7$	$36,6 \pm 0,82$

TABLEAU 2.18 – Données topologiques de surface spécifique, diamètre de pore et diamètre hydraulique des nuances de la texture D par porosimétrie mercure, méthode BET Kr et méthode numérique DMC .

La Fig. 2.37a, représentant l'évolution du volume d'intrusion de mercure, indique une très forte réduction du volume poreux entre la nuance $D_{\beta-32}$ et la nuance $D_{\alpha-11}$, du fait de la densification. La valeur de d_{Hg}^{pic} est également décalée de 34 μm à 13,5 μm ce qui traduit une prépondérance des pores de l'échelle micrométrique (ou moins) pour la nuance $D_{\alpha-11}$. En effet, d'après la Fig. 2.37c, ces derniers représentent plus de 36% du volume poreux de $D_{\alpha-11}$ contre moins de 13,6% chez $D_{\beta-32}$, dont le volume poreux

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

semble majoritairement constitué de pores méso- à 74,2%. Il est également aisé de constater sur ce même diagramme que 19,3% du volume poreux de $D_{\alpha-11}$ est représenté par des pores nano- de taille inférieure à 0,1 μm . On remarque de manière similaire à ce qui a été identifié pour les nuances A-12 et B-09, que la représentativité des pores méso- a tendance à diminuer avec la densification et celles des pores micro- et des pores macro- à augmenter. La Fig. 2.37b, quant à elle, montre que, malgré les valeurs différentes de représentativité des gammes de pores par rapport aux textures A et B, les pores occupant le plus grand volume des nuances de la texture D sont aussi les pores méso-, puis s'en suivent les pores micro- et enfin les pores macro-.



(a) Distribution des diamètres de pore

(b) Évolution des gammes selon la masse volumique

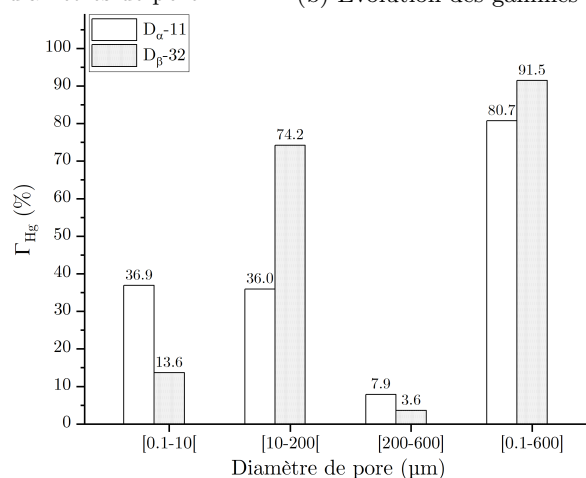
(c) Représentativité par rapport à [0,004-600] μm

FIGURE 2.37 – Analyses par porosimétrie mercure des nuances de la texture D. (a) Distribution des diamètres de pore, (b) évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique et (c) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale [0,004-600] μm .

• Surfaces développées par méthode numérique

Les Tableaux 2.17 et 2.18 résument les résultats de caractérisations morphologiques menées par méthode numérique *DMC* selon la méthode décrite en Section 2.2.2. Un bilan comparatif des caractéristiques topologiques des trois différentes textures est proposé en Section 2.3.4.1.

2.3.3.4 Caractéristiques microtexturales et microstructurales de la fibre et de la matrice

La méthode MOLP (Section 2.1.4.1) et la spectroscopie Raman (Section 2.1.4.2) ont été employées pour identifier les caractéristiques de texture pyrolytique des nuances de la texture D, à l'instar des

textures A et B.

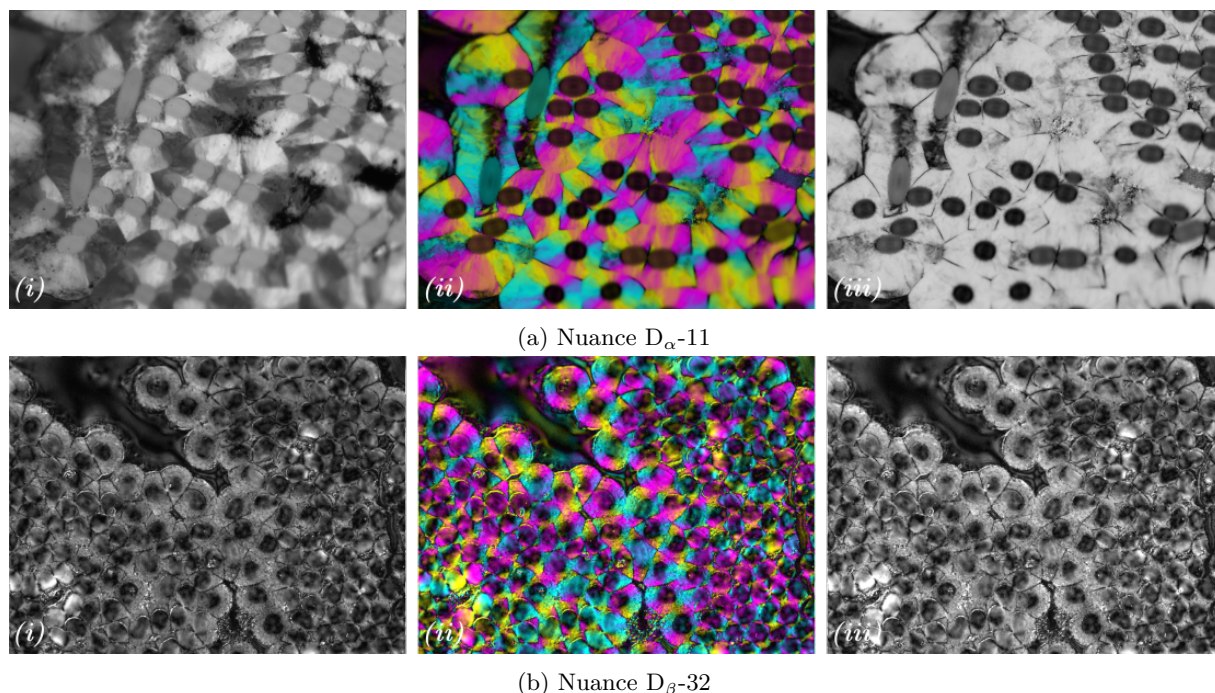


FIGURE 2.38 – Micrographies par MOLP des différentes nuances de la texture D. (a) Nuance $D_{\alpha-11}$. (b) Nuance $D_{\beta-32}$. [(i) Angle d'extinction. (ii) Cartographie d'orientation. (iii) Cartographie d'anisotropie.]

Les spectres Raman bruts normalisés en intensité des nuances $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$ sont présentés en Fig. 2.40, et un exemple de correspondance par les fonctions de Gauss et de Lorentz sur les fibres et la matrice de la nuance $D_{\beta-32}$ est donné en Fig. 2.39. Les spectres des fibres et de la matrice de $D_{\beta-32}$ (Fig. 2.40b) présentent un double pic autour de 1600 cm^{-1} , caractéristique de l'effet d'un traitement thermique sur un pyrocarbone initialement peu graphitique.

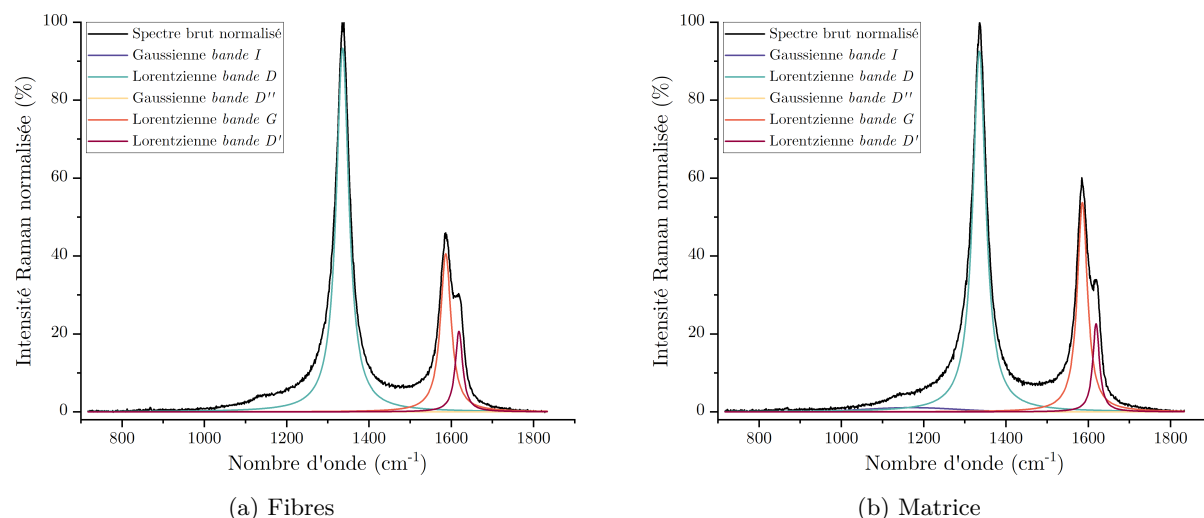


FIGURE 2.39 – Spectres Raman et déconvolutions associées des constituants de la nuance $D_{\beta-32}$. (a) Fibres. (b) Matrice.

Les valeurs d'angle d'extinction des fibres des nuances $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$, reportées dans le Tableau 2.19, attestent d'une texture isotropique caractéristique des fibres ex-PAN. Cependant, avec une $FWHM_D$ très faible, d'une valeur de 37 cm^{-1} , les fibres de la nuance $D_{\beta-32}$ présentent la plus faible quantité de défauts parmi les fibres ex-PAN de cette étude, très certainement grâce au traitement thermique. Leur paramètre

$FWHM_G$ témoigne également de cette graphitisation. De plus, les pics du spectre Raman de la nuance $D_{\beta-32}$ de la Fig. 2.40b sont nettement plus fins que ceux de la nuance $D_{\alpha-11}$. N'étant pas à disposition, l'identification des paramètres d_{002} et L_c par DRX n'a pas été possible sur les fibres constitutives des nuances de la texture D.

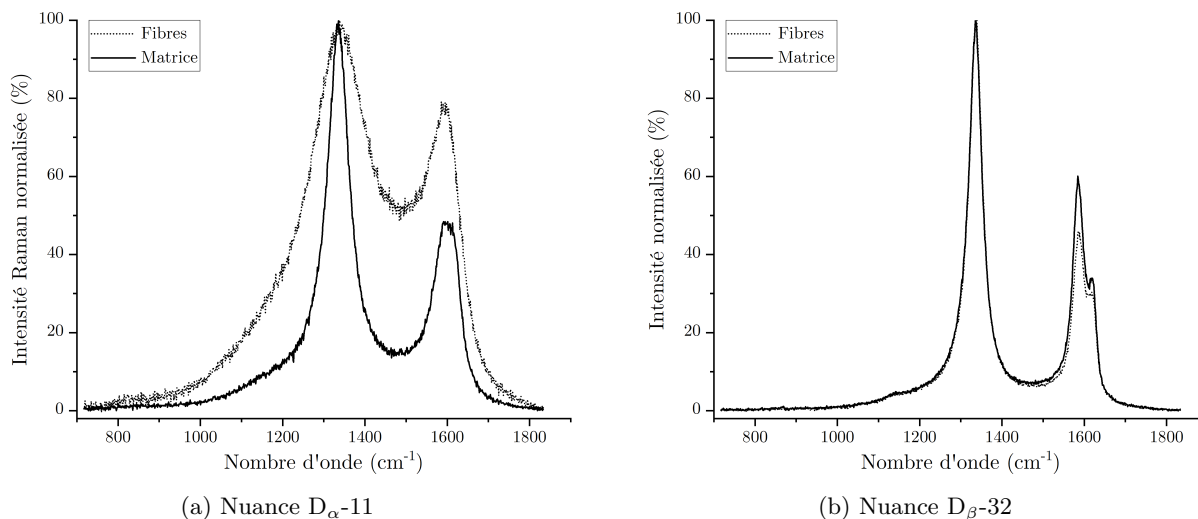


FIGURE 2.40 – Spectres Raman des textures (a) $D_{\alpha-11}$ et (b) $D_{\beta-32}$.

L'angle d'extinction de la matrice de la nuance $D_{\alpha-11}$ ainsi que la valeur de sa $FWHM_D$ permettent de l'identifier comme un PyC LR. Elle semble présenter une très faible quantité de défauts pour un PyC LR d'après les valeurs du Tableau 1.1. Les valeurs d'écart inter-feuillets et de longueurs de cohérence de la matrice de cette nuance dans le Tableau 2.20 correspondent à celle d'un PyC LR de très bonne qualité, en comparaison avec les valeurs de référence du Tableau 1.1.

	Nuance	A_e °	$FWHM_D$ cm^{-1}	$FWHM_G$ cm^{-1}	I_D/I_G -
<i>Fibres</i>	$D_{\alpha-11}$	$1,9 \pm 0,3$	$90,2 \pm 4,7$	$27,8 \pm 0,9$	$1,3 \pm 0,1$
	$D_{\beta-32}$	$1,8 \pm 0,3$	$37,0 \pm 0,4$	$15,3 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,5$
<i>Matrice</i>	$D_{\alpha-11}$	$12,5 \pm 0,6$	$55,1 \pm 1,0$	$21,1 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,1$
	$D_{\beta-32}$	$6,5 \pm 0,4$	$37,8 \pm 1,0$	$14,8 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$

TABLEAU 2.19 – Données de texture turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de porosité de la texture D.

Enfin, l'angle d'extinction de la matrice de la nuance $D_{\beta-32}$ permet de la caractériser comme un PyC LL. Cependant, sa valeur de $FWHM_D$ est bien supérieure à celle généralement attribuée à un PyC LL selon les données de référence du Tableau 1.1, à cause du traitement thermique subi permettant de corriger les défauts intra-plans. Sa valeur de $FWHM_G$ est la plus faible de l'étude. Les valeurs d'écart inter-feuillets et de longueurs de cohérence dans le Tableau 2.20 attestent également de l'augmentation du taux de graphitisation de la matrice après traitement thermique avec un écart inter-feuillets de 0,3412 nm se rapprochant de la valeur d'un graphite idéal et des longueurs de cohérence élevées, bien supérieures à celles généralement attribuées à un PyC LL.

	Nuance	$L_{\alpha,Raman}$ <i>nm</i>	d_{002} <i>nm</i>	L_c <i>nm</i>
<i>Fibres</i>	$D_{\alpha-11}$	$7,74 \pm 0,48$	-	-
	$D_{\beta-32}$	$10,14 \pm 0,19$	-	-
<i>Matrice</i>	$D_{\alpha-11}$	$9,03 \pm 0,21$	3,439	6,89
	$D_{\beta-32}$	$10,23 \pm 0,45$	0,3412	8,31

TABLEAU 2.20 – Données de structure turbostratique des fibres et de la matrice des nuances de porosité de la texture D.

2.3.4 Bilan sur les trois textures de C/C

Cette section a vocation à apporter un comparatif et un bilan sur les caractéristiques topologiques des différentes textures de C/C, ainsi que sur les données texturales et structurales des différents types de phases pyrolytiques présentes dans ces travaux.

2.3.4.1 Caractéristiques topologiques

- Surface volumique TSA et spécifique SSA

La Fig. 2.41 regroupe les caractéristiques de surface totale σ_{TSA} et de surface spécifique S_{SSA} par analyse BET des nuances de masses volumiques comparables des textures A, B et D.

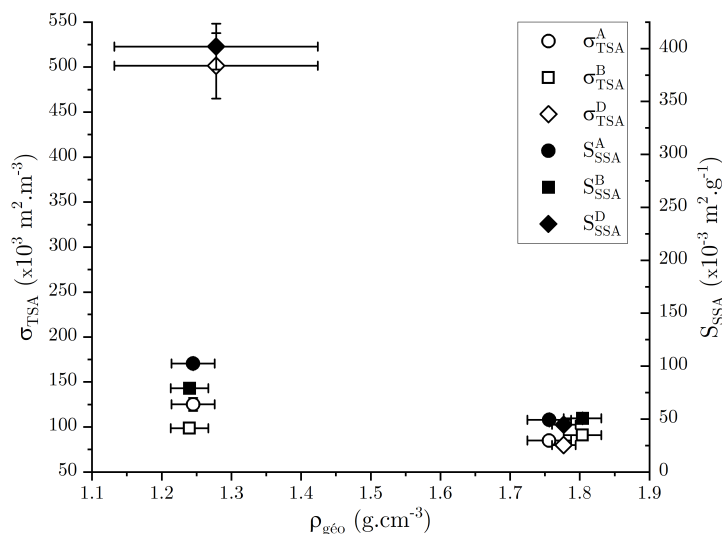


FIGURE 2.41 – Évolution des surfaces TSA et SSA des textures A, B et D en fonction de la masse volumique initiale.*

La nuance B-36 semble présenter des surfaces volumique et spécifique 25% plus faibles que la nuance A-37. Deux hypothèses sont réalisées pour expliquer cette différence. Tout d’abord, la sinuosité apparente plus prononcée chez la texture B que chez la texture A pourrait contribuer à diminuer sa surface développée ouverte (Figs. 2.20 et 2.29). D’autre part, bien que la mesure de surface par BET ne donne pas une estimation quantitative du nombre de sites actifs, elle n’en reste pas moins liée d’après les notions détaillées en Section 1.3.2.2. Ainsi, la plus faible valeur de taille de cristallites de la nuance B-36 déterminée par spectroscopie Raman peut laisser présager une quantité de sites actifs légèrement plus faible. Ces deux nuances restent toutefois comparables.

La nuance $D_{\beta-32}$, quant à elle, présente des valeurs quatre fois supérieures. D’un point de vue architectural, les comparaisons qui suivent permettront d’apporter des éléments de réponse complémentaires. En

* Les barres d’incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

termes de texture pyrolytique, la mesure de surface par méthode BET ne peut être reliée directement au nombre de sites actifs du matériau. Cependant, il est nécessaire de considérer la texture LL de la matrice de la nuance $D_{\beta-32}$ qui est susceptible de présenter une porosité structurale du fait de torsions des plans graphéniques, comme détaillé en Section 1.1.2.5. Ceci pourrait conduire à une surface BET importante, bien que le matériau ait vu un traitement thermique et que sa quantité globale de défauts intra-plan responsables de la gaséification du carbone ait diminuée.

En ce qui concerne les nuances de hautes densités, leurs caractéristiques surfaciques sont très proches, avec un écart entre les valeurs extrêmes n'excédant pas les 14%.

- **Évolution du volume poreux par catégorie de pores en fonction de la masse volumique**

La Fig. 2.42 regroupe l'évolution du volume de pores par gramme de matériau pour chaque catégorie de pores en fonction de la masse volumique de toutes les textures de C/C étudiées, afin de les comparer.

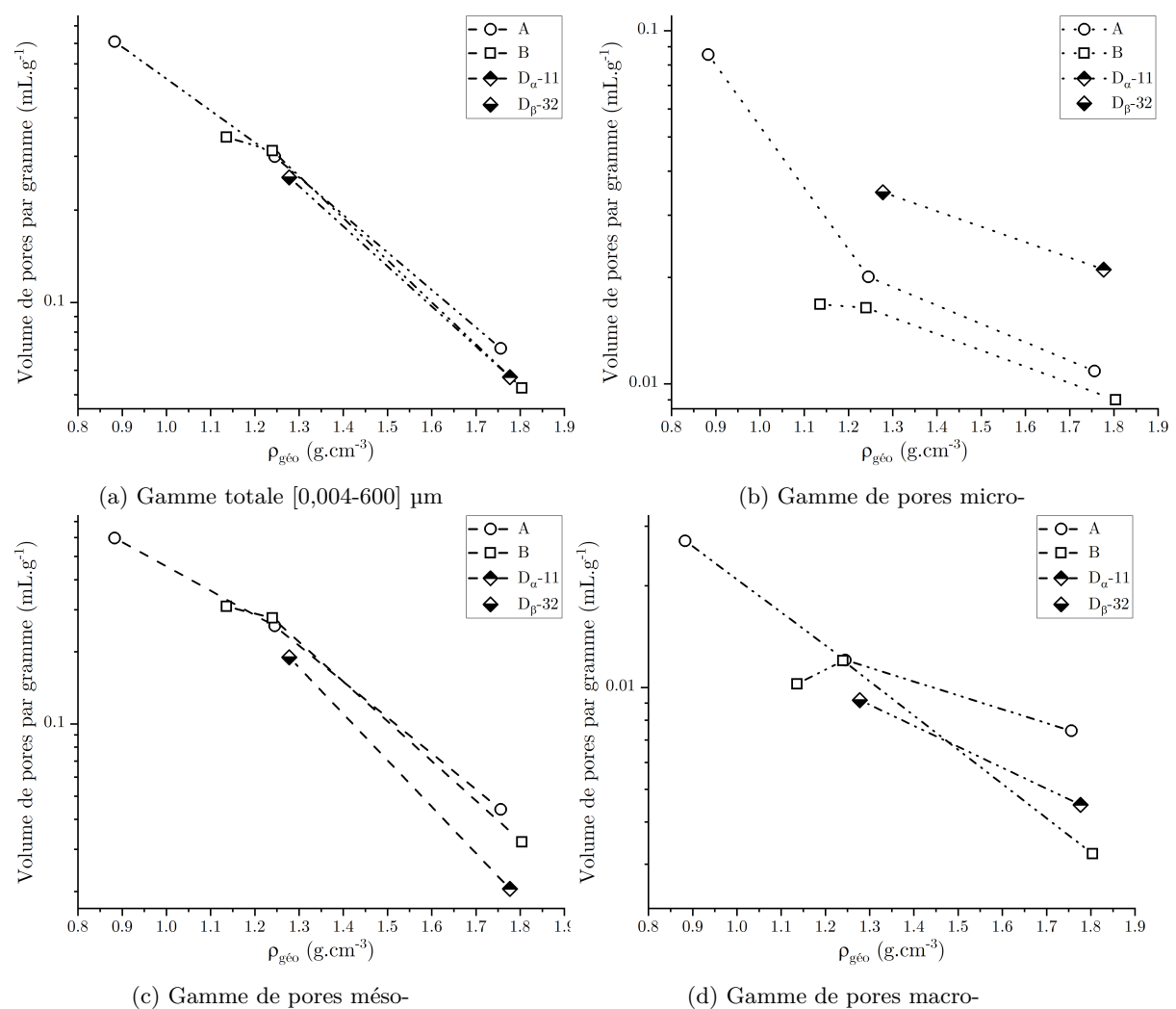


FIGURE 2.42 – Évolution du volume de mercure dans chaque catégorie de pores en fonction de la masse volumique pour toutes les nuances de C/C étudiées.

La Fig. 2.42a, qui présente l'évolution du volume total, permet de confirmer que les matériaux sont comparables par leur volume poreux total dans la gamme [0,004-600] μm du fait de la similarité des valeurs, pour chaque valeur de masse volumique identique.

Les Figs. 2.42b, 2.42c et 2.42d, qui comparent quant à elles les gammes de pores micro-, méso- et macro-respectivement, mettent en lumière quelques différences. Il semble par exemple, que la nuance $D_{\beta-32}$ présente un volume poreux correspondant aux pores micro- plus élevé que les nuances A-37 et B-36. Il en est de même pour la nuance $D_{\alpha-11}$ par rapport aux nuances A-12 et B-09. A contrario, les nuances $D_{\beta-32}$

et $D_{\alpha-11}$ sembleraient présenter des volumes poreux associés aux pores méso- inférieurs aux nuances A-37 et B-36, et A-12 et B-09 respectivement. Des différences entre les textures A et B pour les hautes masses volumiques sont notables. Il semble que la nuance A-12 présente un volume de pores macro- supérieur à celui de la nuance B-09, pouvant s'expliquer par la plus forte distance inter-strates. Également, un volume de pores micro- légèrement supérieur est constaté. Toutefois, afin d'apporter un comparatif rigoureux, il est nécessaire de comparer la représentativité des volumes de chaque gamme de pores par rapport à la gamme totale, ce qui est réalisé dans le paragraphe suivant.

• **Distribution des diamètres de pore et représentativité des gammes**

Les distributions de diamètres de pore des nuances A-37 et $D_{\beta-32}$, et A-12 et $D_{\alpha-11}$, à masses volumiques égales, sont comparées deux à deux via les Figs. 2.43 et 2.44.

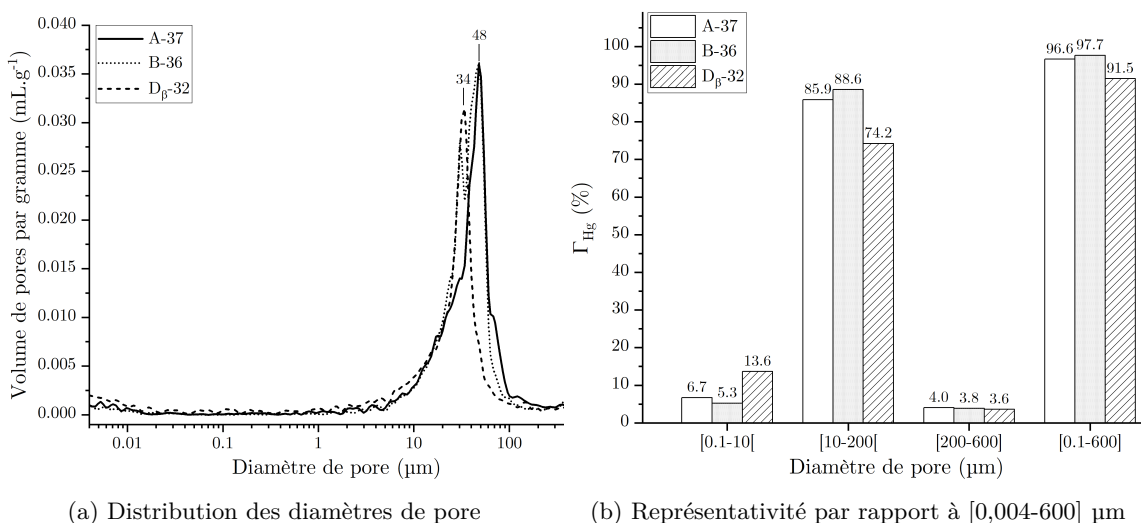


FIGURE 2.43 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) répartition des gammes de pores par porosimétrie mercure des nuances A-37, B-36 et $D_{\beta-32}$.

Bien que présentant des masses volumiques proches, les trois nuances présentent des différences de répartition du volume poreux évidentes. Alors que les nuances A-37 et B-36 présentent une valeur de d_{Hg}^{pic} de 48 μm, celle de $D_{\beta-32}$, n'est que de 34 μm, indiquant un fort décalage du volume poreux vers des pores plus petits. En effet, la Fig. 2.43b montre que le volume poreux de $D_{\beta-32}$ est représenté à plus de 13% par des pores micro- contre deux fois moins pour A-37 et B-36. Cette différence peut trouver une explication dans le taux de fibres presque deux fois plus important pour $D_{\beta-32}$, augmentant la probabilité de créer des pores micro- intra-fil. La présence d'une telle quantité de pores micro- pourrait expliquer l'écart de valeurs de surfaces TSA et SSA entre la nuance $D_{\beta-32}$ et les nuances A-37 et B-36 observé précédemment, puisque ces pores micro- sont responsables de fortes surfaces développées.

Comme la représentativité des pores macro- est similaire entre les trois nuances, cette différence se répercute sur la proportion des pores méso- avec un taux de 74% pour $D_{\beta-32}$ contre plus de 85% pour A-37 et plus de 88% pour B-36. L'architecture particulière de la nuance $D_{\beta-32}$ avec un empilement 0°/45°/90°/45° pourrait conduire à une compacité plus importante entre les fils et expliquer cette diminution dans le volume poreux représenté par les pores inter-fils. Enfin, seulement 91,5% du volume poreux de la nuance $D_{\beta-32}$ est représenté par la gamme de pores [0,1-600] μm, contre 96,6% pour A-37, signifiant qu'une quantité non négligeable de pores de diamètre inférieur à 0,1 μm existe au sein de ce matériau. Ceci constitue un argument supplémentaire dans la justification des surfaces TSA et SSA.

La Fig. 2.44, quant à elle, offre un comparatif entre les nuances de hautes densités. Les valeurs de d_{Hg}^{pic} indiquent un décalage du pore moyen vers de plus faibles valeurs pour la nuance $D_{\alpha-11}$ par rapport aux nuances A-12 et B-09. La Fig. 2.44b montre qu'en effet la représentativité de la gamme des pores micro- est deux fois plus importante chez $D_{\alpha-11}$ que chez A-12 et B-09, ce qui peut être également expliqué par l'important taux de fibres et l'orientation de l'architecture, à l'instar de la nuance $D_{\beta-32}$. De plus, la représentativité des pores méso- de la nuance $D_{\alpha-11}$ est presque deux fois plus faible. Ainsi, les nuances

A-12 et B-09 sont comparables par leur topologie avec un diamètre de pore moyen identique et une représentativité des gammes similaires, tandis que la nuance D_{α} -11 se caractérise, quant à elle, par une proportion de pores micro-, et même de pores nano-, dans son volume poreux plus importante, et une proportion de pores inter-fils plus faible.

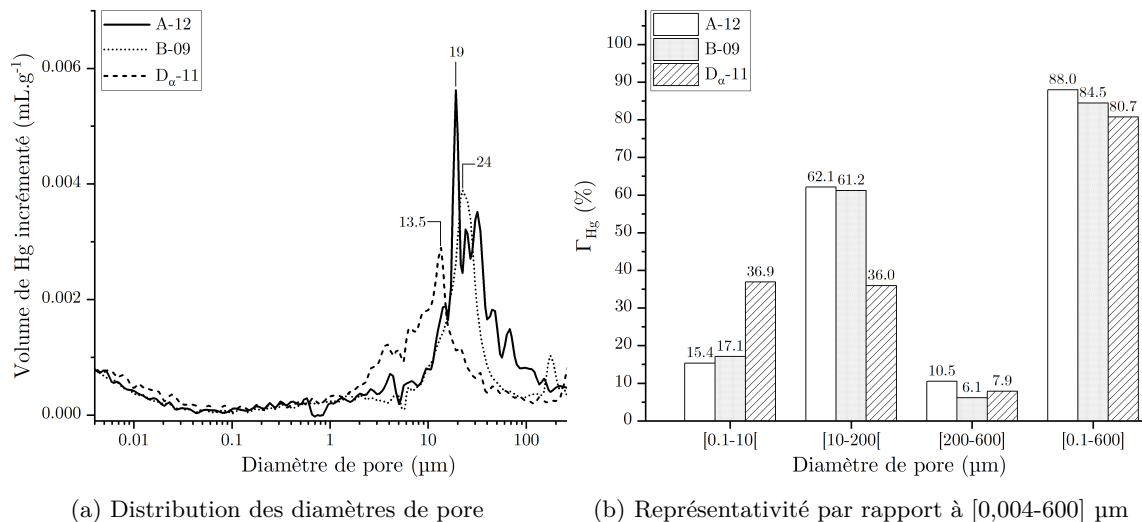


FIGURE 2.44 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) répartition des gammes de pores par porosimétrie mercure des nuances A-12, B-09 et D_{α} -11.

- **Surfaces développées numériques**

La Fig. 2.45 indique que les nuances A-37, B-36, ainsi que les nuances A-12, B-09 et D_{α} -11 sont comparables respectivement en termes de masse volumique géométrique, surface spécifique, surface interne ouverte et totale par calculs numériques sur μ -CT. On constate toutefois que la nuance B-36 présente un taux plus faible de surface fermée que la nuance A-37, et la nuance B-09 un taux plus élevé que la nuance A-12.

La nuance D_{β} -32 qui présentait déjà des différences en termes de surfaces nano-géométriques, montre de légères différences de surfaces micro-géométriques en termes de surface fermée, totale et de diamètre hydraulique, d'après les Figs. 2.45b et 2.45d. Cependant, elles ne suffisent pas à expliquer les valeurs importantes de σ_{TSA} et S_{SSA} associées à cette nuance, ce qui montre qu'elles sont davantage corrélées à la quantité de sites disponibles qu'à la surface volumique géométriquement développée.

D'autre part, une légère divergence en termes de diamètre hydraulique et de surface fermée est notable, surtout entre la nuance D_{β} -32 avec les nuances A-37 et B-36. Cette différence a été constatée précédemment par la valeur d_{Hg}^{pic} .

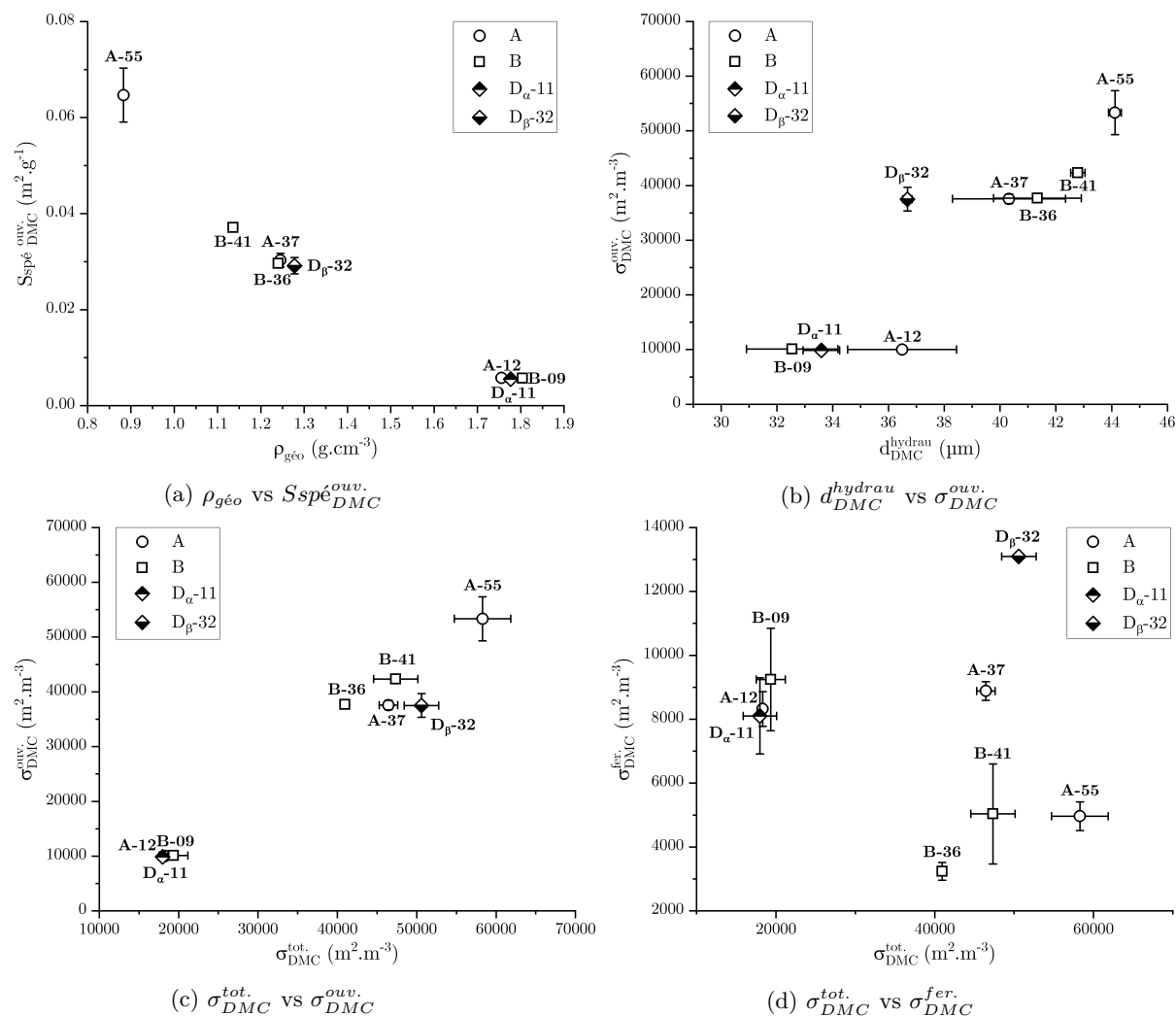


FIGURE 2.45 – Graphes de synthèse de la topologie des nuances des textures A, B et D : (a) $\rho_{géo}$ vs $Sspé_{DMC}^{ouv.}$. (b) d_{DMC}^{hydrau} vs $\sigma_{DMC}^{ouv.}$. (c) $\sigma_{DMC}^{tot.}$ vs $\sigma_{DMC}^{ouv.}$. (d) $\sigma_{DMC}^{tot.}$ vs $\sigma_{DMC}^{fer.}$ *

2.3.4.2 Caractéristiques texturales et structurales des phases pyrolytiques

La Fig. 2.46 propose une comparaison des spectres Raman des fibres et matrices des nuances A-37, A-12, $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$ (puisque que B-41 est similaire à A-37, et B-36 et B-09 sont similaires à A-12). Les spectres des fibres et de la matrice de la nuance $D_{\beta-32}$ se distinguent par la présence du double pic à 1600 cm^{-1} .

La Fig. 2.48 regroupe une partie des données de texture (A_e , $FWHM_D$, $HWHM_G$ et I_D/I_G) pour l'ensemble des fibres et matrices de cette étude. D'après les différents graphes de la Fig. 2.48, les fibres et les matrices des matériaux A et B présentent respectivement des textures très similaires en termes de quantité de défauts et de taux de graphitisation. Des domaines dédiés aux fibres et aux matrices respectivement peuvent même être définis sur les Figs. 2.48b, 2.48c et 2.48d. Ces similitudes de textures pyrolytiques permettront de pouvoir comparer leur comportement à l'oxydation, à taux de phase comparable. De plus, la Fig. 2.48c confirme que les fibres des textures A et B présentent une plus faible quantité de défauts et un degré de graphitisation plus élevé que la matrice.

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

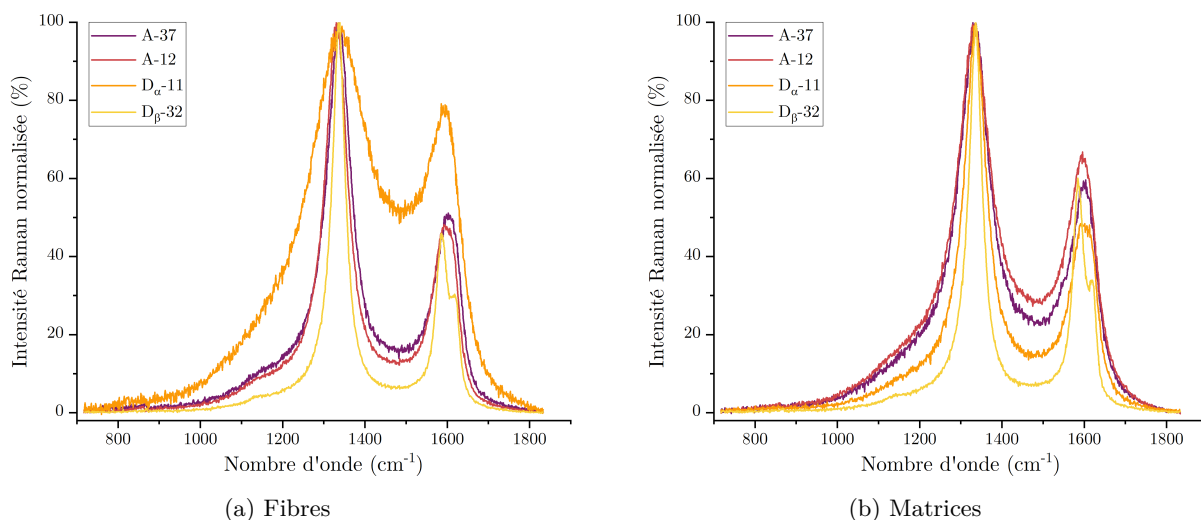


FIGURE 2.46 – Spectres Raman des nuances A-37, A-12, $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$ pour les (a) fibres et (b) les matrices.

Le faible taux de défauts de la matrice LR de la nuance $D_{\alpha-11}$ par rapport aux valeurs caractéristiques de PyC LR mis en avant à la Section 2.3.3.4, est constatable sur la Fig. 2.48a. Les différences de quantité de défauts et de degré de graphitisation de cette matrice par rapport à celles des textures A et B sont visibles sur la Fig. 2.48c, où le point associé à $D_{\alpha-11}$ est très éloigné du domaine des matrices. En effet, elle présente la plus faible quantité de défauts et le plus grand degré de graphitisation des matrices PyC LR de cette étude. D'autre part, cette figure indique que les fibres de la nuances $D_{\alpha-11}$ se situent dans le domaine des fibres des textures A et B, avec une quantité de défauts légèrement plus importante et un degré de graphitisation plus faible. En d'autres termes, les caractéristiques texturales entre les fibres et la matrice sont inversées et accentuées entre les textures A et B et la nuance $D_{\alpha-11}$.

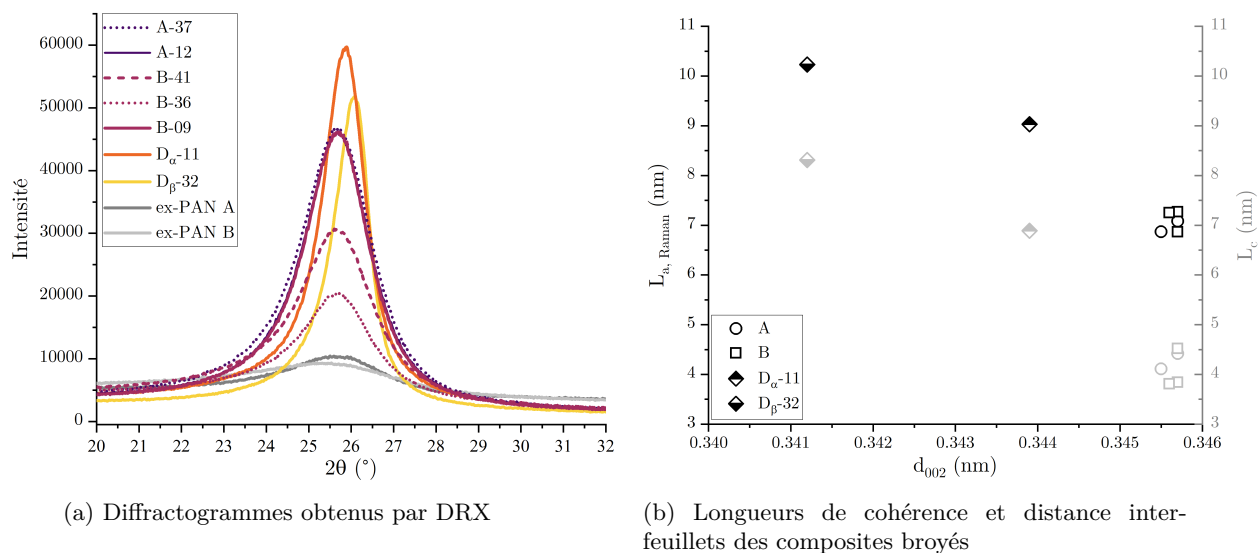


FIGURE 2.47 – Diffractogrammes et graphes de synthèse des longueurs de cohérence en Raman et DRX et de l'écart inter-feuillets par DRX.

Enfin, la Fig. 2.48a permet de constater la faible quantité de défauts que présente la matrice de la nuance $D_{\beta-32}$ pour un PyC LL, grâce au traitement thermique. La Fig. 2.48d indique que les fibres et la matrice de cette nuance présentent les plus faibles quantités de défauts et les plus hauts degrés de graphitisation de tous les types de pyrocarbones de cette étude.

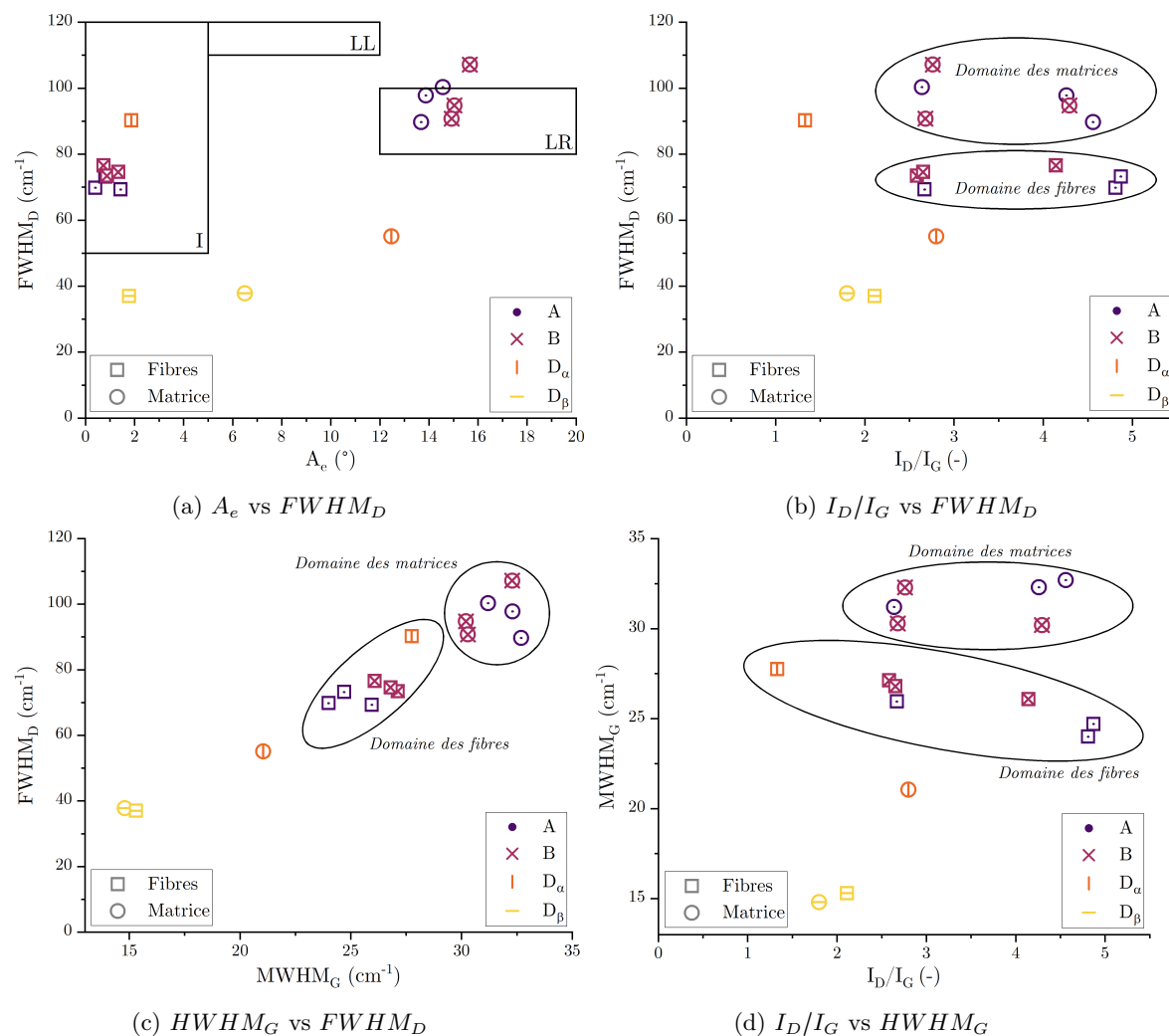


FIGURE 2.48 – Graphes de synthèses des données de textures A_e , $FWHM_D$, $HWHM_G$ et I_D/I_G .**

Pour terminer, la Fig. 2.47a présente une synthèse des diffractogrammes acquis par DRX sur les différents composites et les fibres individuelles lorsque cela est possible. L'intensité du rayonnement diffracté est tracée en fonction de l'angle 2θ centré autour d'une valeur de 25° . L'épaule du pic de diffraction 002 des fibres seules est large comparé à celui des composites broyés, impactant la largeur à mi-hauteur et conduisant à une valeur de cohérence perpendiculaire L_c faible. L'intensité de diffraction de ce pic est cependant très faible par rapport à celle des composites broyés ce qui indique que le poids des fibres dans la caractérisation des composites broyés n'est pas prépondérante et que les caractéristiques de la matrice jouent un rôle. Toutefois, cela reste toujours difficile d'estimer avec exactitude l'influence de chaque matériau dans le signal final et d'affirmer que les paramètres turbostratiques attribués à la matrice représentent uniquement ses caractéristiques. De plus, il n'y a pas de tendance formelle qui se dessine entre l'évolution des paramètres turbostratiques identifiés et le taux de matrice dans le composite broyés. Le seul paramètre qui ne semble pas influencé par le mélange de phase est l'écart inter-feuillets d_{002} .

La Fig. 2.47b permet de comparer l'évolution des différents paramètres turbostratiques attribués à la matrice. La nuance $D_{\beta-32}$ présente les paramètres qui se rapprochent le plus d'un graphite idéal du fait du traitement thermique à haute température ayant permis le réarrangement de sa structure. Les différentes nuances des textures A et B sont très similaires sur les trois paramètres évalués, ce qui atteste une nouvelle fois de la capacité à pouvoir les comparer. La nuance $D_{\beta-11}$ quant à elle présente une distance inter-feuillets plus faible que celles des textures A et B et des valeurs de $L_{a,Raman}$ et L_c plus élevées, pour des composites broyés de même rapport fibres/matrice, ce qui atteste une nouvelle fois de la plus grande qualité du PyC déposé. De manière générale, on peut noter que les longueurs de cohérence paral-

** Pour raison de clarté, les incertitudes ne sont pas affichées sur cette figure.

lèle $L_{a,Raman}$ identifiées par spectroscopie Raman sont toujours supérieures aux longueurs de cohérence perpendiculaire L_c évaluées par DRX. Les valeurs de $L_{a,Raman}$ sont également supérieures aux valeurs de référence du Tableau 1.1 pour des matrices PyC LR, alors que les valeurs de L_c correspondent aux gammes renseignées dans la littérature.

Conformément à ce qui a été détaillé en Section 1.3.2 quant à la réactivité des carbones et aux constatations de texture et structure pyrolytiques, les deux classements suivants en termes de réactivité à l'oxydation concernant les fibres d'une part et les matrices d'autre part sont attendus :

Fibres	$D_{\beta-32} < B \approx A < D_{\alpha-11}$
Matrice	$D_{\beta-32} < D_{\alpha-11} < A \approx B$

2.4 Conclusion

Ce chapitre a eu vocation à présenter les méthodes de caractérisation et d'essai de comportement, ainsi que les divers matériaux étudiés au cours de ce projet.

Les méthodes et techniques de caractérisation de la morphologie et de la topologie, expérimentales et numériques, avant et après essai ont été détaillées, au même titre que les méthodes de caractérisation de texture et structure des pyrocarbones avant essai, les moyens d'essai de comportement à l'oxydation, les outils de modélisation numérique, et les méthodes de traitement des données et des incertitudes. De nombreuses références à ces sections pourront alors être faites dans la suite de ce document afin de rappeler les méthodes employées.

Trois textures de composites C/C ont été introduites, se différenciant au premier abord par leur architecture fibreuse.

Parmi ces textures, deux sont à grade industriel : la texture A de référence, et la texture B comparative. La microstructure et la microtexture des fibres ex-PAN et de la matrice pyrocarbone laminaire rugueuse de ces deux textures sont identiques, avec un procédé de fabrication quasi similaire. Elles se différencient alors par leur distance inter-strates et l'ondulation des plis. Les textures A et B présentent chacune trois nuances de porosité (*i.e.* fraction de matrice) permettant de fournir un spectre d'étude en fonction de la masse volumique suffisant pour répondre à la problématique.

La troisième et dernière texture de C/C est de grade commercial (texture D). Elle se différencie en premier lieu des nuances industrielles par un taux de fibre plus élevé ainsi que par des plis supplémentaires orientés à $\pm 45^\circ$. La palette de densité est particulière dans le cas de cette texture. En effet, deux densités aux caractéristiques de microtexture et microstructure des phases carbonées différentes sont étudiées (Fig. 2.48). Ce choix permet en réalité d'évaluer l'impact d'un changement de texture et/ou de fraction d'une phase solide dans le comportement à l'oxydation du matériau par rapport à la texture de référence.

Dans la suite de ce manuscrit, le Chapitre 3 est consacré à la caractérisation du comportement à l'oxydation en ATG, principalement en atmosphère air sec, des différents composites C/C considérés. La texture A, dont le comportement est analysé en détail, sert de référence aux textures B et D. De plus, la caractérisation du comportement d'une des nuances de la texture A sera examiné sous d'autres atmosphères (CO_2 , H_2O) en régime limité par la réaction. Ces études comportementales seront le moteur du développement d'une modélisation comportementale analytique basée sur les caractéristiques architecturales de la texture A dans le Chapitre 4. Dans ce même chapitre, les résultats expérimentaux obtenus au Chapitre 3 seront interprétés. Le Chapitre 5 offre des pistes d'utilisation de cette modélisation analytique comme outil d'aide à la conception de C/C poreux en conditions col de tuyère. Enfin, à titre de perspectives, les prémices du développement d'un moyen d'oxydation hautes températures en régime cinétique sont présentées dans le Chapitre 6 par comparaison aux résultats obtenus en ATG.

Chapitre 3

Études expérimentales du comportement à l'oxydation

Sommaire

3.1	Scénarios de comportement en oxydation à densité fixée	112
3.1.1	Cinétiques d'oxydation de la nuance A-37	112
3.1.2	Caractérisations topologiques	114
3.1.3	Proposition de scénarios d'oxydation temps-température	118
3.1.4	Conclusion	120
3.2	Étude de comportement à densité variable (<i>texture A</i>)	121
3.2.1	Cinétiques d'oxydation	121
3.2.2	Caractérisations morphologiques après essai	123
3.2.3	Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales	129
3.2.4	Caractérisations topologiques par méthode numérique	135
3.2.5	Conclusion	140
3.3	Comportement à l'oxydation de la texture B	142
3.3.1	Cinétiques d'oxydation	142
3.3.2	Caractérisations morphologiques après essai	145
3.3.3	Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales	150
3.3.4	Caractérisations topologiques par méthode numérique	155
3.3.5	Conclusion	159
3.4	Comportement en oxydation de C/C commerciaux	160
3.4.1	Cinétiques d'oxydation	160
3.4.2	Caractérisations morphologiques après essai	163
3.4.3	Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales	167
3.4.4	Caractérisations topologiques par méthode numérique	172
3.4.5	Conclusion	175
3.5	Caractérisation de la cinétique d'oxydation d'une matrice pyrocarbone laminaire rugueuse sous O_2 , H_2O et CO_2	176
3.5.1	Conditions d'oxydation et traitement des données	176
3.5.2	Comportement cinétique	177
3.5.3	Identification des paramètres cinétiques	177
3.5.4	Caractérisations morphologiques et topologiques	178
3.5.5	Régime d'oxydation limité par la réaction	180
3.5.6	Comparaison des cinétiques à la littérature	182
3.6	Conclusion	186

3.1 Scénarios de comportement en oxydation à densité fixée

Le comportement à l'oxydation de la nuance intermédiaire A-37 de la texture A est évalué en tant qu'étude préliminaire, de 450°C à 1100°C en atmosphère air sec. L'objectif est de cerner les limites d'éventuels régimes d'oxydation, selon la durée de l'essai et la température, afin de vérifier la maîtrise des conditions d'oxydation en vue des tests suivants.

3.1.1 Cinétiques d'oxydation de la nuance A-37

La Fig. 3.1a représente les courbes de variation de masse en température en fonction du temps sous air sec sous la forme du burn-off τ (%) (Éq. 2.19, Section 2.1.5.5). Globalement, τ est activé thermiquement. Les Figs. 3.1b, 3.1c et 3.1d se concentrent respectivement sur les plages de température 450-500°C, 550-750°C et 800-1100°C. Elles mettent en avant différents comportements en oxydation. Par souci de clarté, seules les courbes à 550°, 650°C et 750°C sont représentées sur la Fig. 3.1c.

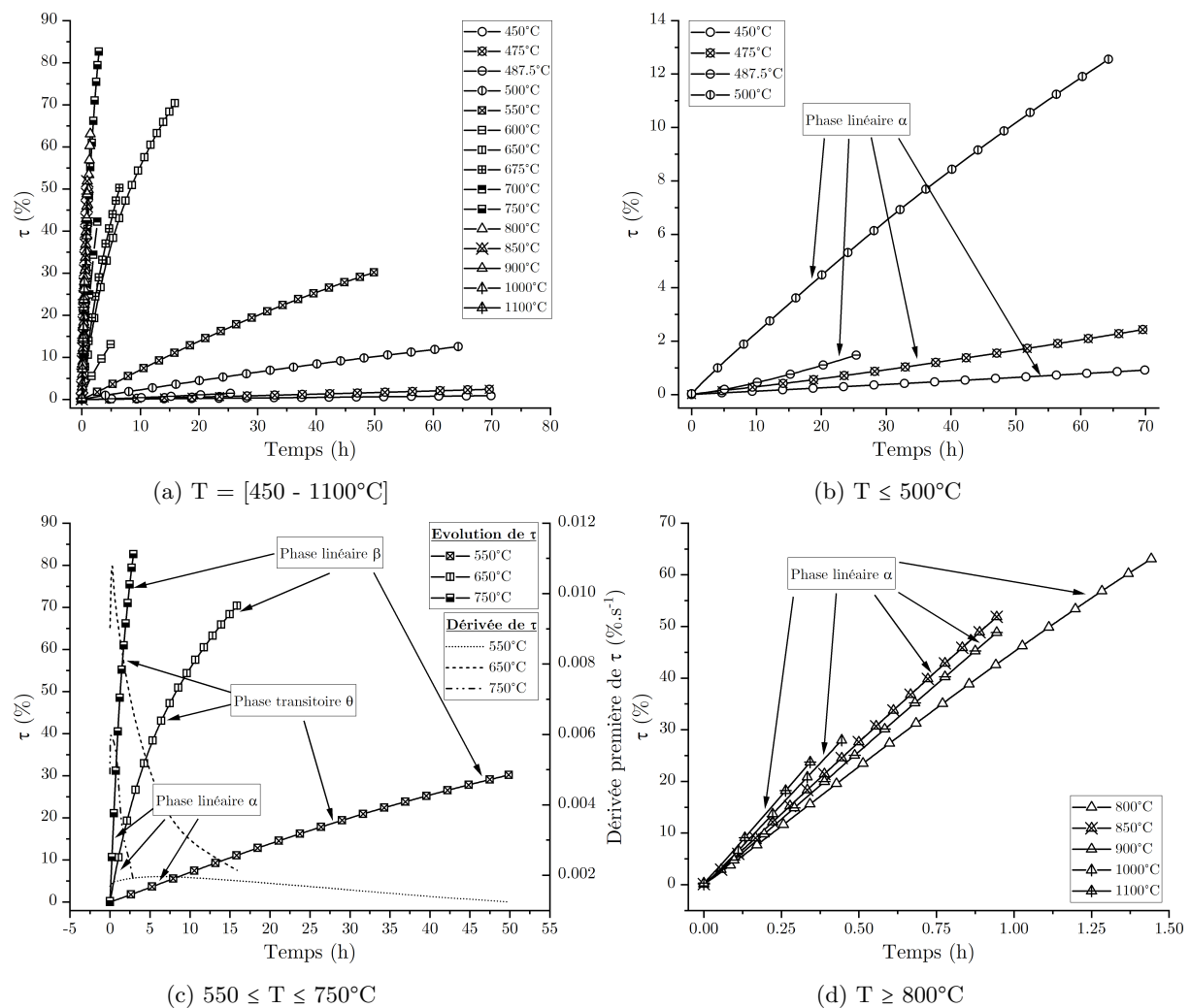


FIGURE 3.1 – Courbes d'oxydation en termes de burn-off τ de la nuance A-37 en atmosphère air sec à partir de 450°C jusqu'à 1100°C.

Le comportement de la nuance A-37 est linéaire au moins jusqu'à 500°C (Fig. 3.1b). La cinétique d'oxydation de chaque température est ainsi décrite par la seule pente de la courbe associée. Cette phase d'oxydation stationnaire est appelée « phase α ». À 550°C et jusqu'à 750°C, l'évolution de τ présente trois phases aux cinétiques décroissantes : une première phase linéaire α ; suivie d'une phase non linéaire transitoire θ ; puis une seconde phase linéaire β de cinétique inférieure à la phase α . Enfin, un comportement purement linéaire (α) réapparaît à partir de 800°C.

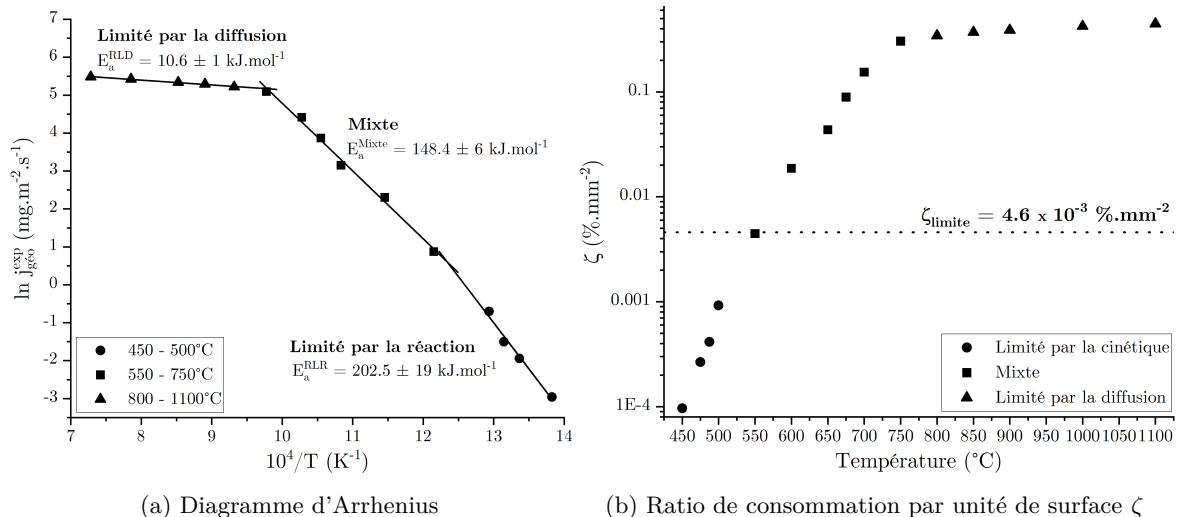


FIGURE 3.2 – Diagramme d'Arrhenius et ratio de consommation surfacique de la nuance A-37 entre 450 et 1100°C en atmosphère air sec associé à la phase de comportement α .

Le logarithme népérien du flux de perte de masse j_{exp}^{geo} (Éq. 2.16, Section 2.1.5.5 et Éq. 1.8b, Section 1.3.3) associé à la pente de la phase α des courbes d'oxydation de la Fig. 3.1, est représenté en fonction de $1/T$ sur la Fig. 3.2a. Trois régimes d'oxydation se distinguent, tels que définis par Walker *et al.* [190] (Section 1.3.5.2). Un régime d'oxydation limité par la réaction (RLR) entre 450°C et 500°C avec une énergie d'activation de $202,5 \pm 19 \text{ kJ.mol}^{-1}$; un régime mixte entre 550°C et 750°C avec une énergie d'activation de $148,4 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$; et enfin un régime limité par la diffusion (RLD) à partir de 800°C avec une E_a de $10,6 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En toute rigueur, il serait nécessaire de considérer le flux de perte de masse par unité de surface développée j_{exp}^{vol} (Éq. 2.17, Section 2.1.5.5) dans le régime RLR puisque la réaction se déroule dans le volume poreux (justification en Section 3.1.2.1 suivante). Dans cette section, les paramètres cinétiques sont déterminés par rapport à la surface géométrique, pour des raisons de cohérence avec les autres régimes. L'analyse volumique est, quant à elle, réalisée en Section 3.5. Le Tableau 3.1 résume les valeurs d'énergies d'activation déterminées ainsi que les valeurs de $k_0 C_{O_2}^a M_C$, correspondant au produit du facteur pré-exponentiel k_0 avec la quantité d'oxydant disponible.

Régime	E_a kJ.mol^{-1}	$k_0 C_{O_2}^a M_C$ $\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	R^2
Limité par la réaction	$202,5 \pm 19$	21×10^{12}	0,983
Mixte	$148,4 \pm 6$	7×10^9	0,994
Limité par la diffusion	$10,6 \pm 1$	6×10^2	0,990

TABEAU 3.1 – Paramètres cinétiques de la nuance A-37 en atmosphère air sec de 450°C à 1100°C.

Bien que l'énergie d'activation associée au régime mixte ne soit pas égale à la moitié de celle du régime limité par la réaction (voir travaux de Walker *et al.* [190]), elle est nettement inférieure, ce qui atteste d'une limitation de la cinétique par le transport de masse. L'énergie d'activation du régime limité par la diffusion est, quant à elle, très proche de 0 kJ.mol^{-1} , attestant d'une forte limitation par la diffusion des gaz.

Le ratio de consommation par unité de surface ζ (Éq. 2.22, Section 2.1.5.5) a été évalué dans la phase d'oxydation α pour chaque température, en considérant uniquement la réaction d'oxydation décrite par l'Éq. R1. Rigoureusement, il faudrait évaluer pour chaque température d'oxydation la part représentée par chacune des Éqs. R1 et R2 dans l'évaluation du ratio de consommation. L'Annexe B détaille les raisons pour lesquelles les valeurs de ζ évaluées dans cette section suffisent à représenter la disponibilité de O_2 dans l'environnement gazeux de l'échantillon. Ainsi, les résultats de ζ , exposés en Fig. 3.2b, permettent de justifier la distinction de ces différents régimes. Entre 450°C et 500°C, ζ reste en-dessous de la valeur limite de $4,6 \times 10^{-3} \text{ \%.mm}^{-3}$ (Section 2.1.5.5), permettant d'attester d'un régime limité par la réaction en

surface de l'échantillon. Les essais réalisés à des températures supérieures ou égales à 550°C, pour lesquels ζ est supérieur à la valeur limite ζ_{limite} , sont affectés par des effets de diffusion en surface, et par conséquent en volume. À partir de 800°C, une saturation du ratio de consommation vers la valeur maximale de $4,6 \times 10^{-3} \text{ \%} \cdot \text{mm}^{-2}$ est observée, avec l'initiation du régime de limitation de la cinétique par la diffusion.

La distinction des régimes d'oxydation établie sur la cinétique de la phase α , permet d'expliquer les différences de comportement en température et en temps. L'évolution linéaire entre 450°C et 500°C est associée à un comportement purement réactionnel, sans effet de diffusion en surface externe. L'évolution linéaire à partir de 800°C est, quant à elle, associée à un comportement purement diffusif en volume et en surface externe. La présence de trois phases distinctes entre 550 et 750°C, dont une de transition, suggère l'apparition de phénomènes plus complexes dans le régime mixte de nature cinétique et diffusionnelle, en surface et en volume.

3.1.2 Caractérisations topologiques

Afin de comprendre l'ensemble des mécanismes associés aux trois régimes d'oxydation, des caractérisations topologiques ont été réalisées à 500°C en RLR, 650°C et 750°C en régime mixte, 1000°C en RLD à différents temps d'oxydation.

3.1.2.1 Zones d'oxydation

Des images μ -CT ont été acquises avant et après essais, à différents temps, pour les quatre températures d'oxydation énoncées précédemment, et post-traitées pour obtenir les fronts d'oxydation, appelés « résidus en place des zones oxydées », selon la méthode et les définitions données en Section 2.2.1.

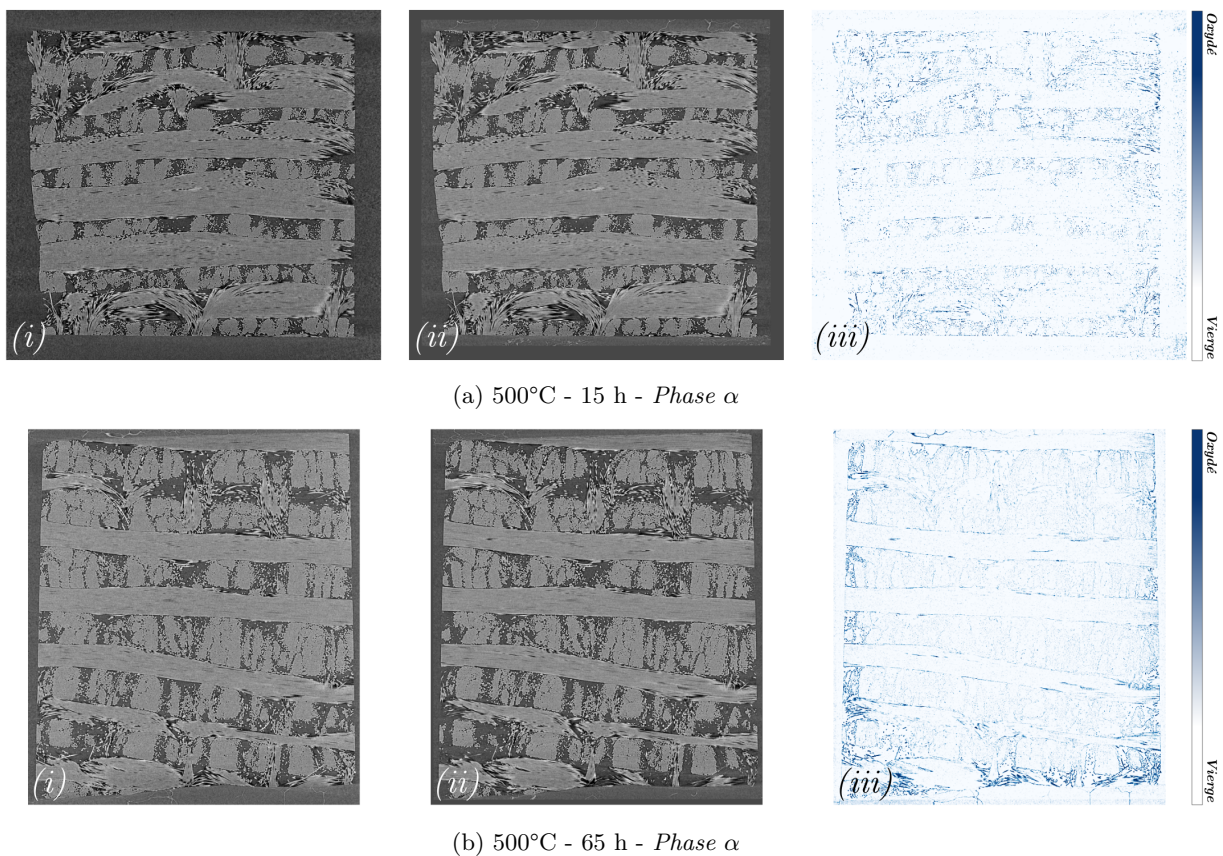


FIGURE 3.3 – Tranches à cœur d'images μ -CT de la nuance A-37 à 500°C après (a) 15 h et (b) 65 h d'oxydation. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

Les tranches d'images μ -CT associées aux essais d'oxydation à 500°C après 15 h et 65 h d'oxydation sont présentées en Fig. 3.3. Des résidus sont observables autour des fils transversaux et longitudinaux aux deux temps d'oxydation, uniformément dans le volume. Quelques résidus sont détectés au sein des fils où des pores micro-, c'est-à-dire intra-fil, étaient présents. Ceci indique que seule la matrice est la phase carbonée affectée par l'oxydation et qu'aucune limitation en volume n'intervient. Ces observations valident le régime limité par la réaction en surface et en volume suggéré par les données cinétiques. Ainsi, l'énergie d'activation déterminée précédemment peut être associée exclusivement à la cinétique d'oxydation de la matrice.

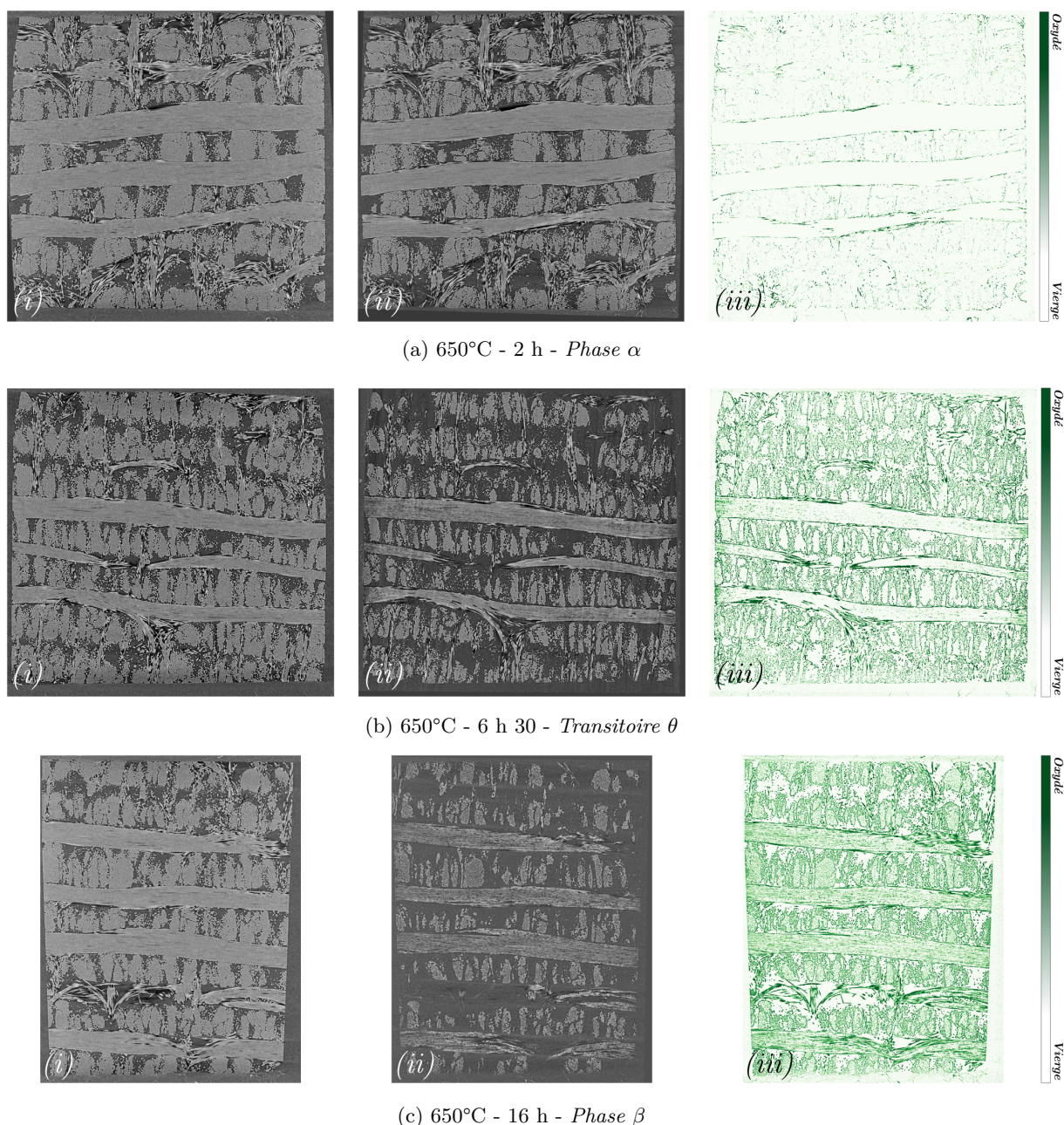


FIGURE 3.4 – Tranches à cœur d'images μ -CT de la nuance A-37 à 650°C après (a) 2 h, (b) 6 h 30 et (c) 16 h d'oxydation. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

La Fig. 3.4 présente l'état topologique à 650°C à trois temps d'oxydation : 2 h dans la phase linéaire α (Fig. 3.4a), 6 h 30 dans l'état transitoire (Fig. 3.4b) et 16 h (Fig. 3.4c) dans l'état linéaire β . Des résidus sont observables en extrême surface du matériau, attestant d'une augmentation de la réactivité de la surface externe. La quantité de ces résidus de surface croît avec la durée d'exposition. Les résidus étant détectés autant aux positions des fibres qu'à celles de la matrice en surface, ceci atteste de l'activation

cinétique des fibres dont l'extrémité est exposée en surface. Les images μ -CT après essais indiquent une dénudation progressive des fibres par la matrice, dont la profondeur d'affectation augmente en fonction du temps. Toutefois, les fibres semblent moins réactives que la matrice face à l'oxydation. D'autre part, la localisation en volume des résidus évolue au cours du temps de l'extérieur des fils en phase α (résidus associés à la consommation de la matrice inter-fils), vers l'intérieur en phase β (résidus associés à la consommation simultanée de la matrice résiduelle et des fibres du fil). Ces observations indiquent que l'oxydation n'est pas uniforme dans la profondeur, mais intervient de manière graduelle du cœur vers la surface. Ceci illustre la limitation par la diffusion en volume.

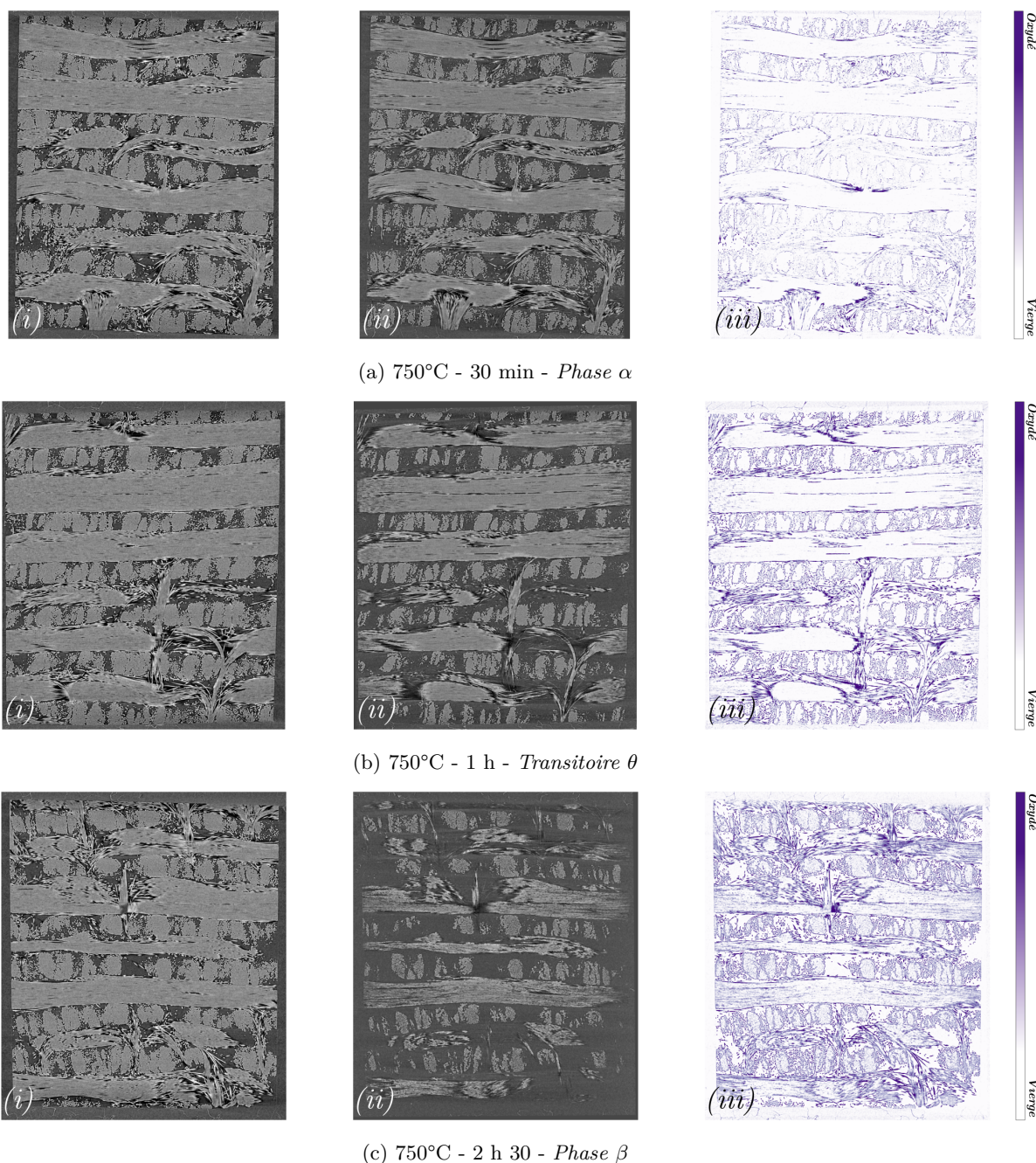


FIGURE 3.5 – Tranches à cœur d'images μ -CT de la nuance A-37 à 750°C après (a) 30 min (b) 1 h et (c) 2 h 30 d'oxydation. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

Ainsi, la phase α en régime mixte est associée à l'oxydation simultanée de la matrice autour des fils et à la consommation de l'extrême surface (fibres et matrice). Elle est limitée par la diffusion en volume et en surface du fait de l'activation cinétique globale du matériau. Ceci permet de justifier la diminution de la cinétique d'oxydation par rapport au régime RLR. En phase β , le comportement est contrôlé par

l'oxydation en volume des fibres, alors dénudées de matrice et moins réactives que cette dernière, associé à des effets de diffusion en surface et en volume. Des effets de diffusion peuvent également être supposés à l'intérieur même des fils. Enfin, la phase intermédiaire θ correspond à la transition entre la fin de la consommation de la matrice inter-fils et le début de la matrice intra-fil.

À 750°C, trois positions temporelles sont également considérées (Fig. 3.5) : 30 min dans la phase linéaire α , 1 h dans l'état transitoire et 2 h 30 dans l'état linéaire β . Ainsi, le comportement du matériau à 750°C est similaire à celui détaillé à 650°C, mais est davantage limité par des effets de diffusion en volume et en surface, avec l'augmentation de la cinétique de surface. Les images après essais de la Fig. 3.5 attestent d'un matériau davantage affecté en surface qu'en volume, à tous les temps d'observation. La dénudation des fibres semble accentuée. Les résidus de la Fig. 3.5c en phase β sont moins homogènes dans le volume qu'à 650°C. La matrice intra-fil à cœur du matériau semble quasiment intacte. Ces observations permettent, d'une part, d'attester d'une limitation par la diffusion en volume et en surface plus importante qu'à 650°C et, d'autre part, d'expliquer la réduction temporelle de la phase transitoire à 750°C ainsi que la convergence des cinétiques des phases α et β . À cause d'une limitation par la diffusion de plus en plus intense, la réaction tend ainsi vers une réaction stationnaire se localisant en surface.

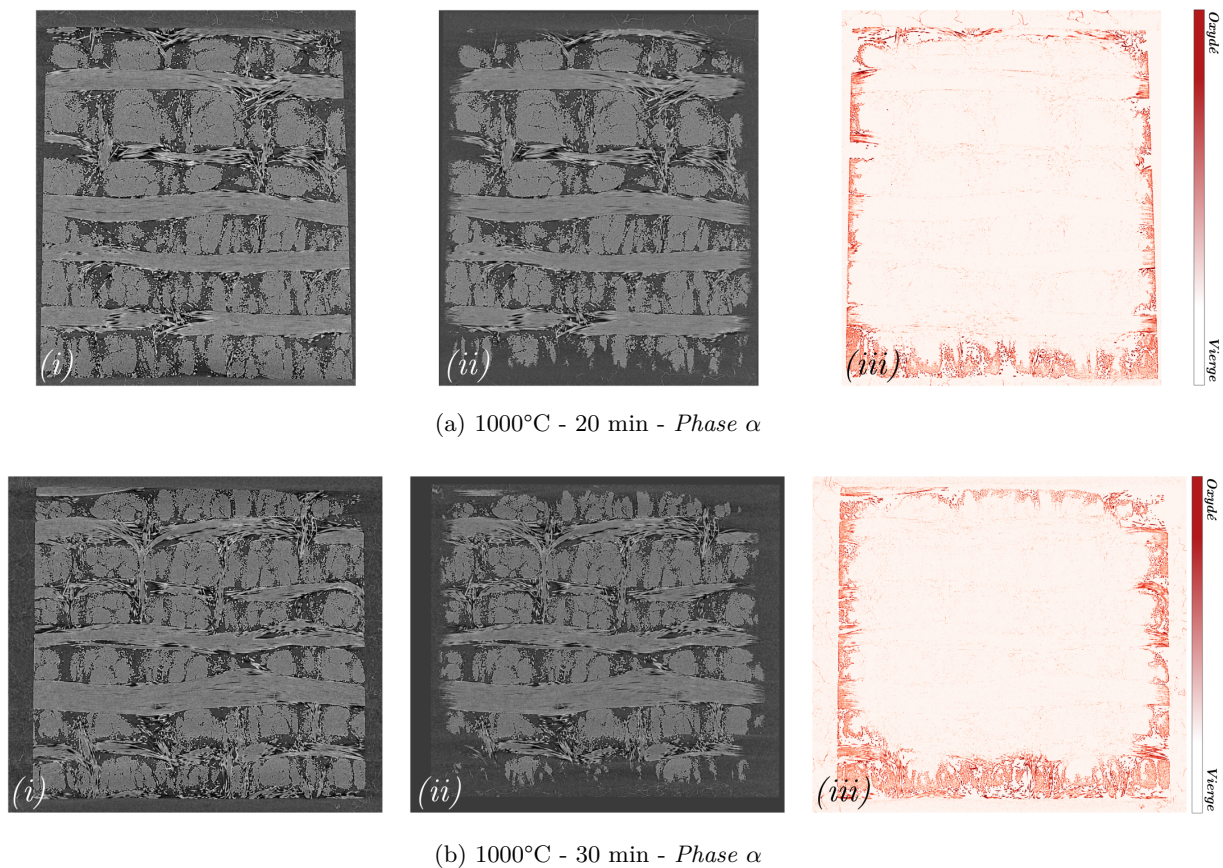


FIGURE 3.6 – Tranches à cœur d'images μ -CT de la nuance A-37 à 1000°C après (a) 20min et (b) 30min d'oxydation. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

Enfin, les états d'oxydation à 1000°C après 20 et 30 min d'essais sont synthétisés à la Fig. 3.6. La présence des résidus exclusivement en surface du matériau atteste d'une limitation complète par le transport de masse en volume. La limitation par le transport de masse en surface a été prouvée via le ratio de consommation et la présence d'une énergie d'activation presque nulle. D'autre part, les tranches de μ -CT après essais indiquent une oxydation simultanée de la matrice et des fibres avec une dénudation en surface de ces dernières. Ainsi, ces observations permettent d'attester que la cinétique de la phase α , à partir de 800°C, est associée à une oxydation simultanée des fibres et de la matrice en surface, avec une limitation forte par le transport de masse en surface et en volume.

3.1.2.2 Évolution de la porosité

La Fig. 3.7a présente l'évolution de la différence de porosité $\Delta\varepsilon$ (Éq. 2.8, Section 2.1.3.1) en fonction du temps, pour les quatre températures de tests considérées. La vitesse d'ouverture de la porosité globale au temps t_i d'oxydation, définie telle que $\dot{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{t_i}$, est représentée en Fig. 3.7b. Les volumes après oxydation ont pu être précisément évalués grâce aux images μ -CT.

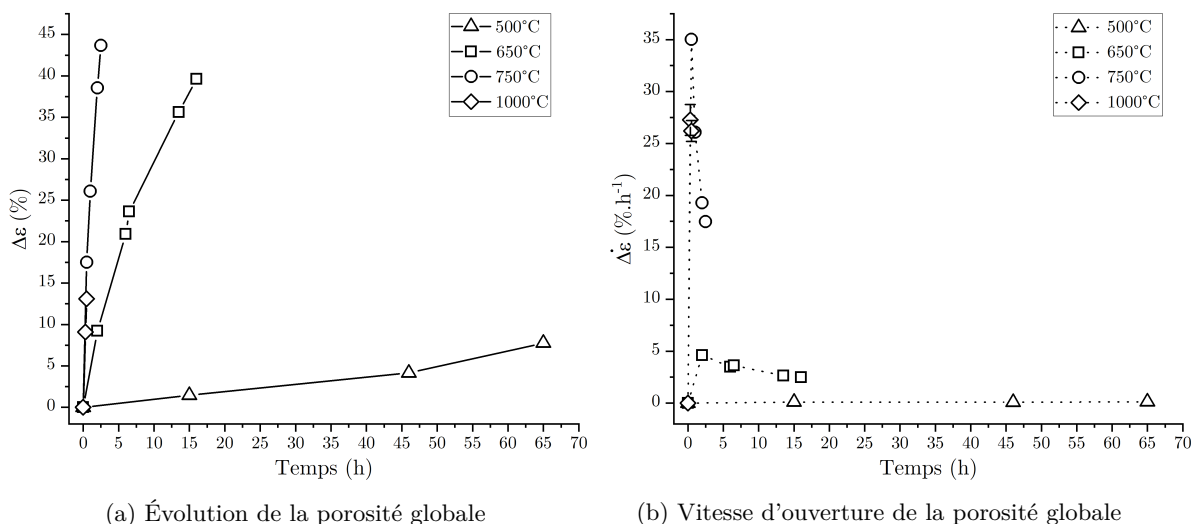


FIGURE 3.7 – Évolution de (a) la porosité globale et de (b) la vitesse d'ouverture de la porosité globale en fonction du temps pour la nuance A-37 à différentes températures d'oxydation.*

Les évolutions de porosité de la Fig. 3.7a suggèrent, elles aussi, trois comportements distincts selon la température d'oxydation :

- à 500°C : l'évolution de porosité est linéaire, puisque les vitesses $\dot{\Delta\varepsilon}$ sont constantes avec le temps (Fig. 3.7b). Cette évolution linéaire du taux de porosité à 500°C est associée au rétrécissement du diamètre des fils en volume, comme détaillé précédemment en Section 3.1.2.1 ;
- à 650°C et 750°C : une diminution de la vitesse d'ouverture de porosité en fonction du temps est observée à partir de l'apparition du régime transitoire (Figs. 3.7a et 3.7b). D'après les observations topologiques réalisées à la section précédente, cette diminution est associée à la transition entre la consommation de la matrice inter-fils, cinétiquement plus rapide, et la consommation des fibres et éventuellement de la matrice résiduelle intra-fil, cinétiquement plus lente. En effet, les fibres présentant une réactivité à l'oxydation plus faible que la matrice, l'ouverture de porosité associée à leur consommation est moins rapide. De plus, cette diminution de la vitesse de formation d'une porosité est davantage marquée à 750°C qu'à 650°C. Ceci trouve une explication dans le fait que le comportement cinétique tend plus rapidement vers la phase β à 750°C qu'à 650°C et entraîne la diminution rapide de la cinétique d'ouverture des pores.
- à 1000°C : la consommation linéaire du matériau est en surface et concerne l'ensemble des constituants, avec dénudation des fibres par la matrice.

D'autre part, il est important de noter que bien que la vitesse de formation d'une porosité globale semble généralement croissante avec la température, ceci devient faux au passage du régime mixte au régime RLD où elle diminue, comme le montre la Fig. 3.7b, pour les températures d'oxydation de 750°C et 1000°C. Ceci atteste d'une limitation très importante en surface, ne permettant quasiment aucune diffusion dans le volume.

3.1.3 Proposition de scénarios d'oxydation temps-température

À la suite des observations topologiques et des données cinétiques extraites, des scénarios de comportement à l'oxydation en temps-température pour la nuance A-37 sont proposés, dans les conditions de l'ATG. Pour être conforme aux conditions expérimentales d'oxydation dans lesquelles les plans X et Y

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

sont orientés horizontalement (Fig. 2.15a), ces scénarios sont établis sur un fil longitudinal, dont l'extrémité, correspondant à la surface externe exposée du matériau, est orientée vers la gauche, et le cœur du matériau vers la droite.

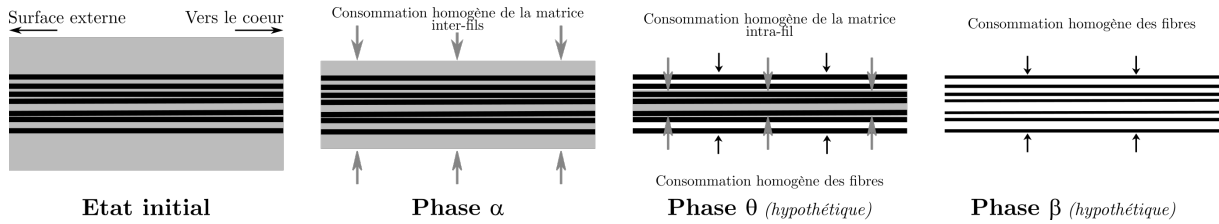


FIGURE 3.8 – Scénario de comportement à l'oxydation temps-température de la nuance A-37 en régime limité par la réaction ($T \leq 500^\circ\text{C}$).

La Fig. 3.8 retrace le scénario d'oxydation à 500°C . Une oxydation de la matrice inter-fils homogène dans le volume poreux du matériau se produit dans un premier temps en phase α . Ensuite, il serait probable d'observer un état transitoire (phase θ) dans lequel la matrice intra-fil, plus réactive que les fibres, serait consommée en premier avec des effets de diffusion intra-fil minimes. Puis, s'en suivrait l'apparition de la phase linéaire β avec la consommation homogène des fibres dans le volume du matériau.

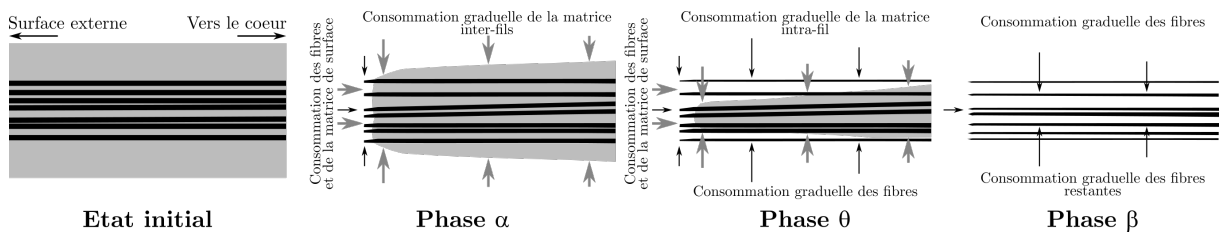


FIGURE 3.9 – Scénario de comportement à l'oxydation temps-température de la nuance A-37 en mixte ($T \approx 650^\circ\text{C}$).

La Fig. 3.9 illustre la description de comportement réalisée en Section 3.1.2.1 à 650°C . Durant la phase α , en surface du matériau, l'oxydation des fibres est significativement activée, contrairement au régime RLR. La surface du matériau s'oxyde et recule. Cette consommation importante en surface du gaz oxydant limite la quantité de gaz pouvant diffuser en volume. L'oxydation volumique de la matrice inter-fils est donc inhomogène sur la profondeur. Elle est graduellement plus importante du cœur vers la surface du matériau (schématisée par les flèches de taille croissante sur la Fig. 3.9). L'aspect transitoire de la courbe d'oxydation correspond à la fois à la consommation simultanée de la matrice intra-fil et des fibres en volume, et d'effets de diffusion supposés du gaz à l'intérieur des fils. Enfin, une fois la matrice intra-fil consommée, seules les fibres sont exposées à l'oxydation. Une nouvelle phase linéaire β commence et la vitesse d'ouverture des pores diminue.

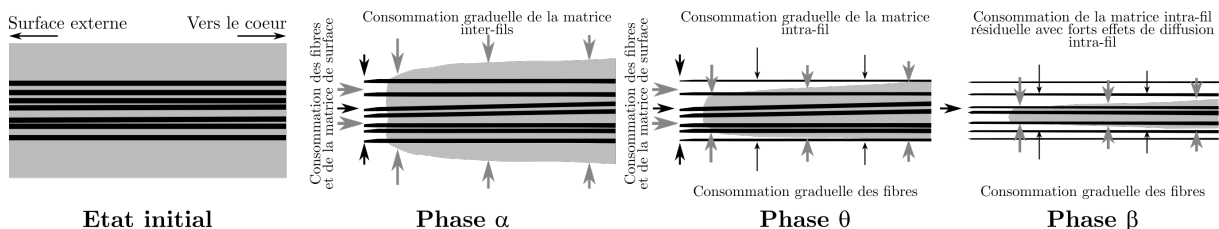


FIGURE 3.10 – Scénario de comportement à l'oxydation temps-température de la nuance A-37 en régime mixte ($T \approx 750^\circ\text{C}$).

La schématisation des phases d'oxydation apparaissant à 750°C permet de visualiser les différences principales avec le comportement à 650°C (Fig. 3.10). Bien que les phases α et θ semblent similaires, le recul de matrice en surface est plus important à 750°C qu'à 650°C , du fait d'une augmentation de la cinétique intrinsèque d'oxydation. La vitesse d'ouverture des pores augmente. La cinétique d'oxydation en surface

à 750°C, étant plus importante qu'à 650°C, la quantité de gaz oxydant susceptible de diffuser dans le volume est extrêmement réduite. Ainsi, en phase θ , il a été observé en Section 3.1.2.1 que la matrice intra-fil à cœur du matériau n'est pas impactée par l'oxydation. De ce fait, de la matrice résiduelle intra-fil persiste en phase β , ce qui permet d'expliquer la diminution de la vitesse d'ouverture des pores et la tendance de la cinétique globale du matériau à se rapprocher d'un régime complètement limité par la diffusion en surface, et d'autant plus en volume avec l'augmentation de la température.



FIGURE 3.11 – Scénario de comportement à l'oxydation temps-température de la nuance A-37 en régime limité par la diffusion ($T \leq 1000^\circ\text{C}$).

L'augmentation de la température conduit au passage d'un régime mixte à une limitation totale par le transport de masse en surface et en volume. La matrice intra-fil est intacte. En revanche, la matrice inter-fils est consommée uniquement en surface aux alentours de 800°C et sa profondeur affectée est réduite pour des températures plus importantes. La perte de masse principale provient de la consommation du matériau en surface, telle que schématisée par la Fig. 3.11. La cinétique est contrôlée par la consommation de la matrice intra- et inter-fils et par la dénudation des fibres (sous forme d'aiguilles). La vitesse de recul de la surface est constante au cours du temps, ainsi que les vitesses d'ouverture de porosités. Le régime d'oxydation peut être défini comme stationnaire.

3.1.4 Conclusion

Cette approche expérimentale permet d'appréhender en détail le comportement en temps et en température d'un matériau composite C/C poreux. Deux domaines en conditions stationnaires ont pu être isolés : (i) pour des températures inférieures ou égales à 500°C, un régime limité par la réaction en surface et en volume, et (ii) pour des températures supérieures ou égales à 800°C, un régime limité par le transport de masse en surface et en volume.

Les comparatifs de comportement en densité se feront donc dans ces deux régimes aux conditions maîtrisées : à 500°C et à 1000°C.

3.2 Étude de comportement à densité variable (*texture A*)

Dans cette section, le comportement en oxydation des différentes nuances de la texture A est évalué en ATG en conditions isothermes de température à 500°C et à 1000°C en atmosphère air sec, dont la méthodologie expérimentale a été décrite en Section 2.1.5. Un intérêt particulier est apporté aux cinétiques d'oxydation, aux évolutions morphologiques et aux changements topologiques.

3.2.1 Cinétiques d'oxydation

L'évolution du burn-off τ en fonction du temps des nuances de la texture A à 500°C et à 1000°C est reproduite en Fig. 3.12. La variation linéaire de la perte de masse avec le temps permet de considérer un régime stationnaire d'oxydation aussi bien à 500°C et qu'à 1000°C pour toutes les densités considérées (à partir de 2 h d'oxydation pour la nuance A-55 à 500°C).

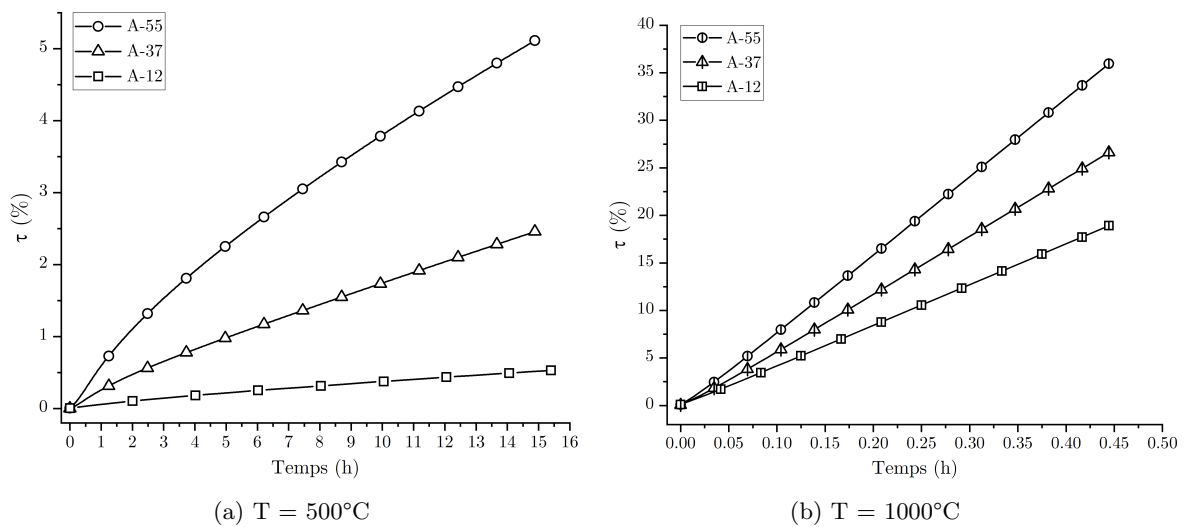


FIGURE 3.12 – Évolution du burn-off sous air sec en fonction du temps des nuances de la texture A à (a) 500°C et (b) à 1000°C.

Dans un premier temps, une augmentation du burn-off avec la température est constatée pour toutes densités confondues, du fait de l'activation thermique de la cinétique. Ce comportement a déjà été interprété pour la nuance A-37 en Section 3.1.

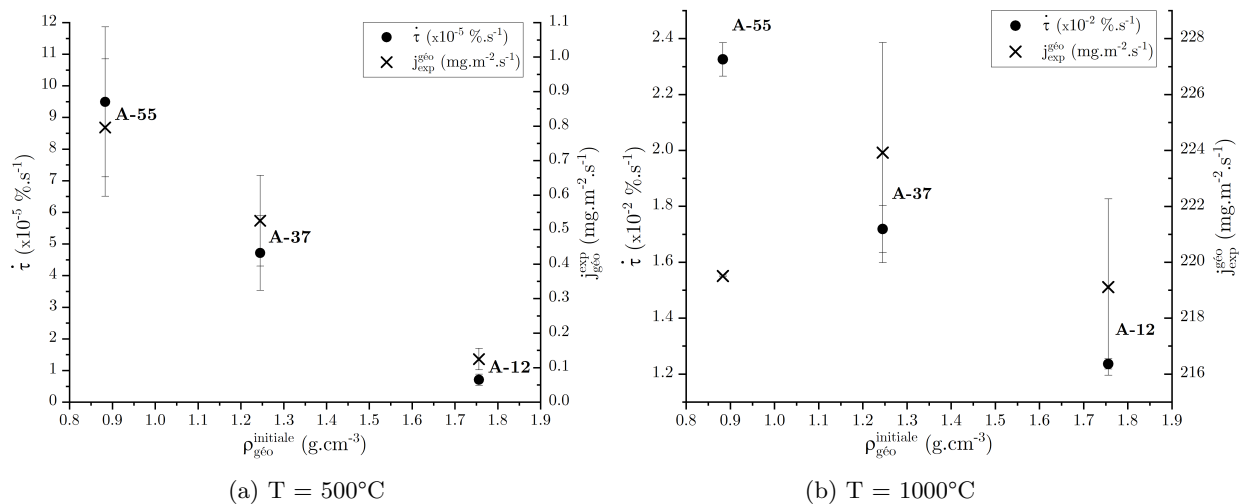


FIGURE 3.13 – Vitesse de burn-off et du flux de perte de masse par unité de surface à (a) 500°C pendant 15 h et (b) 1000°C pendant 30 min sous air sec des nuances de la texture A.

D'autre part, que ce soit pour une température d'oxydation de 500°C ou de 1000°C, l'évolution du burn-off en fonction du temps est décroissante avec la masse volumique initiale. En effet, les Fig. 3.13a et 3.13b, représentant la vitesse de burn-off $\dot{\tau}$ (Éq. 2.20, Section 2.1.5.5), indiquent que la durée de vie du matériau face à l'oxydation augmente avec la fraction de matrice (*i.e.* la masse volumique). À 500°C, en régime limité par la réaction en volume, la diminution de la perte de masse avec l'augmentation de la fraction de matrice est directement reliée à la diminution de la surface ouverte exposée à l'oxydation, telle que décrite en Section 2.3.1.3.

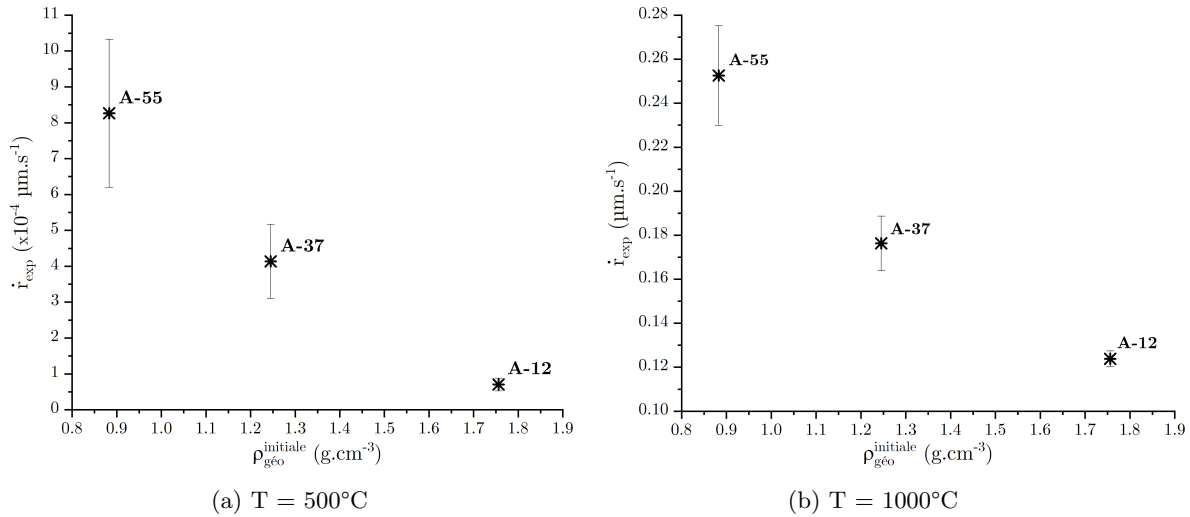


FIGURE 3.14 – Évolution de la vitesse expérimentale de recul en fonction du temps après oxydation à (a) 500°C pendant 15 h et (b) 1000°C pendant 30 min sous air sec des nuances de la texture A.

L'évolution du flux de perte de masse par unité de surface géométrique ($j_{exp}^{géo}$) en fonction de la densité initiale est reproduite en Fig. 3.13. À 500°C, sa décroissance suit logiquement la tendance de $\dot{\tau}$ puisqu'il est proportionnel à la surface développée en volume. En revanche, à 1000°C, le flux de carbone consommé apparaît similaire quelle que soit la densité du matériau, en accord avec une limitation de la cinétique d'oxydation par le transport de masse en surface. La vitesse de recul de surface devient logiquement inversement proportionnelle à la quantité de matière disponible (*i.e.* la masse volumique).

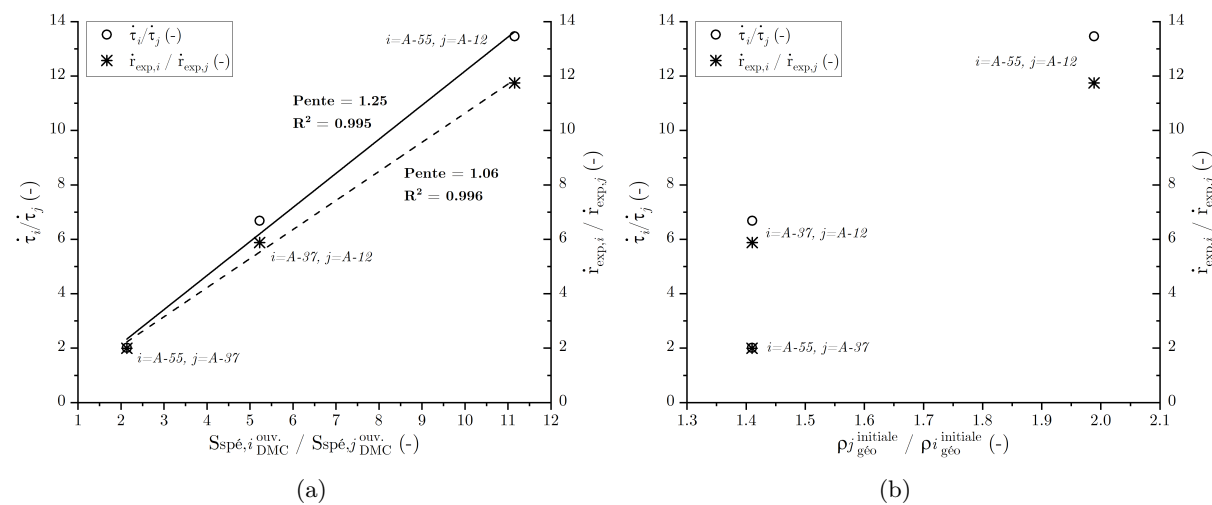


FIGURE 3.15 – Comparaison des rapports de burn-off et de vitesse expérimentale de recul avec les rapports de (a) surface spécifique ouverte micro-géométrique par *DMC* et de (b) masse volumique géométrique à 500°C pendant 15 h sous air sec entre les différentes nuances de la texture A.

En effet, la vitesse expérimentale de recul \dot{r}_{exp} (Éq. 2.18, Section 2.1.5.5) est reportée en Fig. 3.14 pour les températures d'oxydation considérées. Son évolution décroissante avec la masse volumique à 1000°C (Fig. 3.14b) atteste d'une diminution de la vitesse moyenne de récession de la surface effective exposée du matériau avec l'augmentation de la fraction de matrice et, ainsi, d'une augmentation de la durée de vie. En parallèle, la Fig. 3.14a montre que \dot{r}_{exp} est lui aussi décroissant avec la densité à 500°C. Ceci indique que seule la valeur de \dot{r}_{exp} ne suffit pas à rendre compte des zones d'affectation du matériau (*i.e.* comportement surfacique ou volumique).

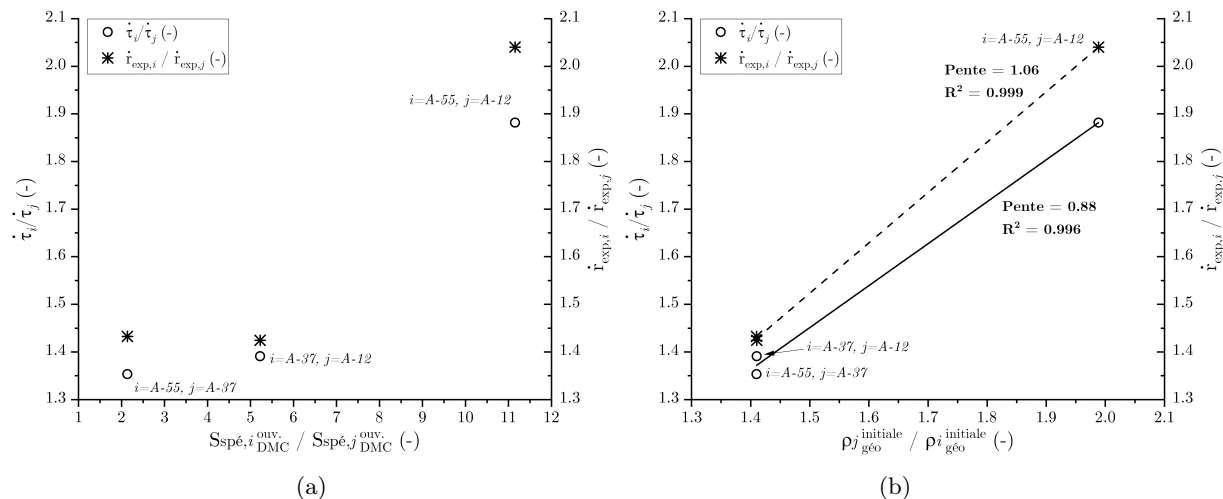


FIGURE 3.16 – Comparaison des rapports de burn-off et de vitesse expérimentale de recul avec les rapports de (a) surface spécifique ouverte micro-géométrique par *DMC* et de (b) masse volumique géométrique à 1000°C pendant 30 min sous air sec entre les différentes nuances de la texture A.

Afin d'évaluer cela, les rapports des valeurs de burn-off et de vitesse expérimentale de recul entre chaque nuance sont comparés au rapport de leur surface spécifique ouverte micro-géométrique Ssp_{DMC}^{ouv} , d'une part, et au rapport inverse des masses volumiques géométriques initiales d'autre part, pour chaque température d'oxydation (Figs. 3.15 et 3.16).

La Fig. 3.15a met en avant une égalité des rapports de $\dot{\tau}$ et \dot{r}_{exp} avec celui Ssp_{DMC}^{ouv} à 500°C, puisqu'une corrélation linéaire avec une pente proche de 1 peut être établie. Comme attendu, le comportement du matériau est directement corrélé à sa surface micro-géométrique interne exposée à l'oxydation, plus qu'à la masse volumique. À l'opposé, la Fig. 3.15b montre que les rapports ne peuvent être corrélés linéairement avec l'inverse de ceux des masses volumiques.

Les Fig. 3.16a et 3.16b montrent, quant à elles, un comportement opposé à 1000°C. Aucune correspondance ne peut être établie entre les rapports de $\dot{\tau}$ ou de \dot{r}_{exp} et les rapports des surfaces spécifiques ouvertes micro-géométriques, alors qu'ils s'avèrent proches de l'inverse des rapports des masses volumiques, avec ici aussi des corrélations linéaires aux pentes proches de 1. Ceci permet de confirmer l'absence de réaction en volume à 1000°C et de confirmer la dépendance de la vitesse de recul de la surface exposée à la fraction de matrice initiale, en régime d'oxydation limité par le transport de masse.

3.2.2 Caractérisations morphologiques après essai

3.2.2.1 Localisation des résidus en place des zones oxydées

Des images μ -CT des trois nuances de la texture A ont été réalisées avant et après essais d'oxydation à 500°C et à 1000°C, et post-traitées selon la méthode décrite en Section 2.2.1. Les images correspondantes sont présentées en Figs. 3.17 et 3.18.

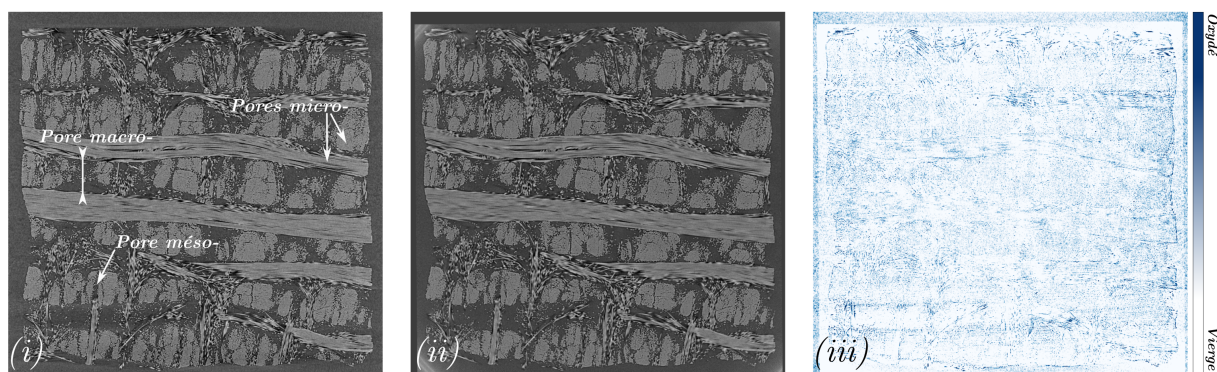
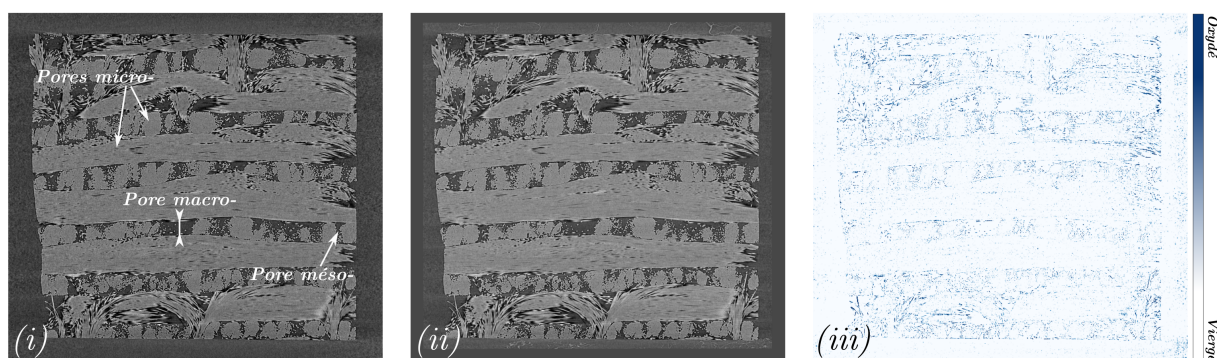
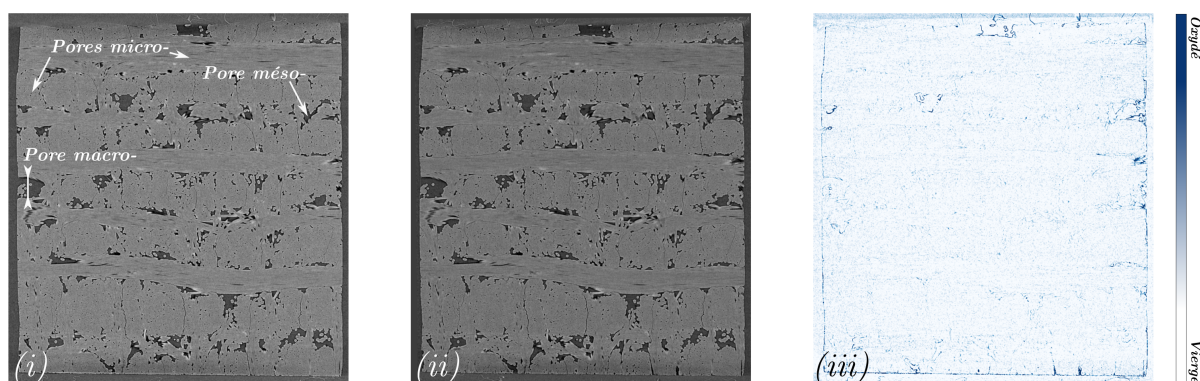
(a) Nuance A-55, $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 15 \text{ h}$ (b) Nuance A-37, $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 15 \text{ h}$ (c) Nuance A-12, $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 82 \text{ h } 30$

FIGURE 3.17 – Tranches à cœur d’images μ -CT des nuances de la texture A après oxydation à 500°C sous air sec. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

À 500°C , l’acquisition de l’état après essai des nuances A-55 et A-37 a été réalisée après 15 h d’oxydation. Pour la nuance A-12, l’oxydation a été prolongée jusqu’à 82 h 30 pour obtenir une épaisseur de matériau oxydé supérieure à la résolution de l’image, afin de pouvoir apprécier visuellement la présence de résidus. Les acquisitions à 1000°C ont été réalisées après 30 min d’essai.

Des résidus sont présents autour et au sein des fils des trois nuances. Leur répartition varie en fonction de la masse volumique initiale du matériau. Dans le cas de la nuance A-55, cette répartition semble homogène dans le volume poreux. Cette observation est en accord avec les traces d’oxydation visibles au sein des fils densifiés au niveau des pores micro- et également au niveau de la matrice externe autour des fils (Fig. 3.17a). Dans le cas de la nuance A-37, des résidus sont également visibles au sein des fils, avec les plus intenses sur leur pourtour (Fig. 3.17b). Dans le cas de ces deux nuances, ces observations permettent de confirmer la présence d’un régime d’oxydation limité par la réaction en volume et en surface, comme démontré en Section 3.1 pour la nuance A-37 à des températures inférieures ou égales à 500°C . Il est

également possible d'associer la vitesse expérimentale de recul \dot{r}_{exp} à la vitesse de recul de la matrice dans le volume du matériau. Dans le cas de la nuance A-12 oxydée à 500°C, une concentration majoritaire de résidus est notable en extrême surface (Fig. 3.17c). Ceci tend à indiquer que la réaction d'oxydation se déroule majoritairement au niveau de la surface externe. La réaction d'oxydation dans le volume devient limitée par le transport de masse en volume du fait de la forte fraction massique de la nuance A-12 et de sa faible ouverture porale. Cependant, cela n'implique pas une limitation de la réaction d'oxydation le transport de masse en surface.

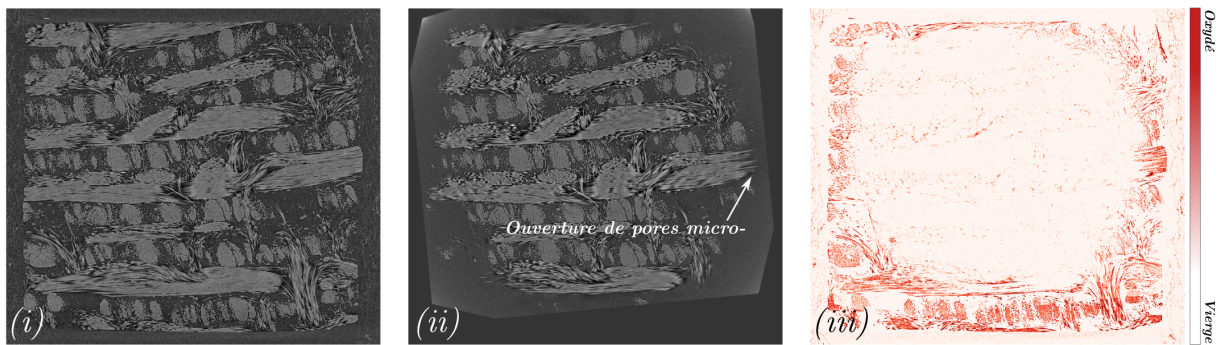
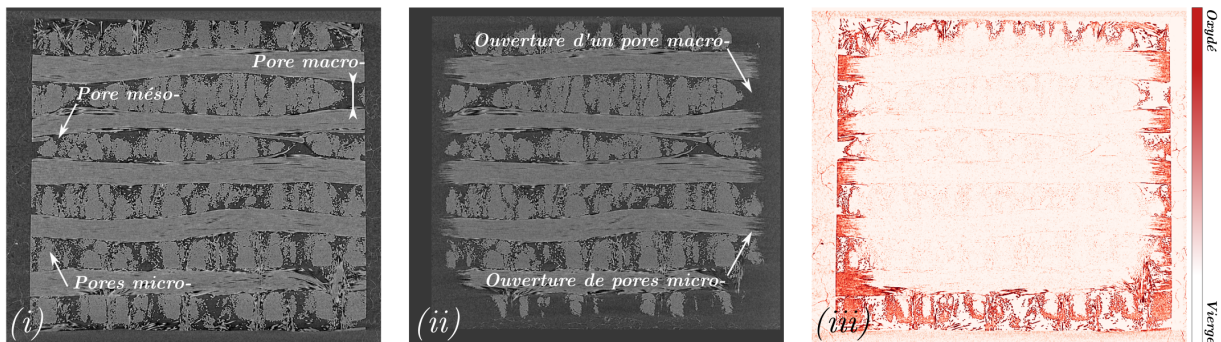
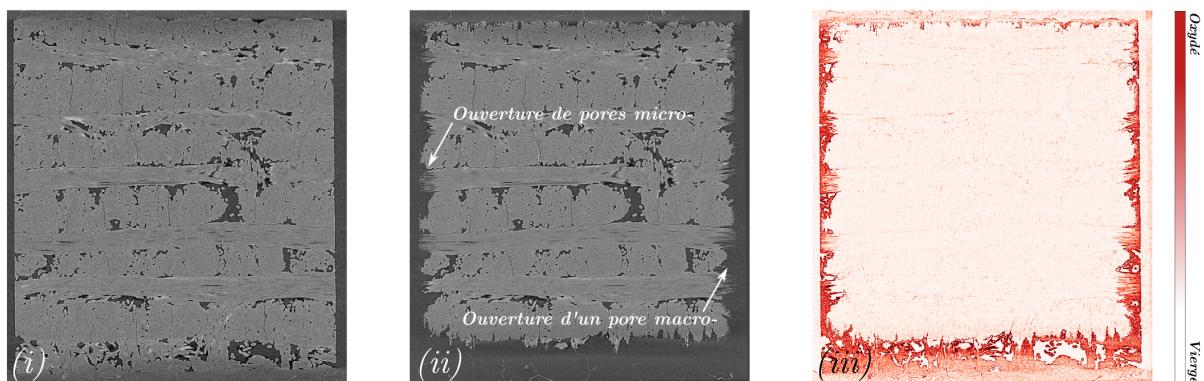
(a) Nuance A-55, $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $t_{ox} = 30$ min(b) Nuance A-37, $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $t_{ox} = 30$ min(c) Nuance A-12, $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $t_{ox} = 30$ min

FIGURE 3.18 – Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture A après oxydation à 1000°C sous air sec. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

À 1000°C, la localisation des résidus de progression de l'oxydation semble similaire pour les trois nuances de la texture A d'après la Fig. 3.18 : le cœur du matériau ne semble que peu ou pas affecté par l'oxydation, tandis que les extrémités de fils présentent de fortes rugosités avec des fibres dénudées de matrice. L'analyse des rugosités et morphologies de surface est approfondie dans la Section 3.2.2.2 suivante. La disparition de fils transversaux en bord de matériau est également constatée. Ces observations laissent présager une forte augmentation du taux de porosité globale du matériau et des variations importantes

de volume poreux dans chaque gamme de pore. La localisation des résidus en extrême surface montre que la réaction d'oxydation est maintenue en extrême surface. À 1000°C, la vitesse expérimentale de recul \dot{r}_{exp} peut être associée à une vitesse de recul moyenne de la surface effective exposée, impliquant l'ensemble des rugosités de surface développées. Cependant, la profondeur sur laquelle sont localisés ces résidus semble décroissante avec l'augmentation de la densité. La mesure des longueurs d'affectation par l'oxydation est réalisée dans la Section 3.2.2.3 suivante.

3.2.2.2 Analyse des morphologies de surface

L'acquisition de micrographies par MEB de la surface exposée des matériaux est réalisée d'après la méthode décrite en Section 2.1.2.1 et permet de compléter les caractérisations volumiques par μ -CT. La Fig. 3.19 expose les états de surface des trois nuances de la texture A à l'état vierge, après oxydation à 500°C et après oxydation à 1000°C.

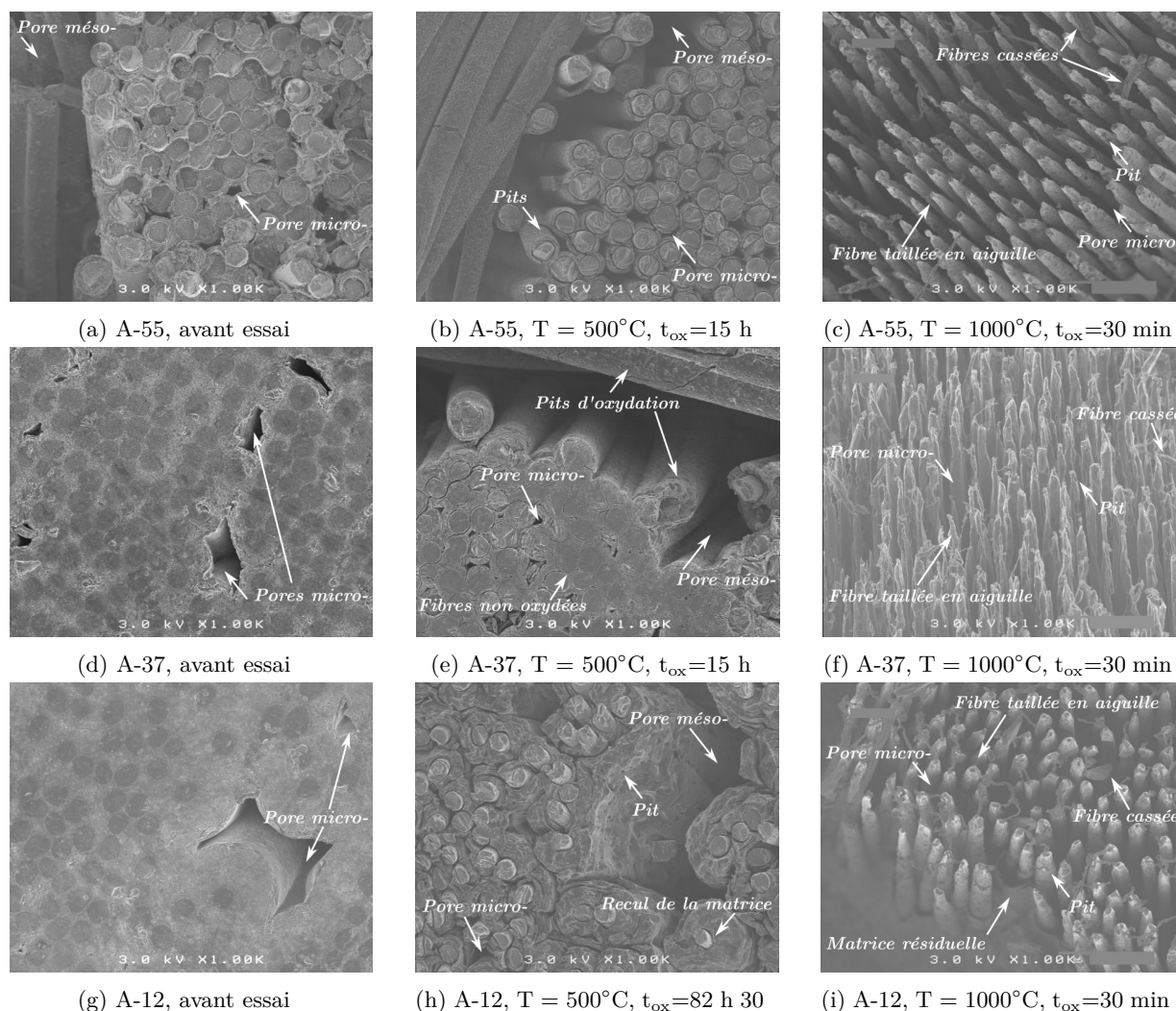


FIGURE 3.19 – Micrographies MEB de la surface exposée des nuances de la texture A (a,d,g) à l'état vierge; (b,e,h) après oxydation à 500°C; (c,f,i) après oxydation à 1000°C sous air sec.

Après oxydation à 500°C, une attaque par l'oxydation de la matrice se produit sur sa surface longitudinale au niveau des pores micro- et méso- et sur sa section transversale. Les fibres, quant à elles, ne semblent que peu ou pas affectées par l'oxydation (Figs. 3.19b, 3.19e et 3.19h). Des trous d'oxydation dans la matrice, appelés couramment *pits*, sont observés et témoignent d'une attaque sur des sites préférentiels d'oxydation. Dans le cas de la nuance A-12, le recul excessif de la matrice autour des fibres intactes peut être associé à la présence des résidus de surface observés sur la Fig. 3.17c, et atteste de la localisation en extrême surface de la réaction d'oxydation.

À 1000°C, les morphologies de surface présentées par les Figs. 3.19c, 3.19f et 3.19i sont cependant très

différentes. Seules les fibres, taillées sous formes d'aiguilles, persistent. La matrice semble avoir été complètement oxydée en surface, à l'exception de la nuance A-12 où quelques résidus de matrice sont encore visibles. Les différentes longueurs et profondeurs affectées semblent donc varier selon la fraction de matrice. Une évaluation précise de ces valeurs est réalisée en Section 3.2.2.3 suivante. Des morceaux de têtes de fibres rompues sont observés en surface des nuances A-55 et A-37. Ceux-ci sont certainement dus à la manipulation de l'échantillon après essai, mais attestent de la fragilité des fibres ainsi dénudées. Cette morphologie singulière en aiguille a été régulièrement rencontrée dans la littérature lors d'essais d'oxydation et d'ablation en régime limité par le transport de masse (voir Section 1.4.2.4). Lorsque la matrice est plus réactive que la fibre, une telle morphologie a été démontrée dans la littérature comme caractéristique d'un régime d'oxydation en conditions stationnaires (voir Section 1.5.1.3).

3.2.2.3 Profondeurs et longueurs affectées à 1000°C

La présence d'une réaction en volume à 500°C dans les nuances A-55 et A-37 permet d'identifier une profondeur de matériau affectée par l'oxydation au moins égale à la demi-largeur de l'échantillon. En revanche, le comportement à 1000°C est plus complexe. L'objectif de cette section est d'évaluer les longueurs d'affectation par l'oxydation des différentes phases du matériau grâce aux images par μ -CT et à leur post-traitement.

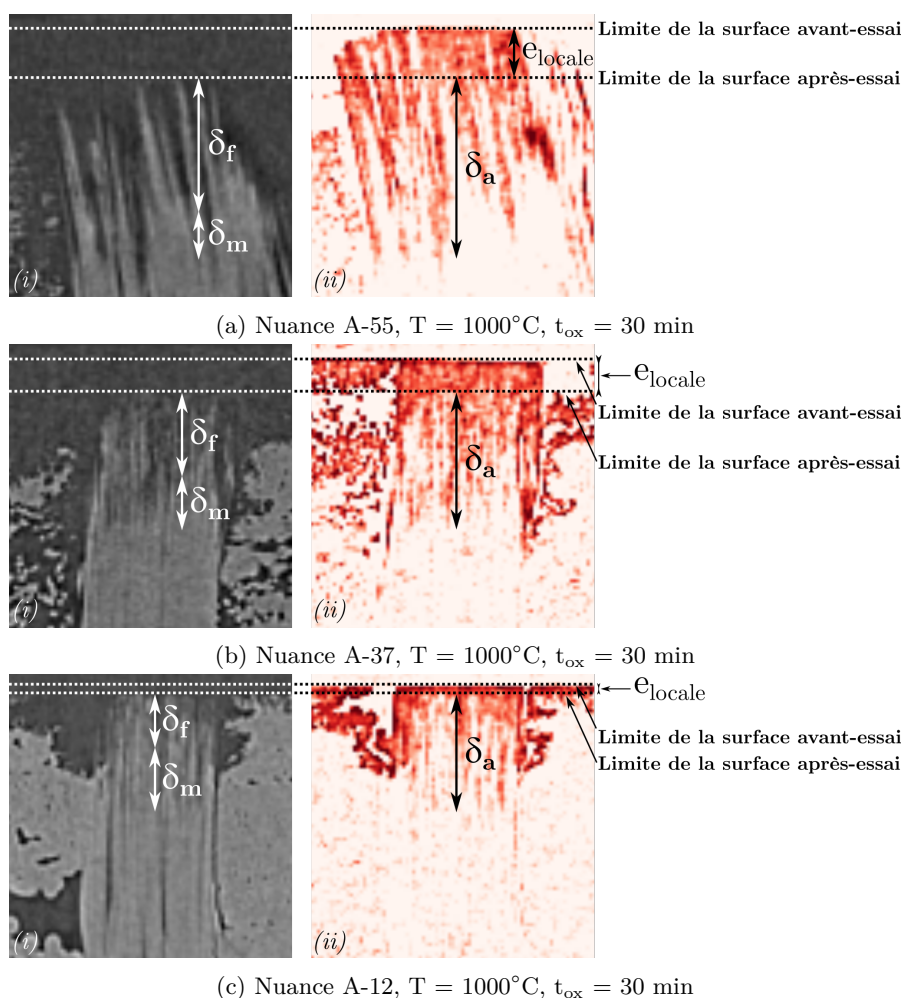


FIGURE 3.20 – Focus sur l'extrémité d'un fil à partir des images μ -CT des nuances de la texture A après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [(i) après essai. (ii) résidus.]

Pour cela, les morphologies des extrémités des fils transversaux après essais à 1000°C sont prises comme objets d'étude. Les focus sur des tranches d'images par μ -CT de la Fig. 3.20 sont à iso-échelle (et localisation similaire) afin de permettre une comparaison. La morphologie spécifique de l'extrémité des fils observée précédemment est retrouvée : les fibres sont taillées en forme d'aiguilles et dénudées de matrice. Cette dernière semble être oxydée graduellement dans la direction de la profondeur.

Ainsi, trois longueurs d'affectation par l'oxydation peuvent être définies, telles que représentées sur la Fig. 3.20 : la longueur de dénudation des fibres par la matrice δ_f , la longueur d'affectation graduelle de la matrice δ_m et la profondeur d'affectation totale du matériau δ_a . La longueur δ_f est directement mesurée sur l'image après essai, la longueur δ_a est estimée à partir de l'image des résidus. Enfin, δ_m est obtenue par l'imputation de δ_f à δ_a . Ces observations permettent une nouvelle fois d'estimer que les fibres semblent plus résistantes à l'oxydation en atmosphère air sec que la matrice. Ceci est cohérent avec les analyses en spectroscopie Raman détaillées en Section 2.3.1.4, indiquant que la structure graphitique des fibres présentent une quantité de défauts moindre que la matrice, et des longueurs de cohérence plus importantes.

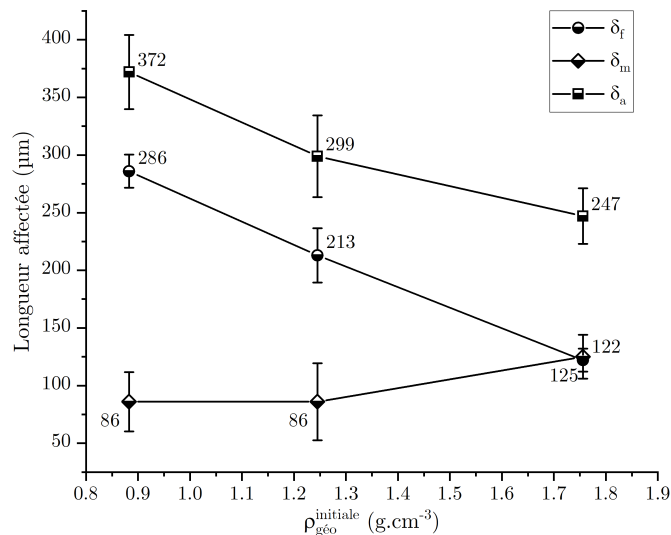


FIGURE 3.21 – Évolution des profondeurs et longueurs affectées par l'oxydation à 1000°C pendant 30 min sous atmosphère air sec pour la fibre, la matrice et le matériau total en fonction de la masse volumique initiale des nuances de la texture A.

Ces différentes profondeurs affectées sont évaluées quantitativement sur un grand nombre de fils différents et sont reportées sur la Fig. 3.21 en fonction de la masse volumique géométrique initiale du matériau. Les incertitudes exposées sont de type A à 95%. La profondeur affectée globale δ_a , observée précédemment sur les μ -CT, est une fonction décroissante de la masse volumique, au même titre que la longueur affectée des fibres. Cela signifie que l'augmentation de la fraction de matrice contribue à leur protection au cours de l'oxydation. La longueur affectée de la matrice semble, quant à elle, croître avec la densité initiale. En se comportant comme une protection des fibres, plus l'épaisseur de matrice déposée sur ces dernières est importante, plus la quantité de carbone matriciel à consommer pour les dénuder est importante. À cinétique constante, ce phénomène nécessite une longueur d'affectation pour retirer la matrice d'autant plus grande que l'épaisseur de cette dernière est importante.

L'épaisseur consommée par l'oxydation de l'extrême surface du matériau, notée e_{locale} , comptant entre la surface initiale et le point le plus extrême de la surface oxydée locale considérée (*i.e.* ici l'extrémité d'une fibre), est également représentée sur les micrographies de la Fig. 3.20. Seule une évaluation qualitative de e_{locale} peut être réalisée : elle semble décroissante avec la fraction de matrice. Ce comportement est cohérent avec l'ensemble des observations cinétiques et morphologiques réalisées précédemment : pour un flux de perte de masse par unité de surface géométrique $j_{\text{exp}}^{\text{géo}}$ similaire entre les trois nuances, \dot{r}_{exp} et δ_f ont été montrées décroissantes avec la fraction de matrice initiale.

3.2.2.4 Synthèse de l'évolution morphologique en fonction de la densité en régime limité par le transport de masse

Les observations morphologiques de surface après essais à 1000°C pendant 30 min sous air sec, réalisées ci-dessus, sont synthétisées et schématisées par la Fig. 3.22. Les variations de la profondeur et des longueurs d'affectation δ_a , δ_f et δ_m sont en accord avec les descriptions réalisées précédemment à partir de la Fig. 3.20.

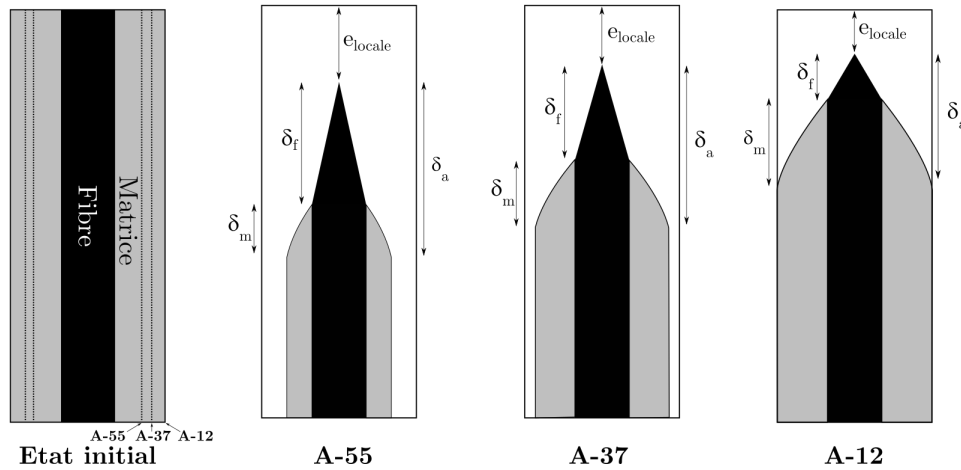


FIGURE 3.22 – Schéma des profondeurs et longueurs affectées par l'oxydation en régime limité par le transport de masse en fonction de la fraction de matrice.

La compréhension du comportement à l'oxydation de la texture A a désormais vocation à être précisée par des caractérisations topologiques par méthodes expérimentales (Section 3.2.3) et numériques (Section 3.2.4).

3.2.3 Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales

Dans cette section, les évolutions topologiques via des méthodes de caractérisation expérimentales des nuances de la texture A après oxydation à 500°C et à 1000°C sont décrites. L'évolution du taux de porosité ouverte sera suivie par pycnométrie hélium, la distribution des diamètres de pore par porosimétrie par intrusion de mercure et, enfin, l'évolution des surfaces volumiques et spécifiques par physisorption (BET).

3.2.3.1 Porosité effective ouverte

L'évolution du taux de porosité effective ouverte, avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min, a été évaluée par pycnométrie hélium, d'après la méthode décrite en Section 2.1.3.1.

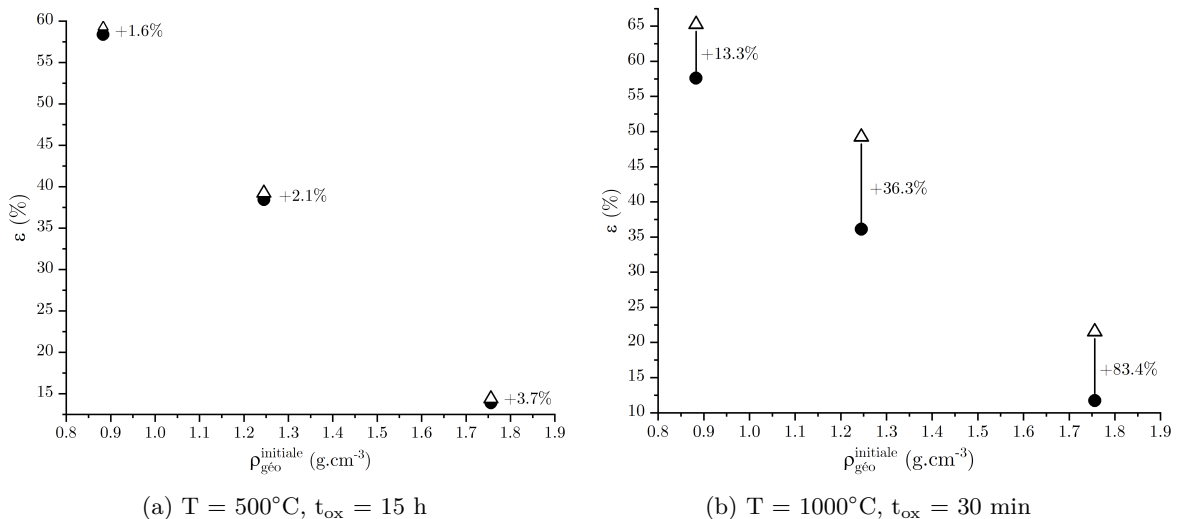


FIGURE 3.23 – Porosité globale par pycnométrie hélium des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

La Fig. 3.23 présente ces résultats, accompagnés de l'augmentation relative par rapport à l'état initial. Les dimensions géométriques des échantillons après essais à 1000°C ont été déterminées grâce aux images μ -CT. Conformément aux observations morphologiques réalisées en Section 3.2.2, l'ouverture de porosité effective est davantage marquée pour les essais menés à 1000°C que pour ceux menés à 500°C : un gain de 10 à 13% à 1000°C contre 1 à 3% à 500°C. La variation relative de porosité est donc positive à 500°C et 1000°C et apparaît croissante avec la densité initiale du matériau. Il semble ainsi que la quantité de porosité ouverte engendrée par l'oxydation par rapport à la porosité initiale soit plus importante pour un matériau présentant une forte fraction de matrice initiale. Afin de quantifier cela, il est nécessaire de s'intéresser à l'évolution des surfaces internes ouverte et fermée. Ceci est réalisé dans les sections suivantes. Toutefois, bien que le matériau dense présente la plus grande augmentation relative de porosité, il reste le matériau le moins poreux après oxydation à 500°C et à 1000°C.

3.2.3.2 Distribution des diamètres de pore par porosimétrie mercure

La distribution des diamètres d'entrée des pores après oxydation à 500°C et à 1000°C a été évaluée par porosimétrie par intrusion de mercure selon la méthode détaillée en Section 2.1.3.2. Les résultats sont présentés en Fig. 3.24, 3.26 et 3.28. L'état initial de ces matériaux a été décrit en Section 2.3.1.3 et est reporté sur ces mêmes figures à titre comparatif.

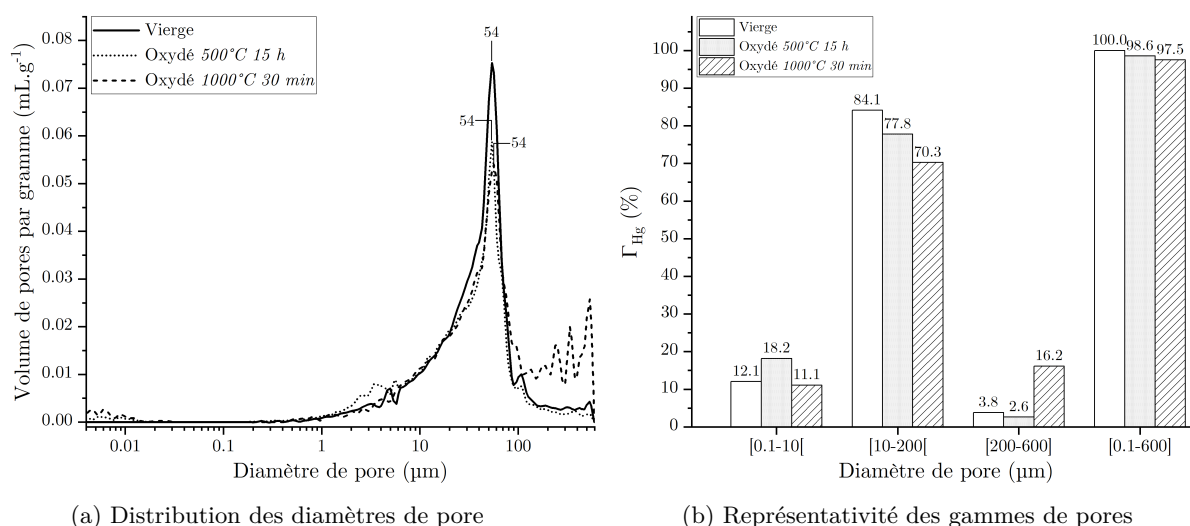
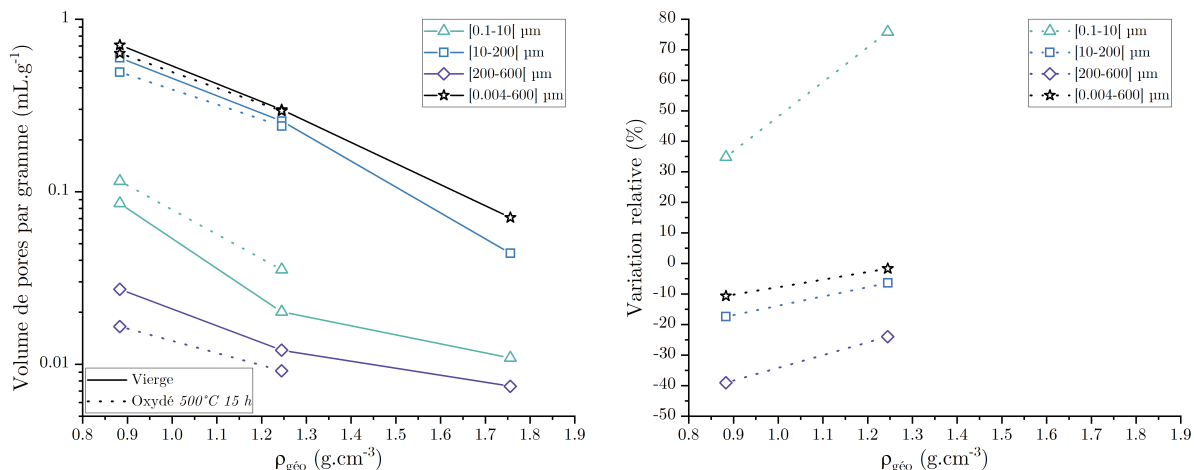


FIGURE 3.24 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale de la nuance A-55 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

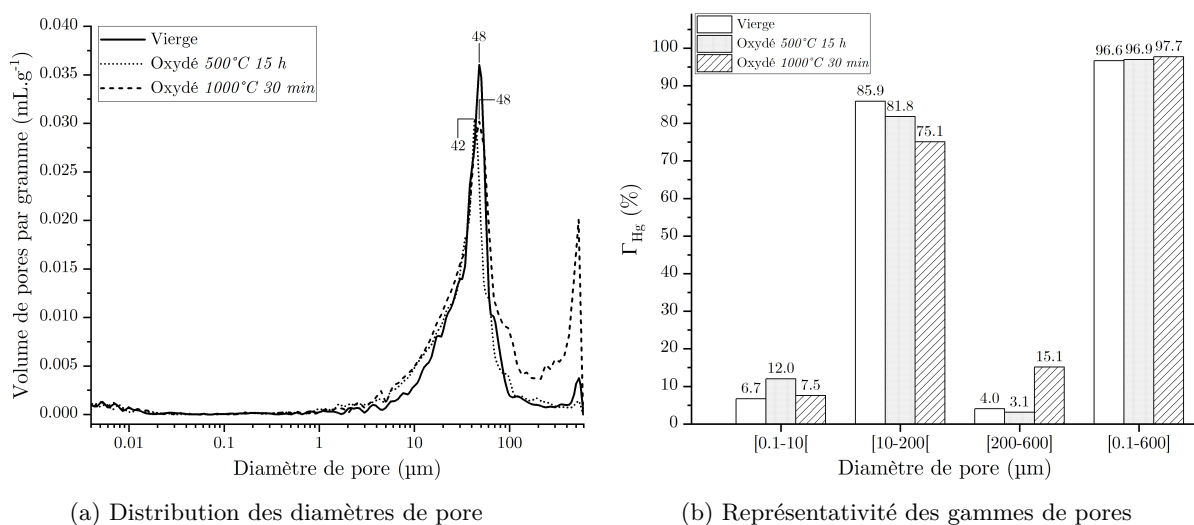
Le volume de mercure incrémenté de la nuance A-55 après essai à 500°C en Fig. 3.24a semble indiquer peu de différences avec l'état initial : le diamètre de pore associé au pic principal reste égal à 54 μm . La Fig. 3.24b, évaluant la représentativité de chaque gamme de pores dans le volume total, souligne une augmentation de la part des pores micro- dans le volume poreux d'environ 6%, pouvant correspondre à l'oxydation de la matrice intra-fil observée sur les images μ -CT de la Fig. 3.17a, et une diminution de la part des pores méso- de 6%. La Fig. 3.25a présente l'évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores par rapport à l'état initial et apporte davantage d'informations quantitatives. Le volume de mercure occupé dans les pores micro- augmente largement par rapport à l'état initial, alors que celui dans les pores méso- et macro- diminue. Le volume total de la gamme [0,004-600] μm , quant à lui, diminue ce qui pourrait indiquer l'élargissement des pores macro- au-delà de 600 μm . Ceci traduirait alors l'effet de l'oxydation de la matrice inter-plis (et inter-fils).



(a) Évolution du volume de Hg en fonction de $\rho_{géo}$ (b) Variation du volume de Hg par rapport à l'état initial

FIGURE 3.25 – Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure des nuances de la texture A (a) avant et après oxydation à 500°C pendant 15 h sous air sec, (b) variation relative par rapport à l'état initial.

Dans le cas de la nuance A-37 oxydée à 500°C, un décalage du pic principal de la distribution du diamètre de pore de 48 μm à 42 μm est constaté sur la Fig. 3.26a. Ceci tendrait à indiquer une augmentation de la part des pores micro-, correspondant à l'oxydation de la matrice intra-fil. Ce comportement est en effet confirmé par les Figs. 3.25a et 3.26b. En revanche, l'effet de l'oxydation sur la matrice externe au fil semble moins évident au premier abord. En suivant un raisonnement similaire à celui employé dans le cas de la nuance A-55, la Fig. 3.25a souligne un volume inchangé de la gamme [0,004-600] μm après essai, pour une ouverture de porosité pourtant attestée. Ceci peut alors signifier que les pores macro- se sont élargis à des tailles supérieures à 600 μm (*i.e.* pores inter-plies). Une légère augmentation du volume poreux occupé par des pores de tailles supérieures à 100 μm peut être constatée sur la Fig. 3.26a, pour un volume global décroissant de la gamme des pores méso- (Fig. 3.25a). Ceci signifie que les pores autour de 100 μm se sont élargis du fait de l'oxydation (*i.e.* pores inter-fils). Dans le cas de la nuance A-12, le volume poreux après essai à 500°C n'a pas pu être évalué, compte tenu des temps d'oxydation longs et du nombre d'échantillons important requis pour réaliser l'analyse avec un volume poreux suffisant.



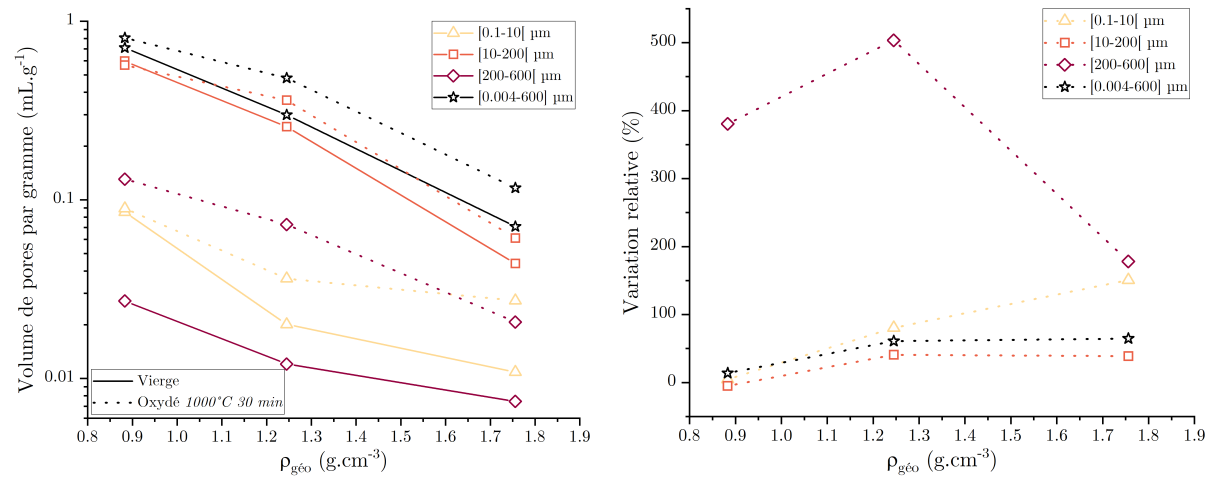
(a) Distribution des diamètres de pore

(b) Représentativité des gammes de pores

FIGURE 3.26 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale de la nuance A-37 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

Toutefois, la Fig. 3.25a permet déjà de mettre en avant des tendances de comportement en fonction de la masse volumique initiale du matériau. Globalement, le volume associé à chaque gamme de pores continue

de décroître avec la fraction de matrice même après oxydation, ce qui signifie que l'augmentation du taux de matrice dans la préforme permet de limiter la propagation de l'oxydation. La Fig. 3.25b qui présente, quant à elle, la variation relative par rapport à l'état initial, montre qu'à 500°C, la nuance A-37 présente une plus grande variation de son volume de pores micro- que la nuance A-55.



(a) Évolution du volume de Hg en fonction de $\rho_{géo}$ (b) Variation du volume de Hg par rapport à l'état initial

FIGURE 3.27 – Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure des nuances de la texture A (a) avant et après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec, (b) variation relative par rapport à l'état initial.

En s'intéressant désormais aux résultats à 1000°C, la Fig. 3.24a montre, dans le cas de la nuance A-55, que la distribution du diamètre de pore est radicalement différente de celle observée à 500°C. En effet, une forte augmentation du volume occupé par les pores méso- et macro- de diamètre supérieur à 100 μm est constatée. La Fig. 3.24b souligne cette observation avec un volume poreux occupé par les pores macro-, associés aux pores inter-plis, quatre fois plus élevé qu'avant essai.

Enfin, la Fig. 3.27a, quant à elle, indique une augmentation du volume dans les catégories des pores méso- et macro- par rapport à l'état initial. Cette variation est associée au recul des fils en surface et à la disparition de la partie transverse des fils de bordure. Ces évolutions morphologiques sont indiquées en Fig. 3.18. On peut également noter que le diamètre de pore associé au pic principal n'a pas varié par rapport à l'état initial, ce qui signifie que la contribution des pores micro- a elle aussi augmenté avec l'augmentation du volume poreux global. En effet, sa représentativité n'a pas varié d'après la Fig. 3.24b, pour un volume global croissant, et la Fig 3.27a indique une légère augmentation du volume des pores micro- par rapport à l'état initial. Ce comportement est ainsi associé à la dénudation des fibres par la matrice, contribuant à l'augmentation de la quantité de pores intra-fil. Toutefois, les pores méso- occupent encore, après essai, la majorité du volume poreux avec une représentativité de 70%, puis s'en suivent de plus loin les pores macro- à environ 16%, et enfin les pores micro-.

Des constatations très similaires, et davantage marquées, peuvent être réalisées concernant les nuances A-37 et A-12 d'après les Figs. 3.26, 3.27a et 3.28. Le diamètre de pore associé au pic principal est égal à celui de l'état initial. Une augmentation de la part du volume poreux occupé par les pores macro- et une forte augmentation du volume des pores micro- traduisent une dénudation des fibres. Cependant, d'après la Fig. 3.27a, le volume représentatif des pores micro- devient prépondérant par rapport à celui des pores macro- dans le cas de la nuance A-12, par rapport aux nuances A-55 et A-37.

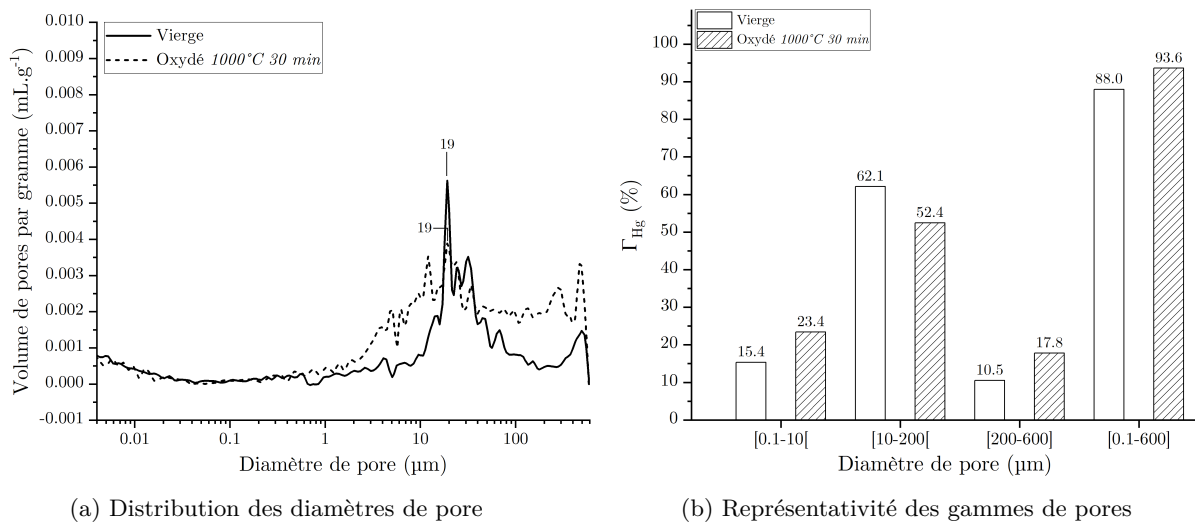


FIGURE 3.28 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale de la nuance A-12 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 1000°C.

La Fig. 3.27b montre que le volume des pores micro- et celui des pores macro- subissent la même augmentation relative et majoritaire, tandis que dans le cas des nuances A-55 et A-37, seuls les pores macro- subissent la plus forte augmentation. La Fig. 3.28b, quant à elle, indique qu'après oxydation à 1000°C, la représentativité des pores micro- dans le volume total est augmentée de 8% après oxydation, à l'instar de la représentativité des pores macro-. Ce comportement n'est pas observé dans le cas des nuances A-55 et A-37 sur les Figs. 3.24b et 3.26b. Ces mêmes figures appuient sur le fait que la nuance de forte fraction de matrice (A-12) semble être un cas particulier. En effet, après oxydation, les pores méso- occupent majoritairement le volume poreux, mais avec une représentativité d'environ seulement 52%, contre plus de 70% dans le cas des deux autres nuances plus poreuses. À cela se rajoute le fait que la seconde catégorie la plus représentée n'est pas celle des pores macro-, mais celle des pores micro-, avec une représentativité d'environ 23%.

Pour conclure, sur l'étude de l'évolution de la topologie après oxydation par porosimétrie par intrusion de mercure des nuances de la texture A, deux comportements distincts ont été constatés selon le régime d'oxydation. L'oxydation en volume à 500°C est caractérisée par une augmentation du nombre de pores micro- intra-fil et un élargissement des pores macro- inter-plis au-delà de 600 μm, traduisant la répartition homogène du phénomène d'oxydation dans le volume poreux. Les pores méso- restent de loin les pores majoritaires, s'en suivent les pores micro- puis macro-. Le volume poreux après oxydation a été constaté décroissant avec la masse volumique. D'un autre côté, l'oxydation à 1000°C en limitation par le transport de masse se caractérise par une augmentation du volume dans chaque gamme de pores, toujours décroissant avec la densité et avec une sur-représentativité des pores méso- après oxydation à environ 70% du volume poreux, puis viennent les pores macro- et enfin les pores micro-. La nuance de haute fraction de matrice présente cependant des caractéristiques distinctes, dont notamment une très forte représentativité des pores micro- à environ 23% du volume poreux, dépassant celle des pores macro-. Ceci indique que, pour cette nuance, l'ouverture de porosité par la dénudation des fils constitue la principale marque d'affectation par l'oxydation, contrairement aux autres nuances de plus hautes porosités qui étaient principalement affectées par la consommation longitudinale et transversale des fils (Fig. 3.18).

3.2.3.3 Surfaces volumique et spécifique par physisorption (BET)

Les surfaces développées nano-géométriques, volumiques et spécifiques, après oxydation des nuances de la texture A, ont été mesurées par physisorption selon la méthode BET sous Kr décrite en Section 2.1.3.3. Les incertitudes sont données à 95%.

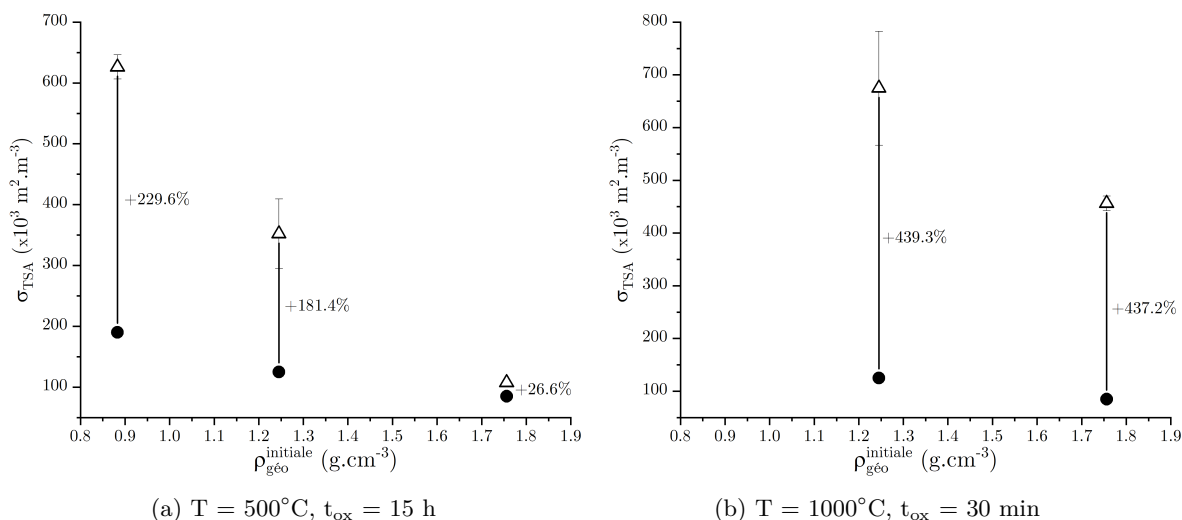


FIGURE 3.29 – Surface volumique par BET Kr des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min, sous air sec. [● : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

Les Figs. 3.29 et 3.30 présentent les résultats de surface volumique σ_{TSA} et spécifique S_{SSA} après essais d'oxydation à 500°C et 1000°C. Une comparaison avec les états initiaux, décrits en Section 2.3.1.3, est proposée avec l'indication de la variation. À cause de l'état d'oxydation avancé de la nuance A-55, la surface développée de cette nuance s'est avérée trop faible pour être mesurée par la méthode BET et n'est pas reportée sur les Figs. 3.29b et 3.30b.

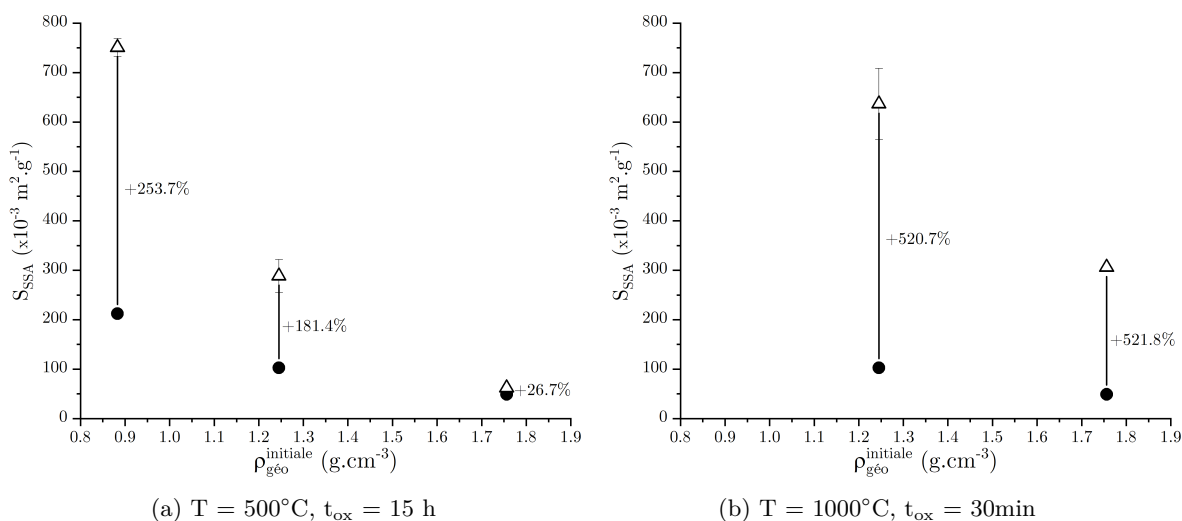


FIGURE 3.30 – Surface spécifique par BET Kr des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

Que ce soit pour une température d'oxydation de 500°C ou de 1000°C, les surfaces volumique et spécifique de toutes les nuances après oxydation présentent une forte augmentation par rapport à l'état initial. L'analyse bibliographique de la Section 1.3.2.2 a montré que le phénomène d'oxydation entraîne irrémédiablement une augmentation de la quantité de défauts intra-plan des phases pyrolitiques et que les surfaces déterminées par physisorption sont des paramètres proportionnels au nombre de sites actifs. L'amplitude de ces variations décroît avec la densité. Ceci est d'autant plus notable à 500°C : plus de 250% pour la nuance A-55, contre 30% pour la nuance A-12. Les rugosités de surfaces aux échelles micro- et mésoscopiques, observées précédemment sur les micrographies de la Section 3.2.2, permettent de justifier l'augmentation générale des surfaces développées nano-géométriques. Ces valeurs indiquent une plus

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

faible affectation par l'oxydation de la nuance dense en surface et en volume, en régime limité par la réaction.

Ces constatations permettent d'apporter une première conclusion quant à la résistance des matériaux de la texture A à l'oxydation : une masse volumique (*i.e.* fraction de matrice) importante permet de limiter l'augmentation de surface exposée de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique.

Cependant, ces variations relatives changent drastiquement selon la température d'oxydation. En effet, alors qu'à 500°C la nuance A-12 présentait nettement le meilleur comportement en termes de surface développée, sa variation relative à 1000°C est de 438% pour la surface volumique et de 520% pour la surface spécifique, ce qui est proche du comportement de la nuance A-37. Ce comportement peut être directement corrélé aux rugosités observées aux différentes échelles. La quantité de rugosités microscopiques sous formes de *pits*, observées à 500°C sur les différentes nuances, est alors corrélée à la surface accessible de la matrice, c'est-à-dire à sa surface spécifique. Cette observation est directement reliée à celle réalisée en Section 3.2.1 concernant les rapports de cinétiques d'oxydation aux surfaces spécifiques micro-géométriques par méthode numérique à 500°C. En revanche, à 1000°C, l'affectation du matériau en extrême surface et la dénudation des fibres engendrent une forte augmentation de la surface exposée aux échelles micro- et mésoscopiques, qui, une fois moyennée à l'échelle macroscopique, ne semble plus se distinguer entre les différentes densités. Il n'empêche que la nuance A-12 reste la nuance avec la quantité de surface nano-géométrique exposée la plus faible après oxydation.

Il semble également que la surface spécifique S_{SSA} varie davantage que la surface volumique σ_{TSA} d'après les Figs. 3.29 et 3.30. Puisque S_{SSA} est dépendante de la masse volumique, la diminution plus forte de cette dernière après oxydation à 1000°C qu'à 500°C entraîne les différences d'amplitude de variation de S_{SSA} avec la température.

3.2.3.4 Conclusion partielle

Les évolutions de la topologie via des méthodes expérimentales (pycnométrie hélium, porosimétrie mercure, BET) recueillies en fonction de la masse volumique initiale (*i.e.* fraction de matrice croissante) constituent un nouvel apport dans l'étude à l'oxydation des C/C. En effet, jusqu'ici seules des caractérisations topologiques ont été réalisées sur des matériaux considérés comme denses aux taux de porosité n'excédant pas les 20% environ (Chapitre 1).

Cependant, il est difficile de réaliser des comparaisons avec des données de topologie existantes pour ce type de C/C denses, puisque les températures et les temps d'oxydation, ainsi que les régimes cinétiques et le taux de matériau oxydé diffèrent selon les études. En considérant l'évolution des surfaces spécifiques, il est toutefois aisé de constater que les tendances générales sont concordantes. En effet, les travaux d'Astapov *et al.* [7], Chang *et al.* [31], Ehrburger *et al.* [54] et Laine *et al.* [105] reportent une augmentation de la surface spécifique au cours de l'oxydation, jusqu'à un certain seuil de burn-off parfois élevé, à l'instar de nos résultats pour toutes les densités considérées aux températures d'oxydation de 500°C et 1000°C.

3.2.4 Caractérisations topologiques par méthode numérique

La méthode de calcul numérique de surfaces sur μ -CT, via le code *DMC* (Section 2.2.2), est utilisée ici pour évaluer les changements topologiques dus à l'oxydation de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Ceci permet d'apporter des informations différentes et complémentaires dans la compréhension du comportement, par rapport aux méthodes expérimentales (Section 3.2.3).

3.2.4.1 Surfaces développées micro-géométriques

Tout d'abord, les surfaces développées micro-géométriques (ouverte, fermée et totale) du matériau ont été évaluées par la méthode *DMC* (Figs. 3.31, 3.32 et 3.34 respectivement). La variation relative par rapport à l'état initial est représentée et les incertitudes sont données à 95% selon la méthode décrite en Section 2.2.2.

- **Surface ouverte** σ_{DMC}^{ow} .

Les Figs. 3.31a et 3.31b présentent des évolutions opposées de surface ouverte micro-géométrique entre les températures d'oxydation de 500°C et de 1000°C : elle a tendance à diminuer à 500°C et à augmenter

à 1000°C. On peut aussi noter que la tendance calculée ici à 500°C est opposée à celle mesurée via la méthode BET en Fig. 3.29a. En effet, il est nécessaire de rappeler que le calcul de surface par *DMC* est une évaluation géométrique d'une surface interpolée avec une résolution de l'ordre du micromètre et ne prend pas en compte les évolutions de surface en-dessous de l'échelle microscopique, comme le développement des *pits* et l'augmentation de la quantité de défauts intra-plan, contrairement à la physisorption.

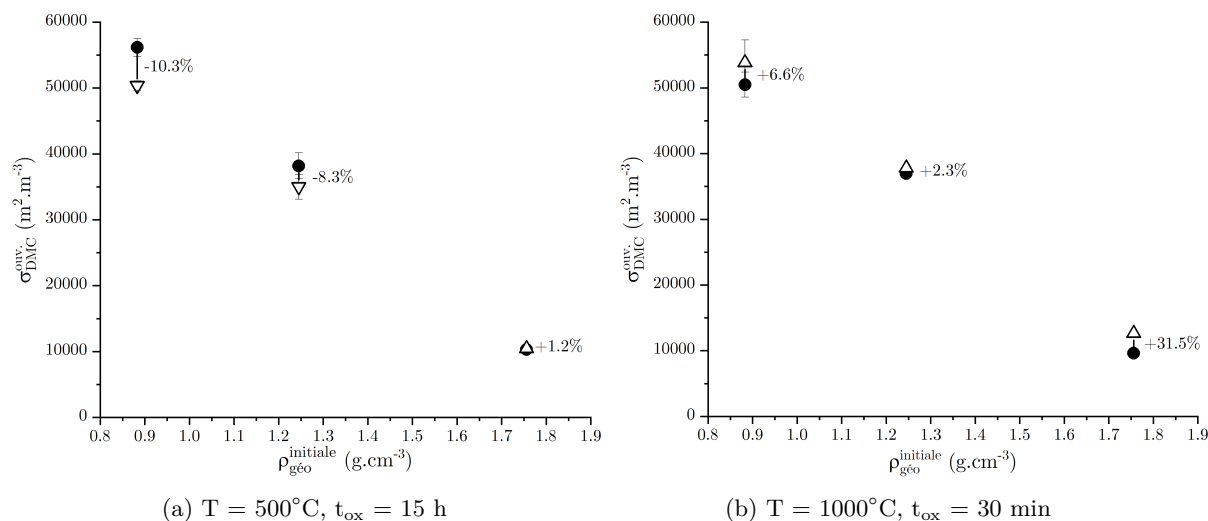


FIGURE 3.31 – Surface développée ouverte par *DMC* des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ ou ∇ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

Considérant une évolution micro-géométrique, ces tendances sont bien en accord avec les observations morphologiques réalisées sur les images μ -CT des Figs. 3.17 et 3.18. La réaction d'oxydation limitée par la réaction en volume à 500°C conduit à la consommation de la matrice autour des fils. Ainsi, leur diamètre, responsable de la surface ouverte développée en volume, décroît. Cette diminution de surface ouverte en volume entraîne le développement de pores macro-, tel que démontré par les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure, et est corrélée à l'augmentation du taux de porosité globale. Cependant, la Fig. 3.31a permet de constater que la variation relative de la surface ouverte diminue avec la masse volumique. Cette observation est cohérente avec l'évolution de la porosité ouverte et les analyses cinétiques de la Section 3.2.1. De plus, la nuance A-12 présente une variation relative positive assez faible de la surface ouverte. Tout en considérant la limite de résolution de l'image par rapport à la part de matériau oxydé, cette observation semble confirmer que l'oxydation de surface, constatée sur les images μ -CT, occupe une part plus importante dans l'oxydation de cette nuance que l'oxydation en volume, entraînant un léger recul de surface et une dénudation des fibres. Aussi, l'oxydation en surface provoquant l'apparition de telles rugosités et l'ouverture de porosités fermées, pourrait contribuer à augmenter la surface ouverte. Un parallèle peut être fait avec les travaux de Astapov *et al.* [7] détaillés en Section 1.5.3.4.

D'autre part, l'augmentation de la surface ouverte à 1000°C est, quant à elle, associée à la consommation de la matrice et à la dénudation des fibres en extrême surface. Elle reste en réalité assez faible puisqu'elle est associée à l'intégration de la courbe donnant l'évolution de la surface ouverte en fonction du taux de porosité de la Fig. 2.7 (Section 2.3.1.3), entre une porosité nulle en extrême surface et la porosité initiale du matériau à cœur. Cependant, en termes de variation relative, il n'y a pas de tendance définie entre les différentes masses volumiques.

Il est à noter que les variations relatives des surfaces volumiques diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs entre caractérisations topologiques par *DMC* et par physisorption. Ceci est une conséquence couplée de la sensibilité de chaque technique de caractérisation et de l'échelle considérée. Pour conclure entre ces deux méthodes, la caractérisation numérique des surfaces géométriques, dont la sensibilité débute à l'échelle microscopique, a montré l'avantage de retranscrire un comportement sensible à la densité initiale du matériau à 1000°C, ce qui ne s'est pas avéré être le cas par physisorption, puisque cette technique numérique

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

est plus sensible aux variations macroscopiques. À l'inverse, la physisorption permet d'apporter davantage de précision sur l'évolution des surfaces à 500°C, là où la caractérisation numérique peut présenter des limites lorsque les variations de surface engendrées par l'oxydation sont trop faibles par rapport à la résolution de l'image.

- **Surface fermée** $\sigma_{DMC}^{fer.}$

Une diminution de la surface micro-géométrique fermée est mesurée pour toutes les nuances à 500°C et à 1000°C d'après la Fig. 3.32. Un tel comportement est attendu, sachant que l'oxydation conduit à la consommation de la matière et à l'ouverture de pores.

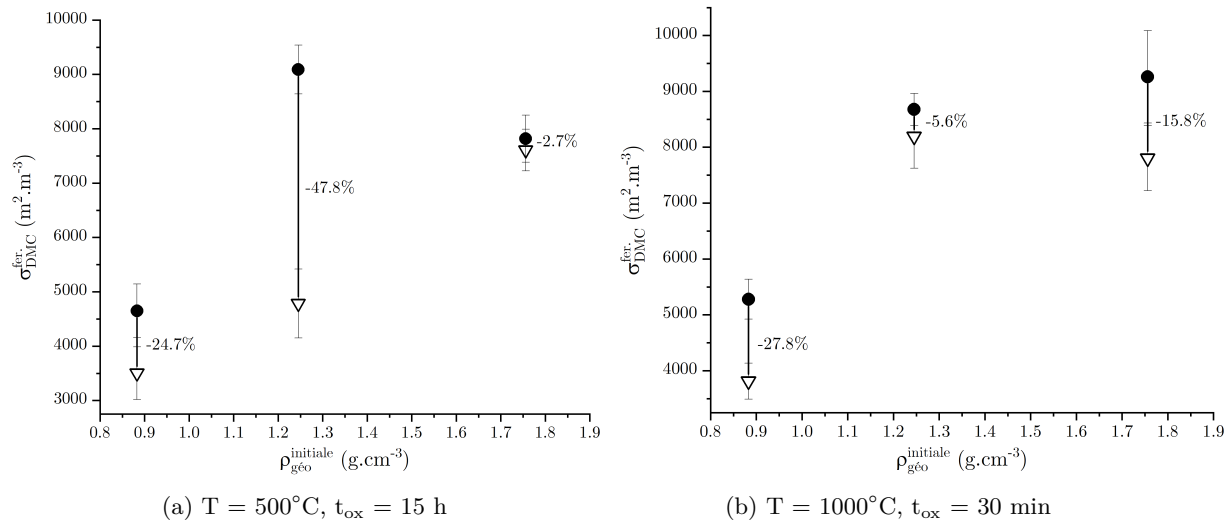


FIGURE 3.32 – Surface développée fermée par *DMC* des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : *avant essai*. ▽ : *après essai*. t_{ox} : *temps d'oxydation*.]

Cependant à 500°C, l'ouverture des pores initialement fermés ne semble pas suffire à contrebalancer la réduction de la surface développée par les fils dans le cas des nuances A-55 et A-37, constatée en Fig. 3.31a.

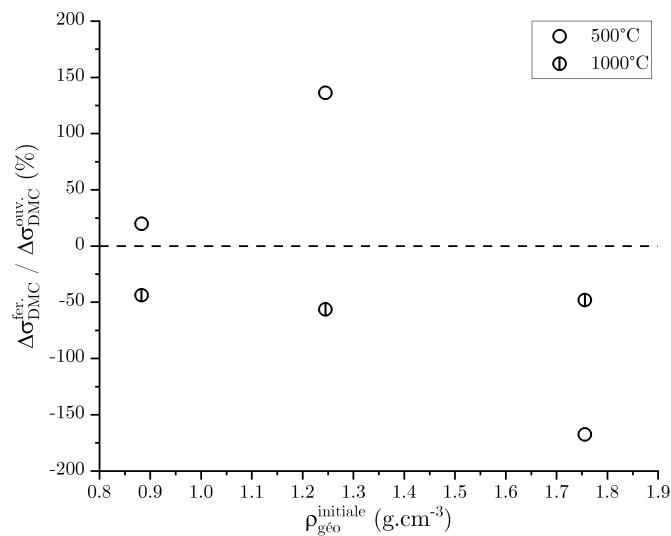


FIGURE 3.33 – Contribution de la variation de la surface fermée dans la variation de la surface ouverte entre les états finaux et initiaux des nuances de la texture A à 500°C et à 1000°C.

Afin d'illustrer cela, la Fig. 3.33 représente la contribution de la variation de la surface fermée $\Delta\sigma_{DMC}^{fer.}$ dans la variation de la surface ouverte $\Delta\sigma_{DMC}^{ouv.}$, entre les états finaux et initiaux. Ce rapport est positif pour les nuances A-55 et A-37, ce qui permet de confirmer que la surface initialement fermée affectée par l'oxydation n'est pas entièrement reconvertie en surface ouverte. Il y a donc des « pertes » de surface à l'ouverture de ces pores. Les analyses par porosimétrie par intrusion de mercure ont montré que le volume poreux associé aux pores micro- était accru après oxydation dans le cas de ces deux nuances. Ainsi, les pores fermés qui ont été ouverts par oxydation proviennent certainement de cette catégorie. Enfin, la variation négative de $\Delta\sigma_{DMC}^{fer.}$ par rapport à $\Delta\sigma_{DMC}^{ouv.}$ dans le cas de la nuance A-12 permet d'attester que la variation de la surface ouverte bénéficie de la contribution de l'ouverture de la surface fermée. Elle reste cependant la moins affectée par l'ouverture de pores initialement fermés, certainement par un effet de blocage en volume de l'espèce oxydante. Ainsi, les pores affectés de la nuance A-12 sont probablement des pores de surface. D'autre part, la nuance A-37 présente une plus forte variation de la surface fermée que les nuances A-55 et A-12. Il est supposé que la faible densification de la nuance A-55 ne lui a pas permis d'acquérir une quantité importante de pores fermés, contrairement à la nuance A-37. La nuance A-12, quant à elle, n'est pas affectée en volume à 500°C.

À 1000°C, l'oxydation surfacique du matériau conduit à une ouverture importante de pores initialement fermés, en particulier dans le cas de la nuance A-12. La Fig. 3.33 suggère une reconversion de la surface représentée par les pores fermés en surface ouverte à hauteur de 50% maximum en moyenne sur les trois nuances.

- **Surface totale** $\sigma_{DMC}^{tot.}$

Ainsi, à 500°C, une décroissance attendue de la surface développée totale du matériau par unité de volume est mesurée (Fig. 3.34a). À 1000°C, l'évolution de la surface totale des matériaux est moins marquée, avec des variations relatives ne dépassant pas les 10%, puisqu'elle est moyennée entre une augmentation de la surface ouverte et une diminution de la surface fermée, dont l'étendue n'est pas complètement reconvertie en surface ouverte.

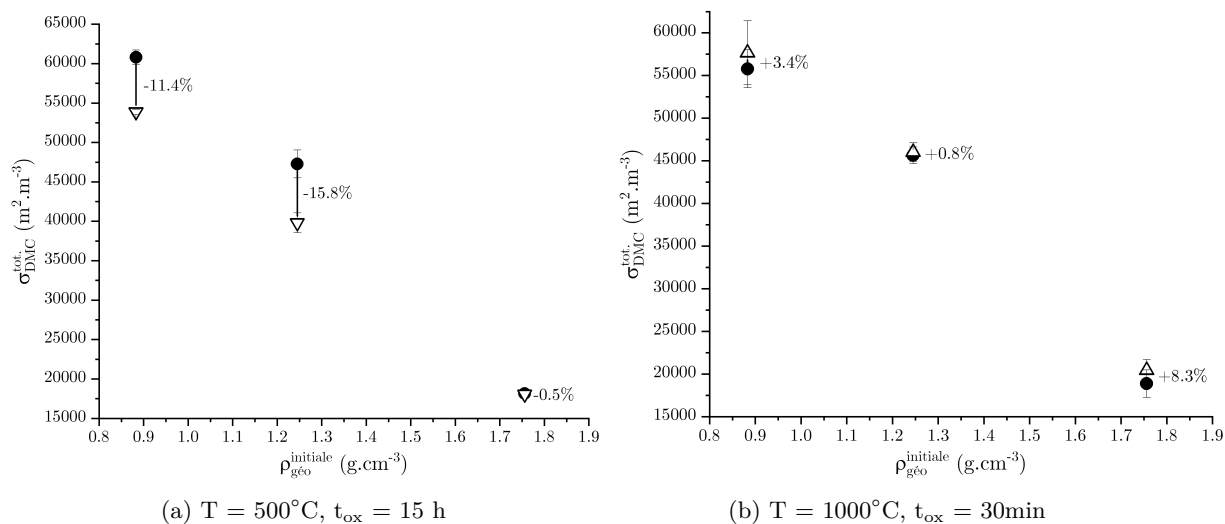


FIGURE 3.34 – Surface développée totale par DMC des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. ▽ ou ▽ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

3.2.4.2 Surface spécifique par méthode numérique

Il est nécessaire de s'intéresser à la corrélation entre la surface développée micro-géométrique et la masse volumique du matériau fournie par la surface spécifique micro-géométrique.

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

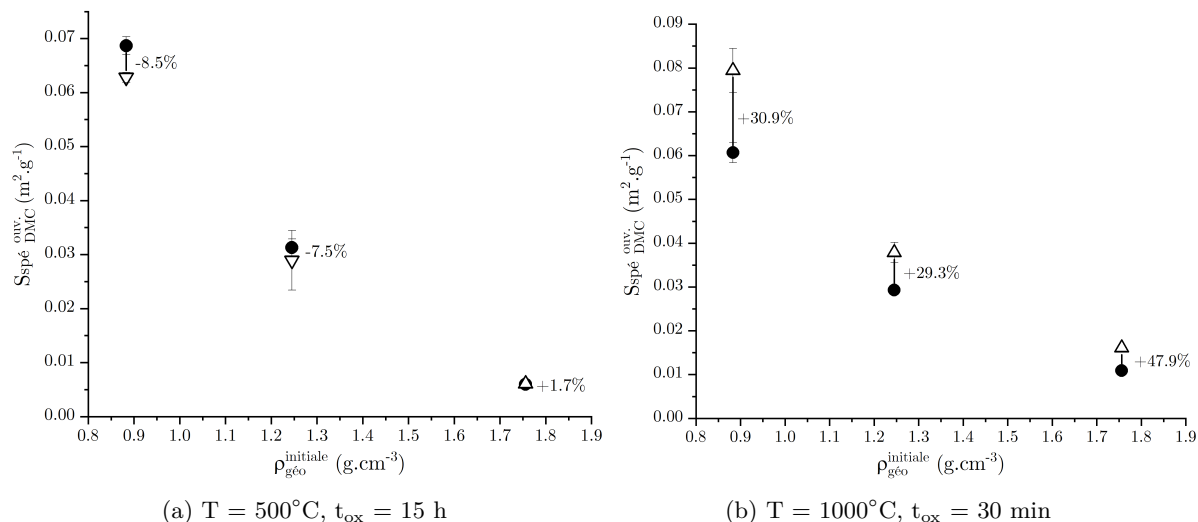


FIGURE 3.35 – Surface spécifique ouverte totale par *DMC* des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. ▽ ou ▽ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

Les évolutions de la surface spécifique ouverte des Figs. 3.35a et 3.35b font elles aussi apparaître deux comportements opposés à 500°C et 1000°C.

Au bilan, la progression de l'oxydation provoque à 500°C une diminution sensible de la surface ouverte pour une faible variation de la porosité globale (*i.e.* la masse volumique géométrique) pour les nuances A-55 et A-37. Ces deux nuances voient donc leur surface micro-géométrique ouverte développée par unité de masse de matériau diminuer, avec une variation relative logiquement proche de celle de la surface ouverte. La surface spécifique ouverte de la nuance A-12, quant à elle, semble légèrement augmenter à cause des phénomènes de surface détaillés précédemment.

À 1000°C, la concomitance de l'augmentation drastique du taux de porosité global (*i.e.* diminution de la densité) et de la faible variation de la surface ouverte moyenne due à son intégration sur la profondeur, entraîne une forte augmentation de la surface ouverte développée par gramme de matériau. La variation relative de la surface ouverte est sensiblement similaire pour les nuances A-55 et A-37, à hauteur de 30%. La nuance à fraction de matrice élevée voit sa surface spécifique ouverte doubler, conformément aux observations réalisées en termes de porosité et de surface ouverte. Cependant, sa valeur finale reste bien en-dessous de celles associées aux nuances plus poreuses. Une nouvelle fois, sa résistance à l'oxydation est attestée.

Pour conclure, le sens de variation de la surface spécifique ouverte devient opposé en fonction de la température : un indicateur entre une réaction d'oxydation limitée par la cinétique en volume et en surface (à 500°C) et une réaction limitée par le transfert de masse en volume et en surface (à 1000°C).

3.2.4.3 Diamètre de pore effectif moyen

Le diamètre hydraulique (Éq. 2.24, Section 2.2.2) est évalué avant et après essais à 500°C et à 1000°C (Fig. 3.36) grâce à la méthode numérique décrite en Section 2.2.2. La variation relative par rapport à l'état initial est indiquée et les incertitudes sont données à 95%. Par rapport à la porosimétrie par intrusion de mercure, le diamètre hydraulique représente un diamètre de pore effectif basé sur la variation du taux de porosité par rapport à la surface ouverte micro-géométrique.

D'après la Fig. 3.36, les valeurs de diamètre hydraulique présentent une nette augmentation après essai, contrairement au diamètre d'entrée mesuré par intrusion mercure qui reste constant dans la plupart des cas (Figs. 3.24, 3.26 et 3.28). En effet, après oxydation à 500°C pendant 15 h, pour une porosité quasi constante (Fig. 3.23a), l'augmentation de d_{DMC}^{hydrau} est corrélée à la forte décroissance de la surface ouverte (Fig. 3.31a), précédemment associée à la consommation de la matrice inter-plies, donc à l'ouverture de pores macro- (Fig. 3.25). L'utilisation du diamètre hydraulique permet ici d'illustrer les évolutions effectives du volume poreux moyen, contrairement au paramètre d_{Hg}^{pic} qui est limité sur une certaine gamme

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

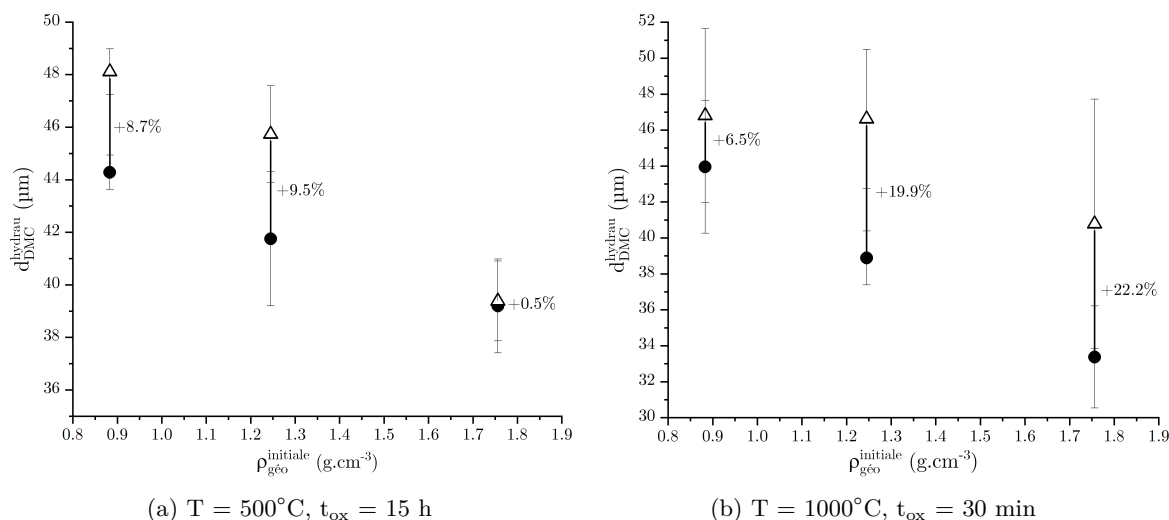


FIGURE 3.36 – Diamètre hydraulique par DMC des nuances de la texture A avant et après essai d'oxydation à $500^\circ C$ pendant 15 h et à $1000^\circ C$ pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]

de pores, à une échelle d'observation inférieure.

À $1000^\circ C$, une augmentation de d_{DMC}^{hydrau} est également constatée d'après la Fig. 3.36b, pour un taux de porosité fortement croissant (Fig. 3.23b). Dans le cas des nuances A-55 et A-37, la surface développée croît faiblement (Fig. 3.31b). Ceci signifie alors que le volume poreux augmente plus rapidement que la surface se développe. Ce comportement est caractéristique du développement de larges pores, tels que les pores macro-. La caractérisation par intrusion mercure a en effet montré que la plus forte variation de volume après essai est accusée par la gamme des pores macro-, dans le cas des nuances A-55 et A-37, si bien que leur volume et leur représentativité dépassent celles des pores micro- (Fig. 3.27). En revanche, la surface développée ouverte de la nuance A-12 a été montrée fortement croissante, si bien que cette nuance accuse la plus forte augmentation de d_{DMC}^{hydrau} . Ce comportement peut être mis en parallèle des résultats par intrusion mercure. Une augmentation simultanée du volume occupé par les pores micro- et macro- après essai, avec une représentativité proche, a été soulignée. L'ouverture des pores micro- (*i.e.* une forte surface développée pour une faible porosité) contribuerait alors à augmenter la valeur de surface développée ouverte.

Pour conclure, le diamètre hydraulique évalué par méthode numérique présente l'avantage de rendre compte des variations simultanées effectives de surface et de volume poreux engendrées par l'oxydation (*i.e.* à l'échelle globale de l'échantillon), à la différence du diamètre d'entrée principal mesuré par intrusion mercure qui reste une propriété locale. En revanche, ces deux techniques de caractérisation sont complémentaires. Alors que le paramètre d_{Hg}^{pic} peut parfois ne pas présenter d'évolution marquée au cours de l'oxydation, d_{DMC}^{hydrau} , $\sigma_{DMC}^{ouv.}$ et ε sont sensibles aux variations effectives et leur interprétation commune permet de supposer la gamme de pores principalement affectée. Toutefois, seule la porosimétrie par intrusion mercure permet de la vérifier en caractérisant le volume occupé par chaque gamme de pores.

3.2.5 Conclusion

La caractérisation du comportement à l'oxydation de trois densités distinctes du matériau d'architecture A dans deux régimes d'oxydation différents (*i.e.* cinétique d'une part, diffusionnel d'autre part), a permis de mettre en évidence des tendances cinétiques, topologiques et morphologiques en fonction du taux initial de matrice qui n'avaient jusque-là jamais été démontrées dans la littérature. En effet, alors qu'en RLR, la cinétique du matériau est contrôlée par sa surface développée en volume (sauf pour le matériau de plus haute densité), elle est principalement dépendante des caractéristiques de surface (*i.e.* fraction de matrice) en RLD. Les morphologies de surface observées en RLD ont montré une dénucléation avancées des fibres et une fragilisation de la surface composite.

Les différentes techniques de caractérisations expérimentales et numériques employées, pour certaines

encore jamais utilisées dans la caractérisation de C/C à l'oxydation, se sont montrées complémentaires. Malgré certaines limitations techniques rencontrées, la dépendance du comportement à la fraction de matrice des C/C poreux de cette étude a pu être retranscrite que ce soit en termes de surfaces développées, de surface spécifiques, de volumes poreux et de distribution de tailles de pores dans différentes catégories reliées à l'architecture intrinsèque du matériau. Une différence importante dans la compréhension du comportement entre surfaces développées nano-géométrique et micro-géométrique a été soulignée.

Enfin, de manière plus générale, ce travail permet de mettre en avant que le matériau le plus dense (*i.e.* la nuance A-12) reste le plus résistant à l'oxydation, en présentant les cinétiques les plus faibles, les évolutions morphologiques les moins marquées, les plus faibles surfaces exposées à l'oxydation et la plus faible affectation en volume, et ce, quel que soit le régime d'oxydation.

Toutefois, le comportement à l'oxydation de la texture A est dépendant de son architecture spécifique. Dans la suite, le comportement à l'oxydation d'un autre type de C/C est caractérisé selon les mêmes méthodes, afin d'évaluer expérimentalement la sensibilité du comportement à l'architecture. Il s'agit de la texture B, dont l'architecture a été montré plus complexe et sinueuse que celle de la texture A en Section 2.3.2.2.

3.3 Comportement à l'oxydation de la texture B

Dans cette section, le comportement à l'oxydation de la texture B, sous air sec à 500°C et à 1000°C en ATG, est caractérisé selon les conditions expérimentales décrites en Section 2.1.5, et est comparé avec celui de la texture A.

3.3.1 Cinétiques d'oxydation

La Fig. 3.37 présente l'évolution du burn-off des textures A et B en fonction du temps. À 500°C, le taux de perte de masse en fonction du temps de la texture B est globalement inférieur à celui de la texture A pour les faibles masses volumiques. Il est similaire entre les nuances B-09 et A-12. À 1000°C, les différences de taux de perte de masse entre textures semblent s'effacer. B-36 et B-09 adoptent un comportement proche de celui de A-37 et A-12 respectivement. L'évolution de B-41 semble, quant à elle, confondue avec celle de A-37. Ce point est détaillé dans les paragraphes suivants. De manière générale, la diminution du taux de perte de masse avec la masse volumique, observée précédemment pour la texture A, est également constatée pour la texture B.

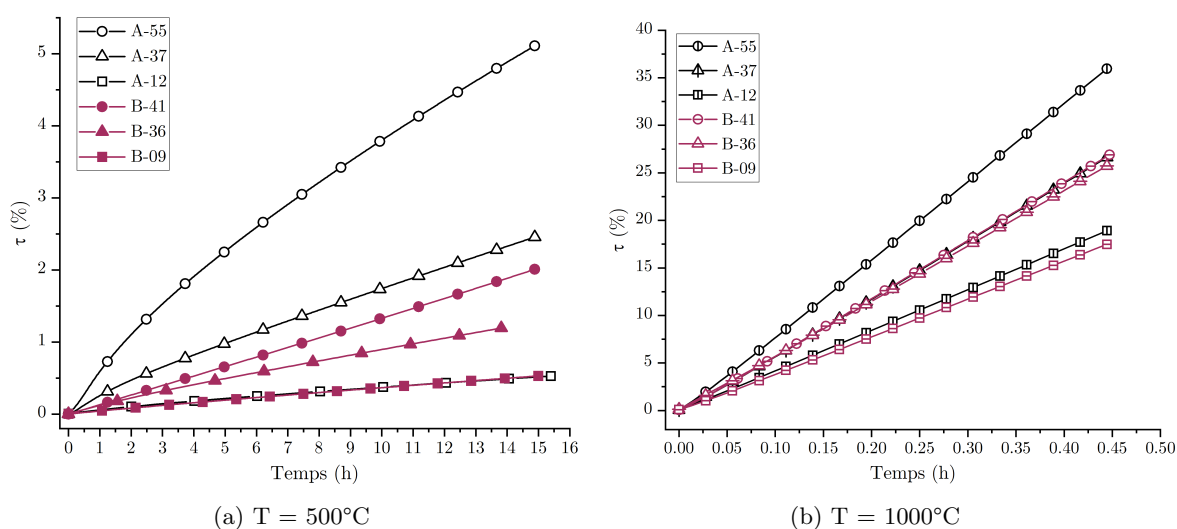


FIGURE 3.37 – Évolution du burn-off sous air sec en fonction du temps des textures A et B à (a) 500°C et (b) 1000°C.

L'évolution de la vitesse de burn-off $\dot{\tau}$ en Fig. 3.38 atteste de la décroissance de la cinétique d'oxydation avec la masse volumique initiale, que ce soit à 500°C ou 1000°C. Une observation similaire est possible à 500°C concernant le paramètre $j_{géo}^{exp}$ (Fig. 3.37a), mais pas à 1000°C pour les raisons détaillées dans la suite (Fig. 3.37b).

Les valeurs de $\dot{\tau}$ et $j_{géo}^{exp}$ associées aux nuances B-41 et B-36 sont inférieures à celles de A-37 à 500°C (Fig. 3.38a). Ceci traduit une meilleure résistance à l'oxydation, dans un régime normalement limité par la réaction en volume. La présence d'une limitation de la réaction par le transport de masse est supposée dans le volume des nuances B-41 et B-36. La cause pourrait être liée à des effets de réduction du volume poreux ouvert (liés à une architecture plus complexe), ce qui sera à confirmer avec les analyses morphologiques et topologiques dans la suite. Par ailleurs, les valeurs de $\dot{\tau}$ et $j_{géo}^{exp}$ de la nuance B-09 sont très proches de celles de la nuance A-12, cette dernière ayant montré un comportement surfacique à la section précédente. La vitesse expérimentale de recul \dot{r}_{exp} semble logiquement présenter une tendance similaire à celle de la vitesse de burn-off (Fig. 3.39a). En revanche, il semble que la dépendance au taux de matrice des cinétiques d'oxydation de la texture B soit moins marquée que dans le cas de la texture A.

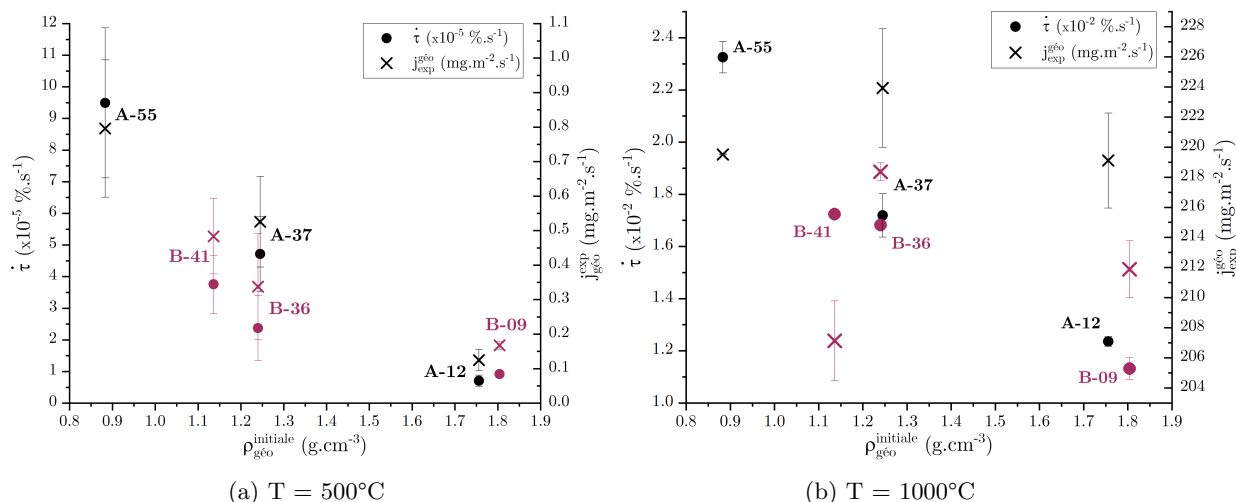


FIGURE 3.38 – Vitesse de burn-off et du flux de perte de masse par unité de surface à (a) 500°C pendant 15 h et (b) 1000°C pendant 30 min sous air sec des textures A et B.

La Fig. 3.38b montre que $j_{géo}^{exp}$ fluctue peu entre chaque nuance à 1000°C, à l'instar de ce qui a été constaté avec la texture A. Ce comportement atteste d'une forte limitation par le transport de l'espèce oxydante en surface de l'échantillon. Les différences cinétiques entre les textures A et B, en termes de vitesse de burn-off et de flux de matière, semblent s'estomper à cette température. La Fig. 3.38b permet de justifier la superposition des courbes de burn-off de B-41 et A-37, mentionnée précédemment, avec des valeurs de $\dot{\tau}$ identiques. D'autre part, la nuance B-09, ayant des valeurs de $\dot{\tau}$ et $j_{géo}^{exp}$ légèrement plus faibles que celles de A-12, pourrait avoir une meilleure résistance à l'oxydation. Enfin, la vitesse expérimentale de recul \dot{r}_{exp} présente une tendance similaire à celle de la vitesse de burn-off (Fig. 3.39b) et indique que la surface exposée reculant le moins vite est celle du composite le plus dense.

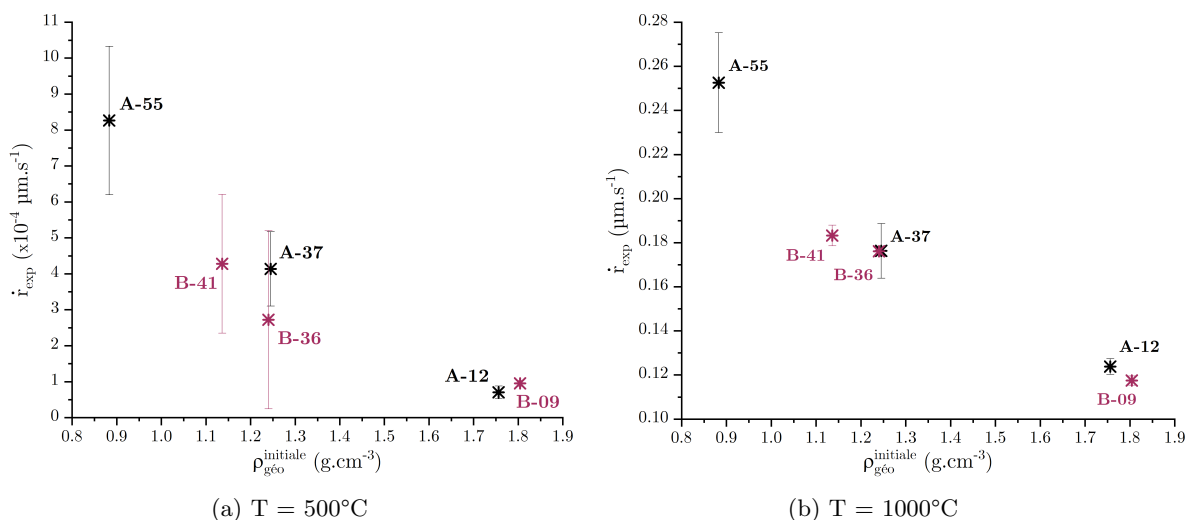


FIGURE 3.39 – Évolution de la vitesse expérimentale de recul en fonction du temps à (a) 500°C pendant 15 h et (b) 1000°C pendant 30 min sous air sec des textures A et B.

Les rapports de vitesse de burn-off et vitesse expérimentale de recul pour la texture B ont été évalués en fonction des rapports de surfaces spécifiques ouvertes initiales d'une part, et de l'inverse des rapports de masses volumiques initiales d'autre part à 500°C (Fig. 3.40) et à 1000°C (Fig. 3.41). Les rapports des nuances A-37 / A-12, et B-36 / B-09 à 500°C en Fig. 3.40a confirment que l'écart de perte de masse est plus faible entre deux nuances de la texture B qu'entre deux nuances de la texture A, d'un facteur 2 à 3. À l'instar des observations faites pour la texture A, il n'y a pas de relation de proportionnalité à 500°C entre les rapports de vitesse de burn-off et de vitesse expérimentale de recul avec l'inverse du rapport des masses volumiques. D'autre part, la relation pouvant être établie avec le rapport des surfaces

spécifiques ouvertes est linéaire avec une pente proche de 0,5. Dans le cas de la texture A, une évolution linéaire de pente 1 avait été identifiée justifiant d'une affectation en volume, ou au moins dans le volume poreux ouvert accessible. Dans le cas de la texture B, en particulier pour les nuances B-36 et B-09, une conclusion similaire ne peut être apportée. Cette absence de dépendance confirme la présence d'effets de diffusion en volume à 500°C.

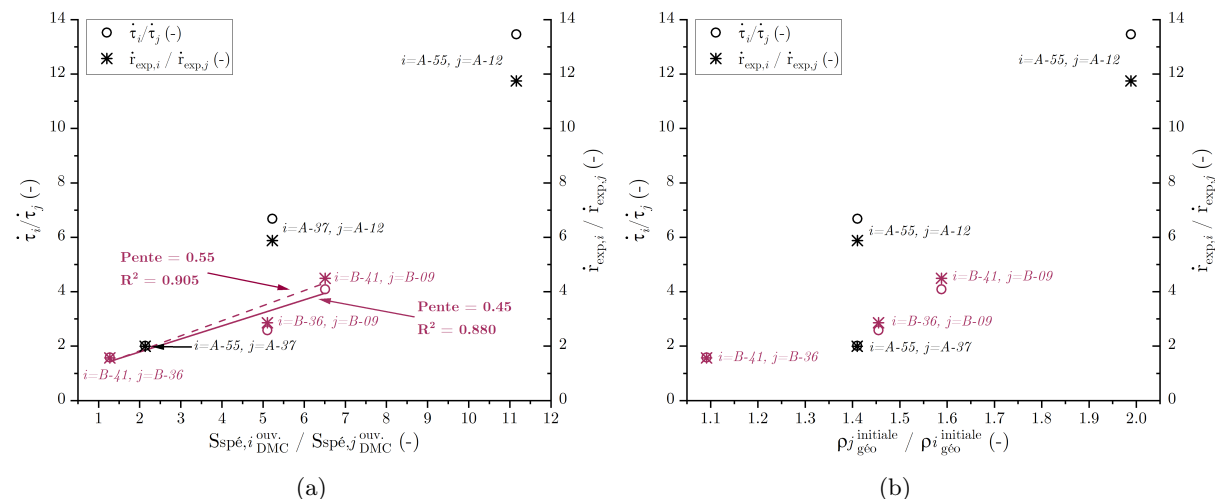


FIGURE 3.40 – Comparaison des rapports de burn-off et de vitesse expérimentale de recul avec les rapports de (a) surface spécifique ouverte par *DMC* et de (b) masse volumique géométrique à 500°C pendant 15 h sous air sec entre les différentes nuances de la texture B.

Pour les essais menés à 1000°C, la Fig. 3.41b indique une bonne correspondance de comportement entre les nuances A-37 et B-36, A-12 et B-09, en considérant les rapports de densité. En revanche, il n'y a pas de comparaison possible de la nuance B-41 avec une nuance de la texture A, étant donné les différences de caractéristiques morphologiques initiales. Le comportement à l'oxydation des nuances de la texture B est corrélé à 1000°C à la densité, puisqu'une corrélation linéaire de pente 1 peut être établie entre les rapports de vitesse de burn-off et de recul expérimentale avec l'inverse des rapports de masse volumique (à l'instar de la texture A). Une limitation par le transport de masse et une dépendance forte à la quantité matière oxydable disponible en surface, sont à prendre en compte lors d'une oxydation à 1000°C.

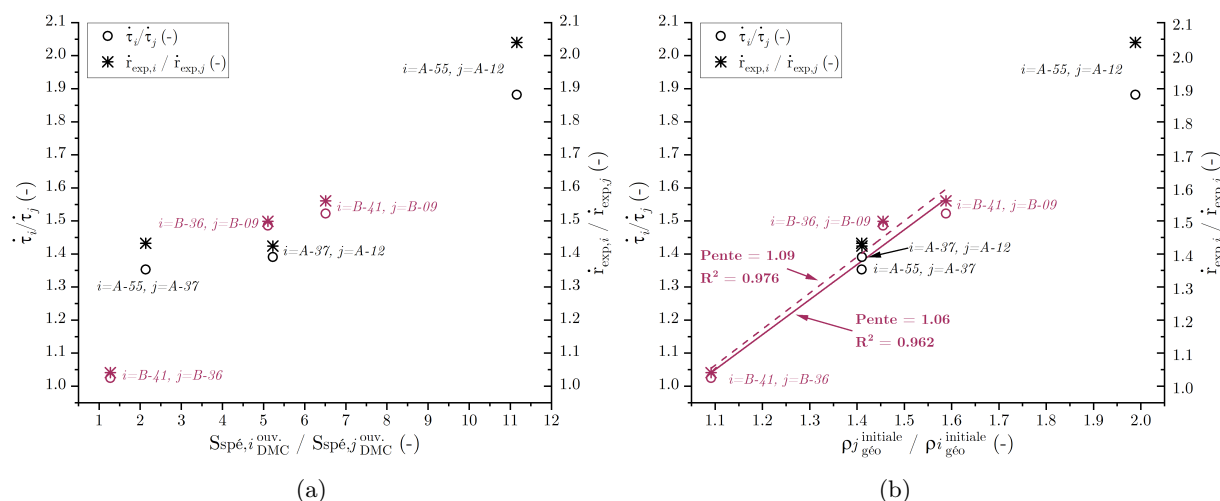


FIGURE 3.41 – Comparaison des rapports de burn-off et de vitesse expérimentale de recul avec les rapports de (a) surface spécifique ouverte par *DMC* et de (b) masse volumique géométrique à 1000°C pendant 30 min sous air sec entre les différentes nuances de la texture B.

3.3.2 Caractérisations morphologiques après essai

La comparaison des comportements à l'oxydation des textures A et B est poursuivie via des caractérisations topologiques et morphologiques, notamment à partir d'images μ -CT post-traitées selon la méthode décrite en Section 2.2.1.

3.3.2.1 Localisation des résidus en place des zones oxydées

Les Figs. 3.42 et 3.43 présentent des tranches de μ -CT à cœur des échantillons avant et après essai, ainsi que les résidus, à 500°C et à 1000°C respectivement. Pour les mêmes raisons que celles exprimées dans le cas de la nuance A-12 à 500°C, l'oxydation de la nuance B-09 est étendue jusqu'à 82 h 30. Les acquisitions à 1000°C ont été réalisées après 30 min d'essai.

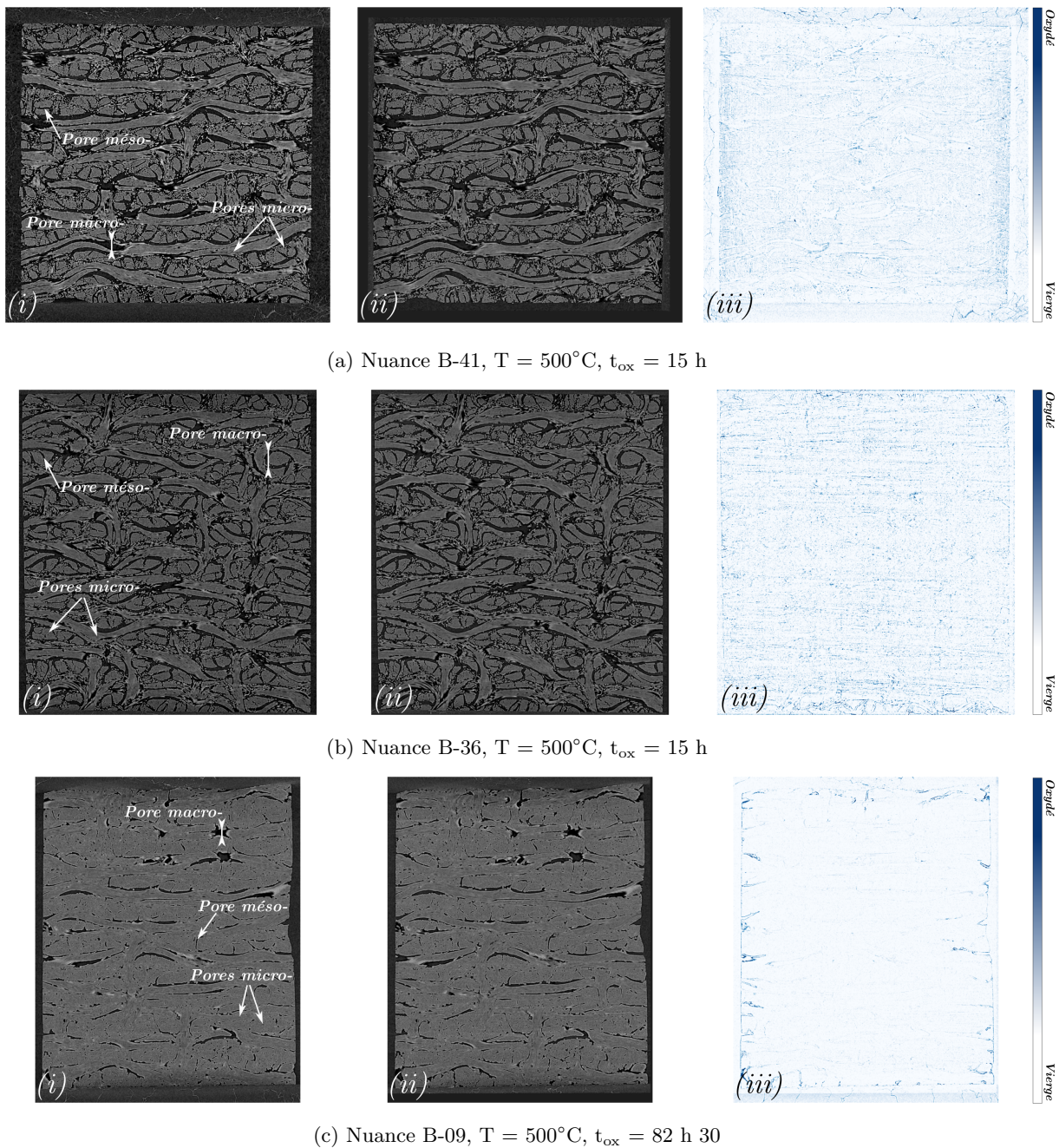
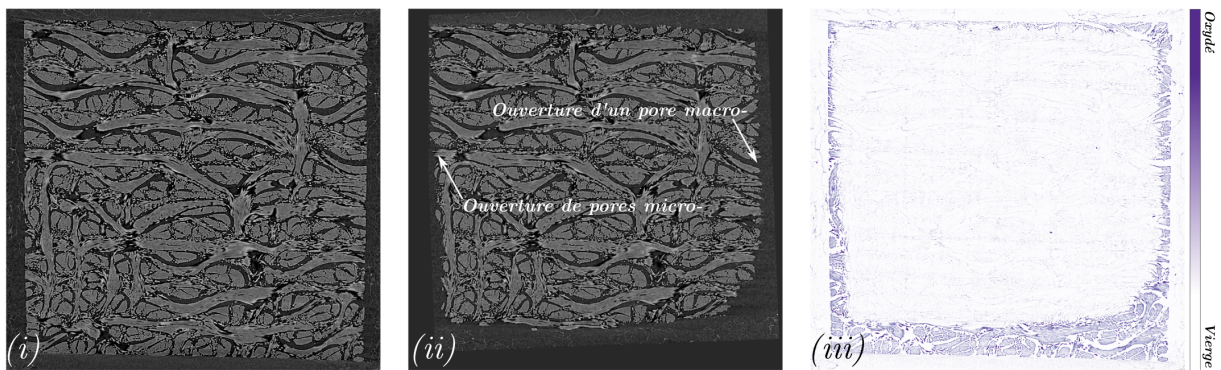
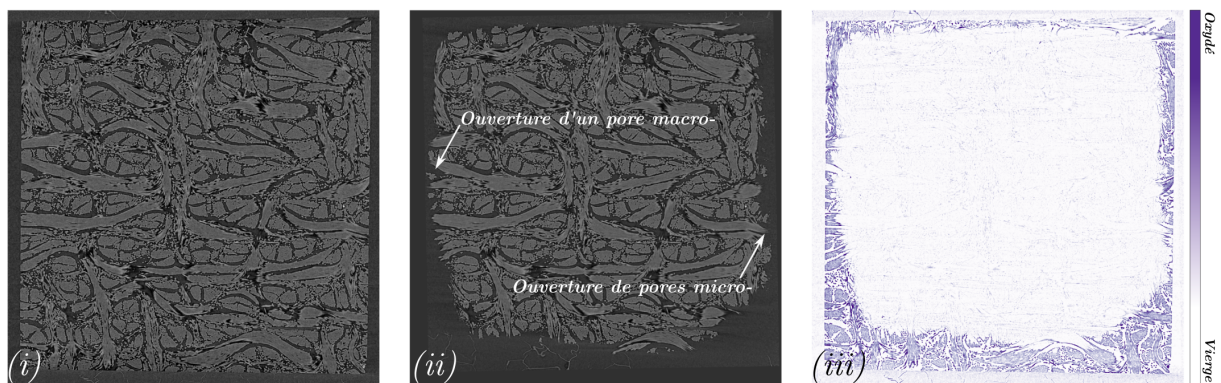


FIGURE 3.42 – Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture B après oxydation à 500°C sous air sec. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

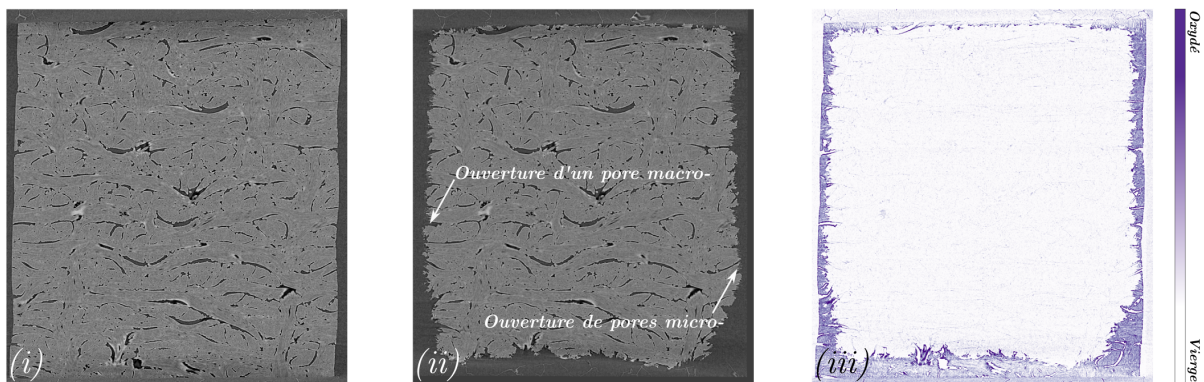
La localisation des résidus de la nuance B-41, après oxydation à 500°C pendant 15 h, atteste d'une oxydation dans le volume du matériau, associée à l'oxydation de la matrice autour des fils (Fig. 3.42a). Cependant, une concentration plus importante de résidus est observable en périphérie de l'échantillon, sur une profondeur d'environ 500 μm . Deux hypothèses sont émises ici pour tenter d'expliquer ce phénomène : un artefact lié à l'acquisition de l'image $\mu\text{-CT}$ et à son post-traitement ; un début de limitation par le transport de masse en volume, dont la complexité de l'architecture serait la cause par réduction des capacités de diffusion.



(a) Nuance B-41, $T = 1000^\circ\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 30 \text{ min}$



(b) Nuance B-36, $T = 1000^\circ\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 30 \text{ min}$



(c) Nuance B-09, $T = 1000^\circ\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 30 \text{ min}$

FIGURE 3.43 – Tranches à cœur d'images $\mu\text{-CT}$ des nuances de la texture B après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

Dans le cas de la nuance B-36, il semble qu'il y ait un déplacement des résidus du volume vers la surface : les résidus en volume sont assez éparpillés et peu définis, ce qui traduirait une limitation du transport de masse et une concentration en espèces oxydantes plus importante en surface. Les résidus de la nuance B-09 sont exclusivement localisés en surface et sont très intenses, tels qu'observés pour la nuance A-12.

En revanche, contrairement à la texture A, \dot{r}_{exp} ne peut être ici associée à la vitesse de récession du diamètre des fils dans le volume du fait des limitations des gaz dans le volume. Les évolutions topologiques permettront de finaliser les interprétations.

Les images μ -CT de la Fig. 3.43 présentent une localisation des résidus à 1000°C en extrême surface. Un régime limité par le transport de masse en volume et en surface doit en être la cause. Cependant, les morphologies d'extrémités de fils semblent différer par rapport à celles des nuances de la texture A. Ce point est abordé en détail dans la section suivante.

3.3.2.2 Analyse de la morphologie de surface

La Fig. 3.44 présente des micrographies de surface des nuances de la texture B acquises par MEB selon la méthode décrite en Section 2.1.2.1, à l'état vierge et après oxydation à 500°C et à 1000°C sous air sec. Les états oxydés à 500°C présentent les mêmes caractéristiques que les nuances de la texture A : les fibres semblent avoir été peu attaquées, avec de faibles traces d'oxydation, tandis que la matrice présente des marques appuyées (*i.e.* *pits*) sur sa surface longitudinale dans les pores micro- et méso-. De plus, le recul marqué de sa surface transversale, dans le cas de la nuance B-09, atteste d'une forte limitation du transport de masse dans le volume pour les fortes densités.

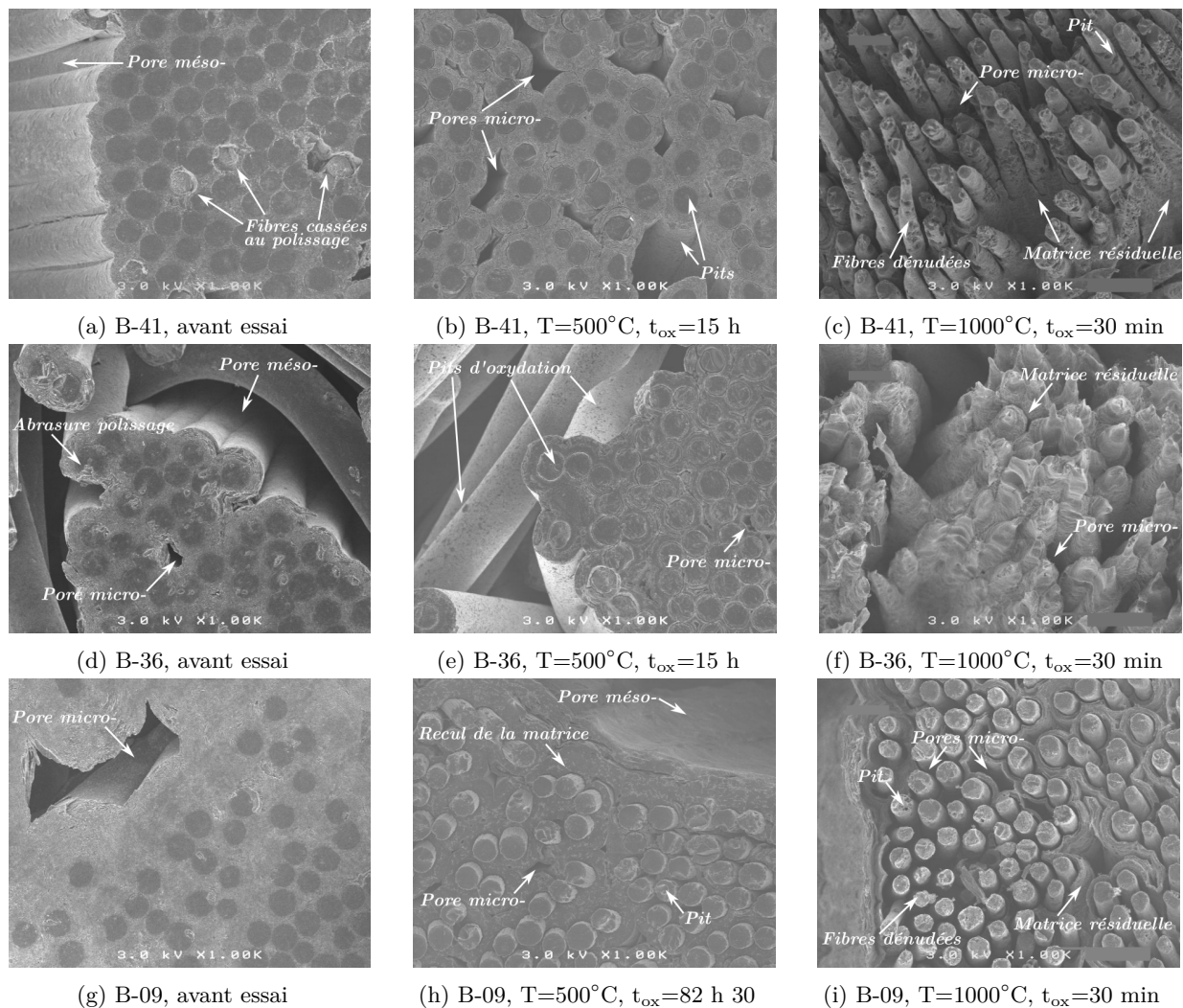


FIGURE 3.44 – Micrographies MEB de la surface des nuances de la texture B après oxydation sous air sec (a,d,g) à l'état vierge; (b,e,h) après oxydation à 500°C; (c,f,i) après oxydation à 1000°C.

Après oxydation à 1000°C, les quantités oxydées sont plus importantes qu'à 500°C avec des fibres dénudées de leur matrice. L'aspect est différent de celui des nuances de la texture A : de la matrice est encore présente en surface, même pour la nuance de faible fraction de matrice; les fibres semblent moins dénudées,

ont conservé leur forme initiale et ne présentent pas de morphologie en aiguille. Également, dans le cas de la nuance B-09, la matrice semble avoir été attaquée par l'oxydation principalement autour des fibres, comme si la première couche de matrice (interface fibre/matrice) était plus réactive face à l'oxydation que la couche externe. Ceci peut provenir de la re-densification qu'a subi le matériau pour atteindre la densité souhaitée (Section 2.3.2), puisque les caractérisations Raman de la Section 2.3.2.4 ont montré que la matrice produite par re-densification tendait à présenter moins de défauts intra-plans que la matrice de sous-couche. Les différentes caractéristiques morphologiques relevées indiquent, qu'ici encore, les fibres sont plus résistantes à l'oxydation que la matrice. Ceci étant conforme aux caractérisations par spectroscopie Raman. Toutefois, ces caractéristiques sont aussi le signe que la réaction d'oxydation est davantage maintenue en surface dans ce régime RLD d'oxydation et que les rugosités de surface sont bien moins marquées, en comparaison à la configuration affichée par les nuances de la texture A. Enfin, aucune fibre cassée n'a été observée à la surface de ces échantillons.

3.3.2.3 Profondeurs affectées à 1000°C

Afin de confirmer ces observations, les micrographies de la Fig. 3.45 permettent de visualiser des coupes de fils à iso-échelle (et localisation similaire) issues des μ -CT de la Fig. 3.43.

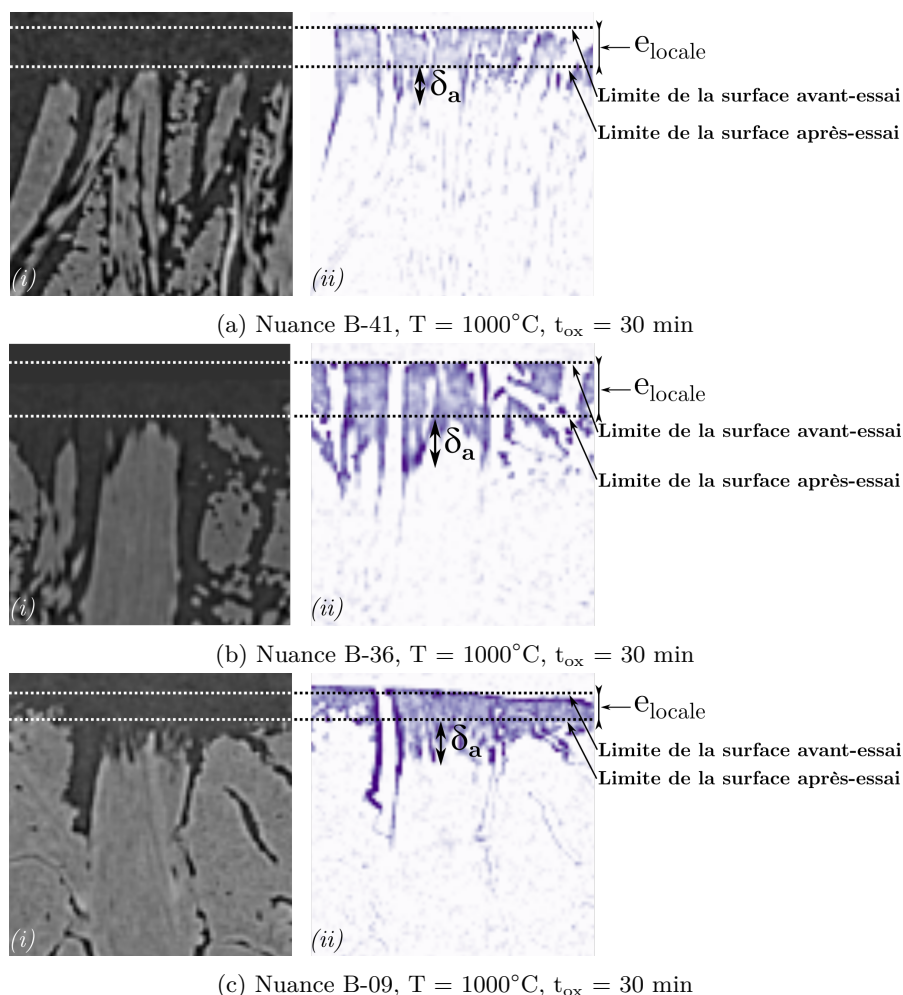


FIGURE 3.45 – Focus sur l'extrémité d'un fil à partir des images μ -CT des nuances de la texture B après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [(i) après essai. (ii) résidus.]

Ici encore, les extrémités de fils semblent présenter peu de rugosités avec des formes arrondies. Cependant, la dénudation des fibres observée sur les micrographies MEB de la nuance B-41 pourrait ne pas être observable sur les tranches de μ -CT à cause d'un espacement trop faible de ces dernières par rapport à la résolution de l'image. Par contre, la dénudation des fibres de la nuance B-09 est, quant à elle, discernable sur les micrographies μ -CT. Au bilan, les fils des nuances de la texture B sont moins affectés en profondeur que ceux de la texture A, et présentent si peu de rugosités que seule la profondeur affectée

totale du matériau peut être estimée.

Les profondeurs affectées δ_a des trois nuances ont été mesurées à partir des images de μ -CT et reportées sur la Fig. 3.46. Les incertitudes exposées sont de type A à 95%. Les profondeurs affectées sont globalement 2,5 à 3 fois plus faibles que celles des nuances de la texture A. La plus faible valeur de δ_a est mesurée pour la nuance B-41, ce qui s'avère quelque peu surprenant. Cette faible valeur est attribuée à un manque de résolution de l'image μ -CT pour discerner les fibres qui seraient une nouvelle fois trop proches les unes des autres, comme le montre la micrographie MEB de la Fig. 3.44b. En prenant en compte les marges d'incertitudes, l'ensemble des valeurs de profondeurs affectées des nuances de la texture B semblent séjourner autour d'une centaine de micromètres. Les valeurs des profondeurs affectées globales, et par conséquent celles des longueurs d'affectation des fibres, sont plus faibles que celles mesurées pour la texture A, suggérant une moindre fragilisation de la surface exposée des nuances de la texture B. Ceci est confirmé par l'absence de fibres cassées en surface après essai et manipulation des échantillons. Enfin, la diminution de l'affectation par l'oxydation observée dans la profondeur du matériau est attribuée à l'augmentation de la sinuosité de l'architecture qui impacterait le transport de masse dans le volume poreux du matériau.

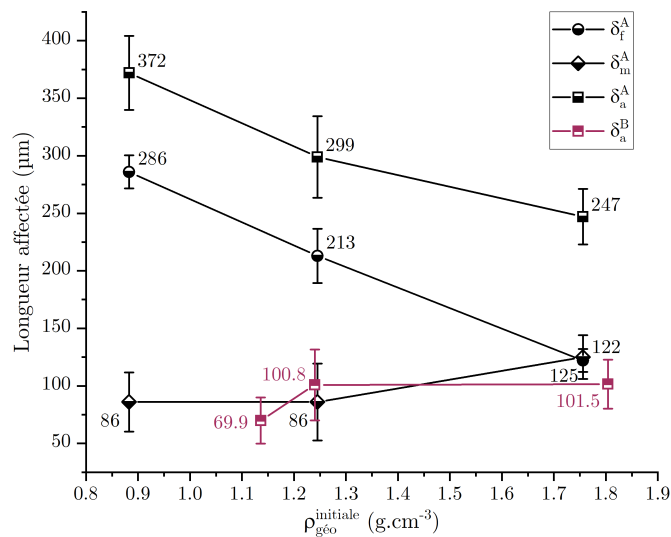


FIGURE 3.46 – Évolution des profondeurs et longueurs affectées par l'oxydation à 1000°C sous atmosphère air sec pour la fibre, la matrice et le matériau total en fonction de la masse volumique initiale des textures A et B.

La Fig. 3.47, quant à elle, met en parallèle le recul de l'extrémité d'un fil à iso-hauteur d'échantillon entre les nuances B-36 et A-37 d'une part, et B-09 et A-12 d'autre part.

Qualitativement, e_{locale} semble plus importante pour les nuances de la texture B que pour celles de la texture A. Ceci est logique puisque les nuances de la texture A présentent de fortes rugosités en surface engendrées par la perte de matrice autour des fibres, tandis que les extrémités de fil de la texture B sont peu ou pas rugueuses. En d'autres termes, pour des valeurs de \dot{r}_{exp} proches, correspondant à la vitesse de recul moyenne de la surface exposée à l'oxydation comprenant l'ensemble des rugosités, et des flux de pertes de masse $j_{\text{géo}}^{\text{exp}}$ similaires, la vitesse associée au recul local de l'extrême surface d'un matériau peu rugueux se doit d'être plus importante qu'un matériau avec de fortes rugosités. Ces observations peuvent devenir la source d'un questionnement lié à l'optimisation de la résistance de la surface exposée du matériau : est-il préférable d'avoir une surface très rugueuse qui recule peu localement, mais qui est fragile, ou une surface peu rugueuse, donc peu fragile, mais dont le recul local est important ?

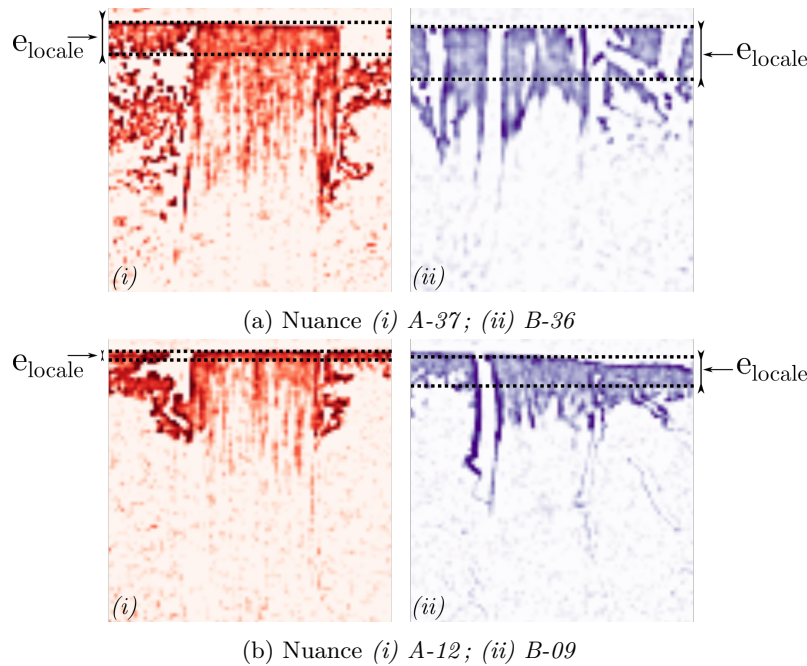


FIGURE 3.47 – Comparaison des épaisseurs de recul de l’extrémité d’un fil à partir des images μ -CT entre les nuances (a) A-37 et B-36, et (b) A-12 et B-09 après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

3.3.2.4 Conclusion partielle

Deux types de C/C poreux, différents par leur architecture, mais similaires par la nature et le taux de leurs composants individuels, ont été caractérisés. Ils se sont avérés présenter des cinétiques et des morphologies différentes après oxydation en RLD. D’une part, la texture A présente des profondeurs affectées par l’oxydation importantes, avec un fragilisation certaine de la surface composite exposée, mais un recul local faible. D’autre part, la texture B dont la cinétique d’oxydation de la nuance de haute masse volumique est plus faible de 5%, affiche de faibles profondeurs affectées par l’oxydation avec très peu de fragilisation de la surface composite en surface, mais un recul local de la surface plus avancé. Un questionnement s’ouvre vis-à-vis de la morphologie à préférer selon l’application visée.

La réduction des capacités du transport de masse dans ce régime RLD, pour toutes les densités, semble être le paramètre responsable de ces différences de comportement. Ainsi, une limitation avancée de la diffusion dans la texture B a pu être prouvée à basse température également, là où les nuances de basses fractions massiques de la texture A n’affichent pas de limitation.

3.3.3 Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales

Les caractérisations topologiques effectuées sur la texture A sont également menées sur la texture B, avec les mêmes méthodes (expérimentales et numériques).

3.3.3.1 Porosité effective ouverte

Les Figs. 3.48a et 3.48b permettent de comparer les évolutions du taux de porosité effective ouverte de la texture B avec celle de la texture A, évalué par pycnométrie hélium après essais d’oxydation à 500°C et à 1000°C. De manière similaire à la méthode employée pour la texture A, les dimensions des échantillons après essai à 1000°C sont évaluées à l’aide des images μ -CT.

À 500°C, les différentes nuances de la texture B évoluent très similairement à celle de la texture A, avec une augmentation de la variation relative en fonction de la masse volumique. Le régime réactionnel ayant été évalué comme légèrement limité par le transport de masse en volume pour les nuances B-41 et B-36, et fortement pour la nuance B-09, cette augmentation atteste de l’ouverture de porosités entre la surface et le volume des échantillons.

De la même manière, le comportement du taux de porosité à 1000°C de la texture B est proche de celui de la texture A, aussi bien en termes de valeurs absolues que de variations relatives. Cependant, ces caractérisations effectives ne permettent pas de différencier les types de pores affectés. Des mesures par

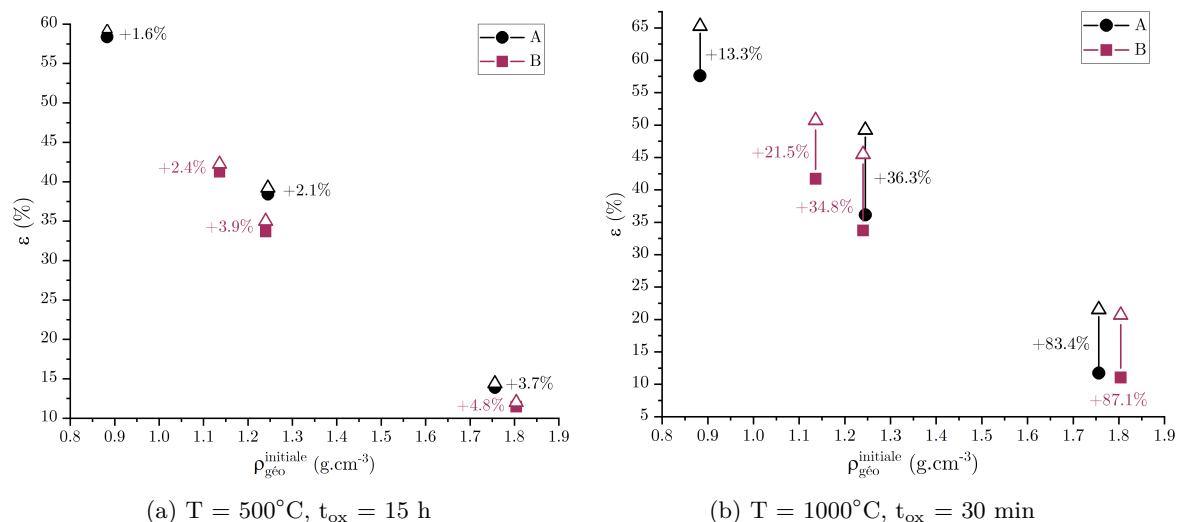


FIGURE 3.48 – Porosité globale par pycnométrie hélium des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. △ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

porosimétrie par intrusion de mercure ont été réalisées dans la suite pour identifier les tailles de pore impliquées et leurs évolutions.

3.3.3.2 Distribution des diamètres de pore par porosimétrie mercure

La distribution des diamètres de pore des nuances de la texture B après oxydation à 500°C et à 1000°C a été caractérisée par porosimétrie par intrusion de mercure, selon la méthode détaillée en Section 2.1.3.2.

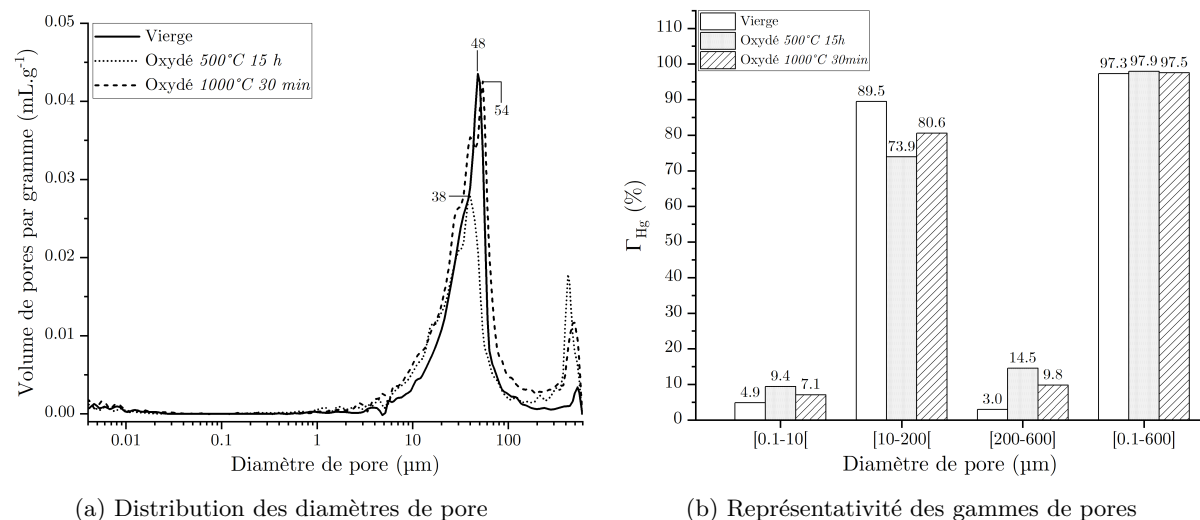


FIGURE 3.49 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale de la nuance B-41 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

Malgré l'absence de caractérisation de la nuance B-09 après oxydation à 500°C , pour les mêmes raisons que celles détaillées pour la nuance A-12, les Figs. 3.49, 3.50 et 3.51 permettent de donner des conclusions similaires à celles des nuances A-55 et A-37. Une décroissance du volume occupé par les pores méso- est constatée, ainsi qu'une augmentation du volume des pores micro- (Fig. 3.51a). À l'instar de la texture A, la variation relative de volume poreux la plus importante de la nuance B-36 est accusée par les pores micro- (Fig. 3.51b). Le diamètre associé au pic principal d_{Hg}^{pic} a ainsi diminué (Fig. 3.50a), et la représentativité des pores micro- dans le volume poreux total a augmenté (Fig. 3.50b). La nuance B-41 présente,

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

quant à elle, un autre comportement, avec une variation plus importante du volume de ses pores macro- par rapport aux pores micro- (Fig. 3.51b) et une augmentation de la représentativité de ces deux gammes de pores dans le volume poreux total (Fig. 3.49b). Ces observations sont en faveur d'une oxydation en volume engendrant la disparition de la matrice inter- et intra-fils. Une diminution de d_{Hg}^{pic} est toutefois constatée (Fig. 3.49a).

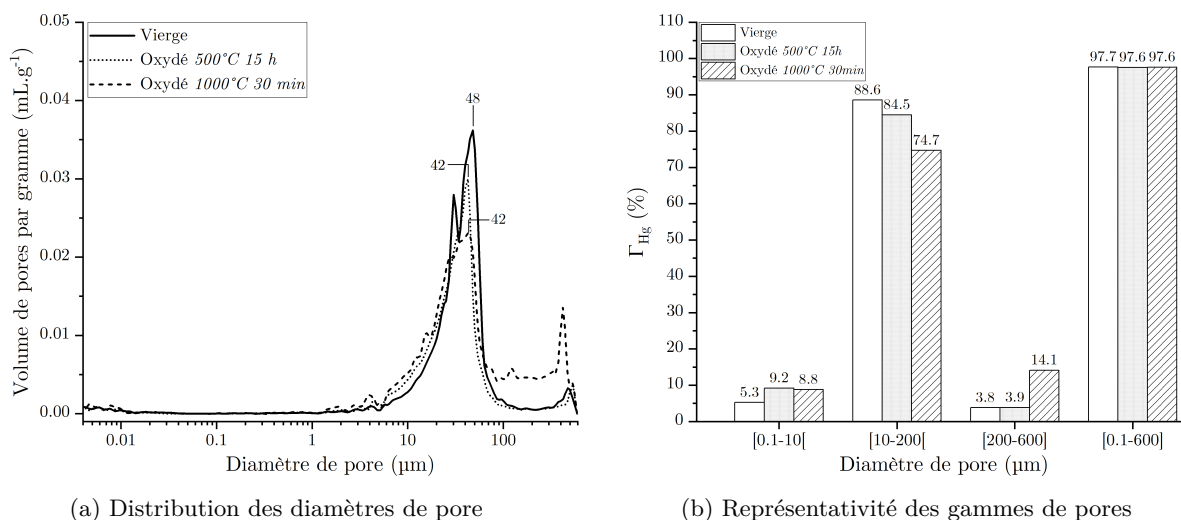


FIGURE 3.50 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale de la nuance B-36 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

Une singularité dans l'évolution des pores macro- est constatée pour la nuance B-41. Le volume après oxydation et sa représentativité dans le volume global tend à augmenter après oxydation. Toutefois, le volume associé aux différentes gammes de pores reste décroissant avec la masse volumique après oxydation.

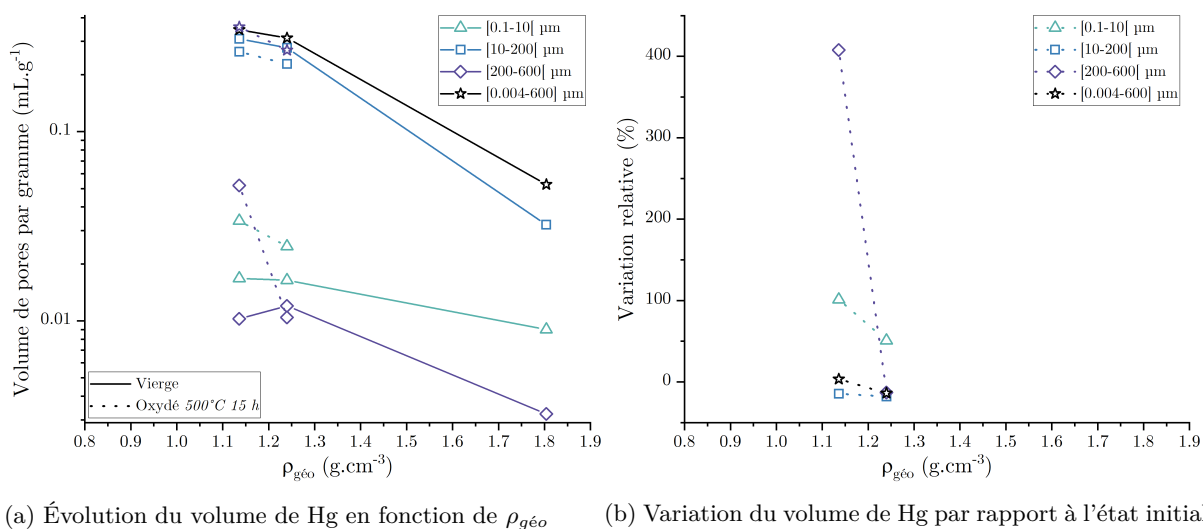


FIGURE 3.51 – Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure des nuances de la texture B (a) avant et après oxydation à 500°C pendant 15 h sous air sec, (b) variation relative par rapport à l'état initial.

De la même manière, les évolutions topologiques des nuances de la texture B par porosimétrie par intrusion de mercure après oxydation à 1000°C semblent très similaires à celles de la texture A. Les Figs. 3.49a, 3.50a et 3.52a dénotent un décalage du diamètre du pic principal vers de plus faibles valeurs, suggérant une augmentation du volume poreux occupé par les pores micro-, suite à l'oxydation de la matrice autour des fibres. Ceci est confirmé par la Fig. 3.53a qui montre une augmentation du volume de mercure dans les

pores micro- pour toutes les densités, et par les Figs. 3.49b, 3.50b et 3.52b qui indiquent une augmentation de la représentativité du volume de ces pores.

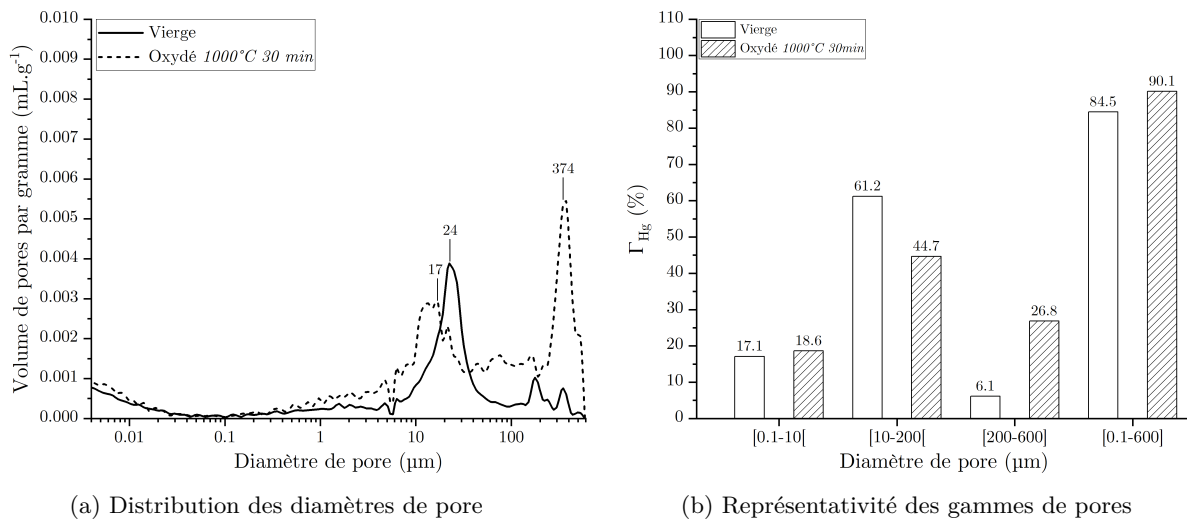
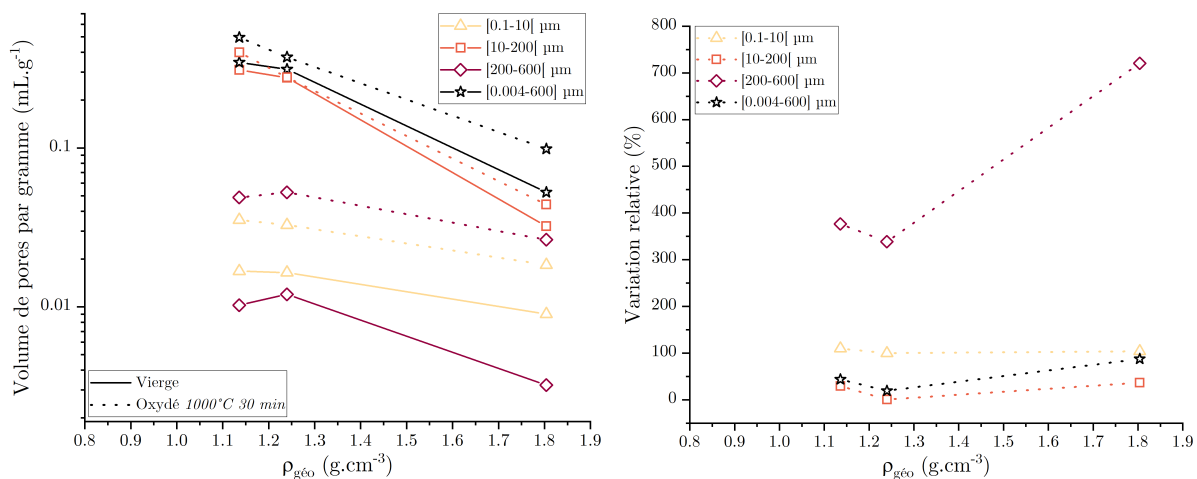


FIGURE 3.52 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale de la nuance B-09 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C pendant 82 h 30 et à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

Cette représentativité étant inférieure à celle déterminée pour les nuances de la texture A, elle peut être un indicateur des différences de profondeurs affectées observées en Section 3.3.2.3. D'un autre côté, les Figs. 3.53a et 3.53b soulignent la nette et forte augmentation du volume occupé par les pores macro- après oxydation, en particulier pour la nuance B-09 de haute densité. En effet, la Fig. 3.52a montre le développement d'un second pic principal à 374 μm , correspondant à une augmentation significative de la quantité de pores macro- autour de ce diamètre.



(a) Évolution du volume de Hg en fonction de la masse volumique (b) Variation du volume de Hg par rapport à l'état initial

FIGURE 3.53 – Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure des nuances de la texture B (a) avant et après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec, (b) variation relative par rapport à l'état initial.

L'inversion de représentativité entre le volume des pores micro- et macro-, observée dans le cas de la nuance A-12, n'est pas constatée ici. Ceci tend à indiquer que la principale ouverture de porosité, due à l'oxydation à 1000°C de la nuance B-09, se fait par le recul des fils transversaux et longitudinaux, comme observé sur les images μ -CT de la Fig. 3.43, ce qui attesterait une nouvelle fois de la forte limitation par le transport de masse. La plus forte représentativité des pores macro- par rapport aux pores micro-

appuie les caractérisations morphologiques quant à la faible dénudation des fibres en montrant que la propagation de l'oxydation dans les pores micro- est limitée. En effet, la Fig. 3.52b montre qu'après oxydation, les pores macro- occupent environ 27% du volume poreux, contre 6% à l'état initial. Dans le cas des nuances B-36 et A-12 (dans les mêmes états d'oxydation), le volume des pores macro- représente seulement 14% et 18% respectivement du volume poreux évalué.

En conclusion, la caractérisation de la topologie des nuances de la texture B après oxydation permet dans un premier temps de montrer l'affectation et l'élargissement des pores micro- et macro- dans un régime limité par la réaction. Ce comportement est similaire à celui des nuances de la texture A, dans un même régime d'oxydation. Toutefois, aucune indication sur une possible limitation dans le volume pour les nuances B-41 et B-36 n'a été constatée par cette technique de caractérisation. Par ailleurs, à 1000°C, l'augmentation du volume poreux de toutes les gammes de pores après l'oxydation a été mise en avant, à l'instar de la texture A. En revanche, une nette affectation des pores macro- et une plus faible augmentation de la quantité de pores micro- ont été mises en avant, pour toutes les masses volumiques de la texture B, attestant de la plus faible dénudation des fibres et du maintien de la réaction en extrême surface dans cette nuance de C/C.

3.3.3.3 Surfaces volumique et spécifique par physisorption (BET)

Les surfaces volumique et spécifique nano-géométrique développées par les nuances de la texture B après oxydation ont été évaluées par physisorption BET, par la méthode décrite en Section 2.1.3.3. Après oxydation à 500°C pendant 15 h, le développement des surfaces nano-géométriques des nuances B-41 et B-36 semble bien moins important que celui des nuances A-55 et A-36 avec des variations relatives en-dessous de 60%. Une fois encore, ces caractéristiques attestent d'une faible affectation dans le volume des matériaux. Dans le cas de la nuance B-09, ses valeurs de surface σ_{TSA} et S_{SSA} après oxydation sont supérieures à celles de la nuance A-12, avec une variation relative doublée.

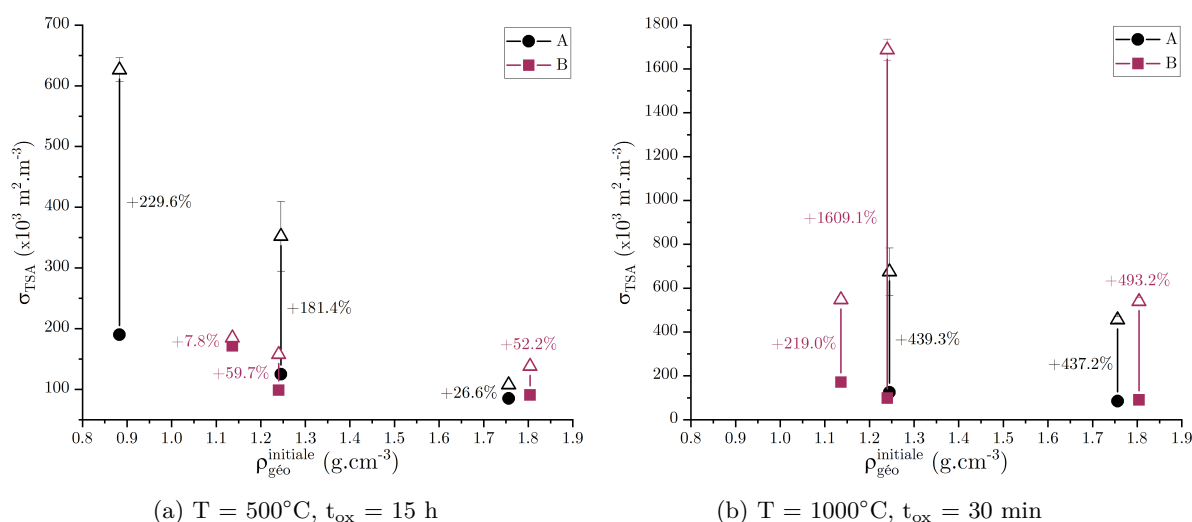


FIGURE 3.54 – Surface volumique par BET Kr des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

À 1000°C, les évolutions des surfaces nano-géométriques de la texture B sont semblables à celles de la texture A, à l'exception de la nuance B-36 qui présente une très forte augmentation par rapport à la nuance A-37, quasiment d'un facteur 4. Comme il est peu probable que cette différence provienne du développement des rugosités à l'échelle micrométrique, deux hypothèses sont réalisées. Comme une seule et unique mesure est réalisée par cette technique de caractérisation, il peut s'agir d'une erreur de mesure. La seconde hypothèse serait que la quantité de défauts pyrolytiques intra-plans au cours de l'oxydation a excessivement augmenté à cause d'impuretés et/ou du phénomène de re-densification initial. Cependant, cette dernière hypothèse semble peu probable puisque la cinétique d'oxydation associée à cet essai n'est pas excessive, et que les analyses Raman de la Section 2.3.2.4 ont montré qu'après re-densification, la matrice semble présenter légèrement moins de défauts que la matrice de sous-couche.

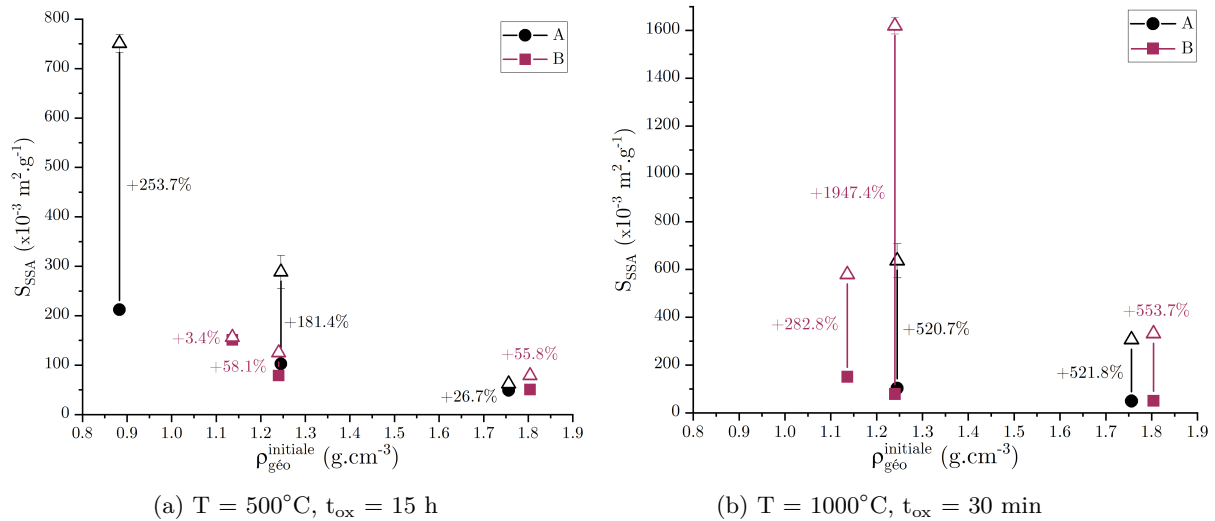


FIGURE 3.55 – Surface spécifique par BET Kr des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [\bullet : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

3.3.4 Caractérisations topologiques par méthode numérique

3.3.4.1 Surfaces développées micro-géométriques

- Surface ouverte $\sigma_{DMC}^{\text{ouv.}}$

Les Figs. 3.56a et 3.56b permettent d'évaluer les différences d'évolution de la surface ouverte entre les deux textures considérées. À 500°C , la diminution de la surface ouverte pour la nuance B-41 souligne que l'oxydation affecte encore légèrement le volume du matériau. Cependant, la surface ouverte augmente très légèrement pour B-36 et B-09 (comportement également constaté dans le cas de la nuance A-12). Ceci indique une nouvelle fois une affectation en surface du matériau.

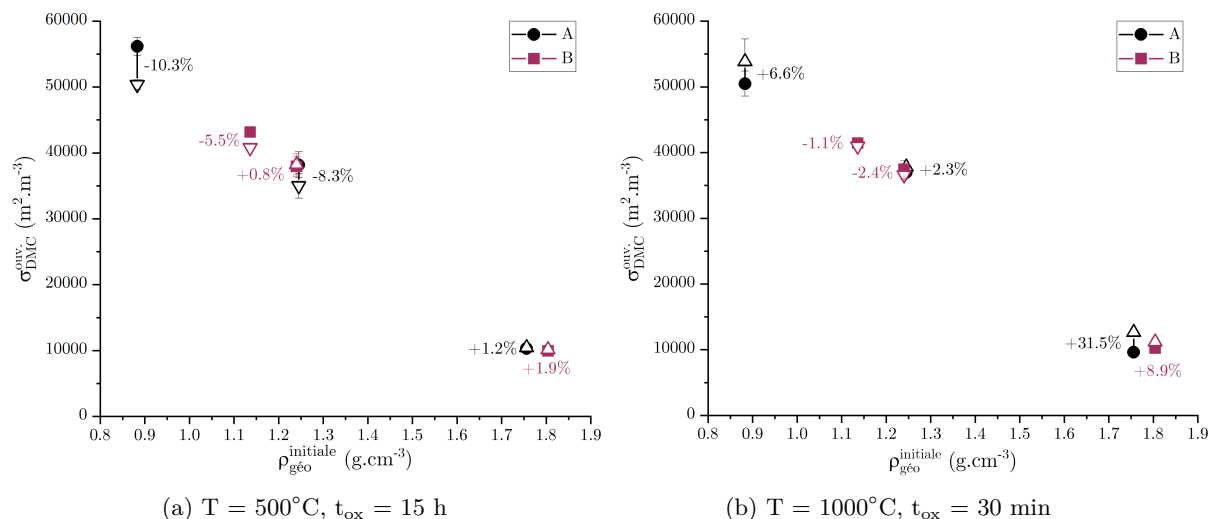


FIGURE 3.56 – Surface développée ouverte par DMC des nuances des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [\bullet : avant essai. Δ ou ∇ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

À 1000°C, les tendances observées pour les nuances B-41 et B-36 sont opposées à celles des nuances de la texture A. Les micrographies MEB et μ -CT de ces deux nuances ont montré une faible dénudation des fibres en extrémités de fil et l'adoption d'une forme arrondie de ce dernier. Ce comportement implique une diminution du diamètre et de la hauteur d'un fil conduisant à la réduction de la surface ouverte. De plus, dans le cas de la nuance B-41, un manque de résolution à certains endroits a été mis en avant, pouvant compromettre la mesure des surfaces micro-géométriques par le code *DMC*. Concernant la nuance B-09, pour laquelle des fibres dénudées en surface peuvent être observées, avec une profondeur d'affectation plus faible que pour la nuance A-12, une augmentation de la surface ouverte micro-géométrique a été constatée, avec une variation relative trois fois moins importante, correspondant à la plus faible dénudation des fibres.

- **Surface fermée** $\sigma_{DMC}^{fer.}$

Une décroissance de la surface fermée est observée à 500°C en Fig. 3.57, dont la variation relative diffère d'une densité initiale à l'autre. La nuance B-41 présente une diminution de sa surface fermée de moitié, ce qui se rapproche du comportement observé pour des masses volumiques proches de la texture A. La valeur positive de $\Delta\sigma_{DMC}^{fer.}/\Delta\sigma_{DMC}^{ouv.}$ de la nuance B-41, présentée par la Fig. 3.58, indique que la part de surface initialement fermée et ayant été ouverte par l'oxydation n'a pas compensé la perte de surface ouverte en volume. D'autre part, les nuances B-36 et B-09 présentent une faible décroissance associée à l'ouverture de quelques porosités de surface. La Fig. 3.58 indique que la proportion de surface initialement fermée et ayant été perdue par l'oxydation représente 40% de l'augmentation de la surface ouverte de la nuance B-36 et près de 100% pour la nuance B-09. Ainsi, pour ces deux nuances, l'ouverture par oxydation de la surface initialement fermée, probablement en surface, pourrait contribuer à l'augmentation de la surface ouverte développée en périphérie du matériau.

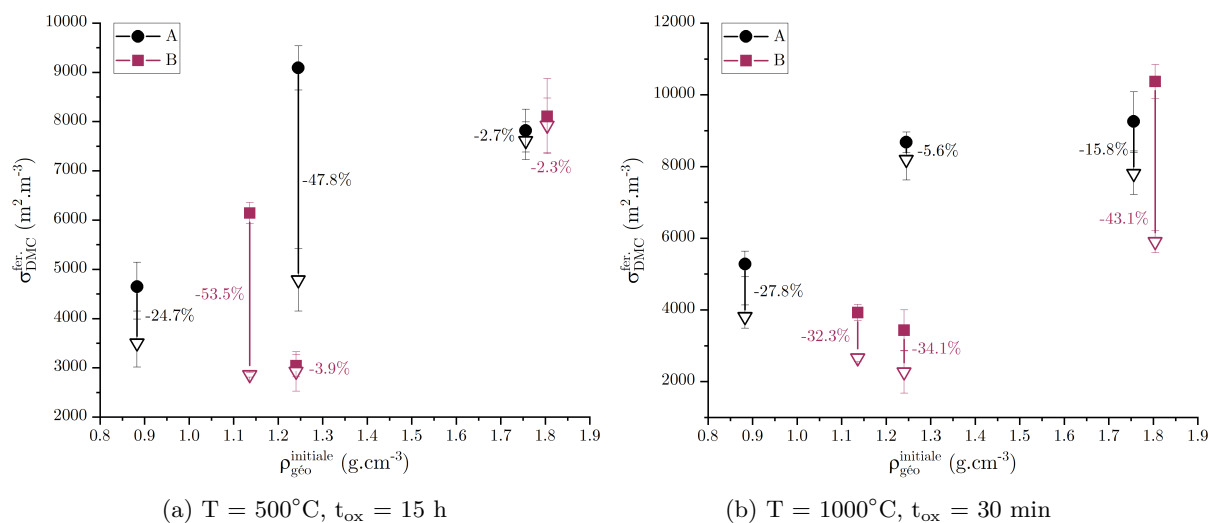


FIGURE 3.57 – Surface développée fermée par *DMC* des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [\bullet : avant essai. ∇ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]

À 1000°C, les nuances de la texture B voient leur surface fermée décroître avec l'oxydation, néanmoins la variation relative absolue est croissante avec la densité. Ces variations relatives sont 3 à 6 fois plus importantes pour les nuances B-09 et B-36 que pour celles de la texture A. Ce comportement peut trouver une explication dans le recul plus important de la surface extrême de matériau, associé au recul du fil lui-même, éliminant une part importante de la surface fermée dans le fil, en comparaison avec la dénudation des fibres de la texture A. D'autre part, l'ouverture de la surface fermée pour les nuances B-41 et B-36 n'est pas forcément reconvertie en surface ouverte puisqu'une décroissance de celle-ci après oxydation a été constatée. La Fig. 3.58 appuie cet argument, en montrant que la différence de surface fermée entre les états finaux et initiaux, par rapport à la différence de surface ouverte entre ces deux états, est positive.

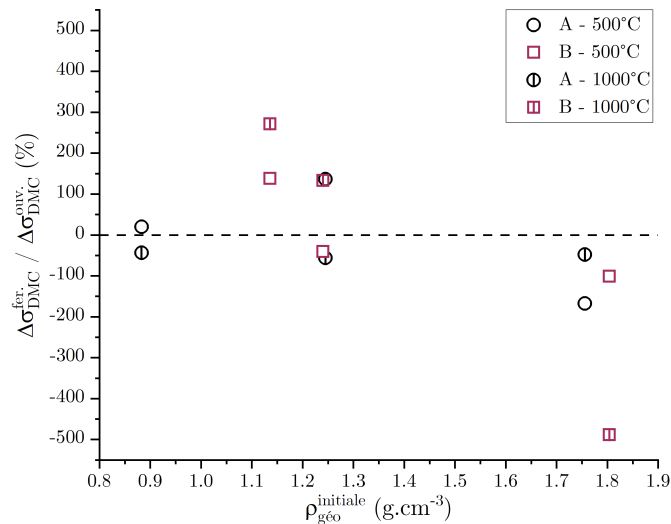


FIGURE 3.58 – Contribution de la variation de la surface fermée dans la variation de la surface ouverte entre les états finaux et initiaux des textures A et B après oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

Le comportement de la nuance B-09 est cependant très différent, puisque $\Delta\sigma_{DMC}^{fer.}/\Delta\sigma_{DMC}^{ouv.}$ est négatif à moins de -100%. Cette valeur négative permet d'affirmer qu'une partie de la surface initialement fermée a été ouverte par l'oxydation et a été reconvertie en surface développée ouverte après essai. Respectivement, une grande part de cette surface fermée affectée par l'oxydation a été perdue. Ce comportement est similaire à celui de la texture A et est attribué à la dénudation des fibres en extrémités de fils.

- **Surface totale** $\sigma_{DMC}^{tot.}$

Au bilan, la surface totale développée par la nuance B-41 décroît avec l'oxydation pour une température de 500°C, tandis que celle des nuances B-36 et B-09 reste quasiment inchangée (Fig. 3.59a).

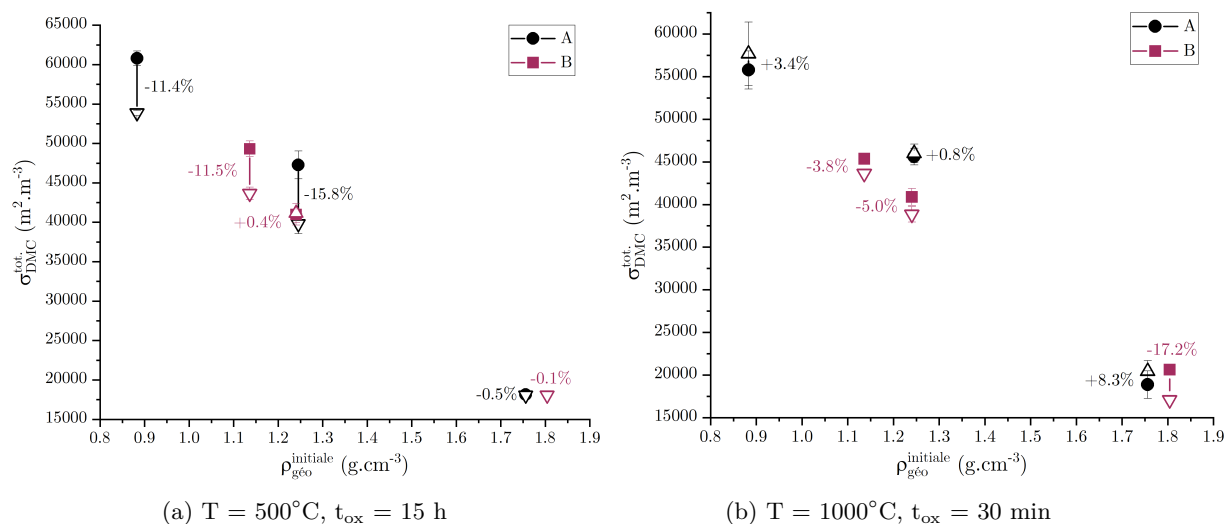


FIGURE 3.59 – Surface développée totale par DMC des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. ∇ ou ▽ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

Une décroissance de la surface totale est également observée à 1000°C pour les nuances de la texture B. Ce comportement est totalement opposé à celui de la texture A qui présente une augmentation de $\sigma_{DMC}^{tot.}$, dont la contribution majoritaire est l'augmentation de la surface ouverte. Dans le cas de la texture B,

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

la diminution de la surface ouverte des nuances B-41 et B-36, non contrebalancée par l'ouverture de la surface fermée, permet d'expliquer cette évolution. Dans le cas de la nuance B-09, la Fig. 3.58 permet d'affirmer que la perte de surface fermée représente 5 fois l'augmentation de la surface ouverte. Une forte diminution de la surface totale en résulte.

À l'issue de ces constatations, il est possible de dire qu'au cours de l'oxydation en régime limité par le transport de masse en surface et en volume, l'évolution de la surface exposée de la texture B, correspondant à la surface ouverte, est moins importante que dans le cas de la texture A. De plus, le potentiel de surface disponible à l'oxydation, lié à la surface développée totale par la matériau, décroît au cours de l'oxydation. Ces éléments peuvent traduire une meilleure résistance à l'oxydation de la texture B par rapport à la texture A à haute température.

3.3.4.2 Surface spécifique par méthode numérique

Les analyses numériques de la topologie ouverte et les caractérisations par pycnométrie hélium permettent d'obtenir l'évolution de la surface spécifique ouverte. En accord avec les observations précédentes, elle diminue à 500°C pour la nuance B-41 et augmente pour les nuances B-36 et B-09. Les différences se rapportent d'une part à un comportement volumique majoritaire, et d'autre part à un comportement surfacique majoritaire.

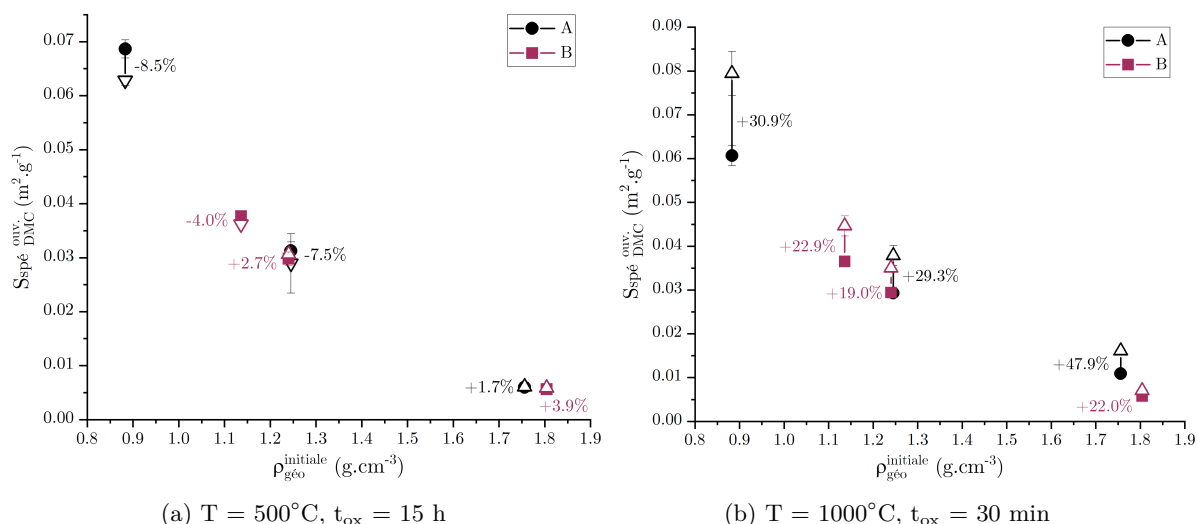


FIGURE 3.60 – Surface spécifique ouverte totale par *DMC* des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. ∇ ou ▽ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

À 1000°C, la surface spécifique de la texture B augmente au cours de l'oxydation, à l'instar de la texture A. La variation relative de la nuance B-36 reste proche de celui de la nuance A-37, mais s'avère être plus de deux fois plus faible pour la nuance B-09 par rapport à la nuance A-12. Ce comportement est une conséquence de l'évolution particulière de la surface ouverte de la texture B, qui est décroissante pour les nuances B-41 et B-36, et plus de trois fois moins importante dans le cas de la nuance B-09 par rapport à la nuance A-12. Ceci traduit une meilleure résistance à l'oxydation de la texture B pour les fortes densités.

3.3.4.3 Diamètre de pore effectif moyen

Les diamètres hydrauliques des nuances de la texture B, après oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min, sont évalués d'après la méthode décrite en Section 2.2.2. Ils sont représentés en Fig. 3.61, en comparaison avec leurs états initiaux et les données de la texture A.

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

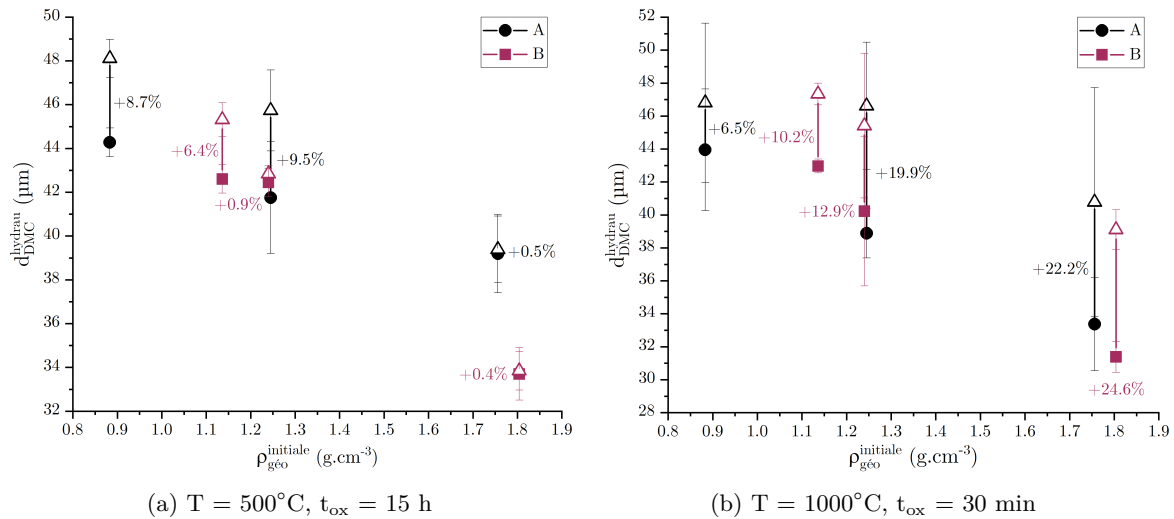


FIGURE 3.61 – Diamètre hydraulique par *DMC* des textures A et B avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]

Le diamètre hydraulique de la nuance B-41 après oxydation à 500°C présente une nette augmentation (Fig. 3.61a), à l'instar des nuances A-55 et A-37 de basses densités de la texture A, du fait de l'oxydation en volume et de la réduction des fils. Ceci a été confirmé précédemment par les résultats de porosimétrie mercure (Fig. 3.51a). L'augmentation de d_{DMC}^{hydrau} de la nuance B-36 est très faible, contrairement au comportement de la nuance A-37, du fait de la faible augmentation du taux de porosité (Fig. 3.48a) et de la variation positive de la surface ouvert micro-géométrique (Fig. 3.56a). Le comportement de la nuance B-09 est, quant à lui, très similaire à celui de la nuance A-12, caractéristique d'une limitation par le transport de masse en volume.

Le comportement de la texture B à 1000°C en termes de diamètre hydraulique est très similaire à celui de la texture A : la forte augmentation de porosité (Fig. 3.48b) pour une très faible variation de surface développée (Fig. 3.56b) suggère le développement de larges pores (*i.e.* pores macro-), en accord avec les caractérisations par intrusion mercure (Fig. 3.53a), et ce, même pour la nuance B-09.

3.3.5 Conclusion

La texture B semble présenter de meilleures performances à l'oxydation que la texture A en régime limité par la réaction à 500°C et en régime limité par le transport de masse à 1000°C, et ce pour toutes les fractions de matrice initiales considérées.

À 500°C en RLR en surface, l'installation d'un régime limité par le transport de masse en volume, dont l'intensité croît avec la densité, semble être associée à une augmentation de la sinuosité de l'architecture. Ceci évite une fragilisation en volume du matériau. De plus, en termes de performances cinétiques à 500°C, les nuances B-41 et B-36 présentent des vitesses de perte de masse et de recul plus faibles que la nuance A-37. Ces différences s'estompent entre les hautes densités des nuances B-09 et A-12.

En RLD, les différences cinétiques sont marquées entre les hautes densités, avec la nuance B-09 qui présente une vitesse de recul moyenne 5% plus faible que celle de la nuance A-12. D'autre part, bien que présentant un recul de surface externe plus important que la texture A, les nuances de la texture B sont moins affectées en profondeur et ne présentent que très peu de dénudation des fibres. En effet la profondeur d'affectation de la nuance B-09 a été montrée environ 2,5 fois plus faible que celle de la nuance A-12. En termes d'exposition des surfaces à l'oxydation, les caractérisations numériques ont montré que la nuance B-09 déploie avant essai, mais surtout au cours de l'oxydation, une surface exposée par gramme de matériau plus faible que la nuance A-12. Les caractérisations expérimentales ont, quant à elles, montré que le développement des surfaces nano-géométriques est équivalent entre ces deux nuances. Dans des conditions réelles d'un col de tuyère, la fragilisation de l'extrême surface du matériau, due à la dénudation des fibres, peut conduire à un recul de surface plus important engendré par des effets mécaniques, que celui qui serait mesuré en oxydation simple. Ainsi, la texture B, en particulier la nuance B-09, semble présenter les meilleures performances à l'oxydation à 1000°C en termes de cinétiques, de morphologie et de topologie.

3.4 Comportement en oxydation de C/C commerciaux

Le comportement en oxydation de deux matériaux composites C/C commerciaux, $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$, est caractérisé en atmosphère air sec à 500°C et à 1000°C en ATG, en comparaison de celui des nuances A-37 et A-12 de la texture A. Les conditions d'essais sont exposées dans la Section 2.1.5.4.

3.4.1 Cinétiques d'oxydation

L'évolution du burn-off des nuances $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$ à 500°C et à 1000°C est représentée par les Figs. 3.62a et 3.62b respectivement.

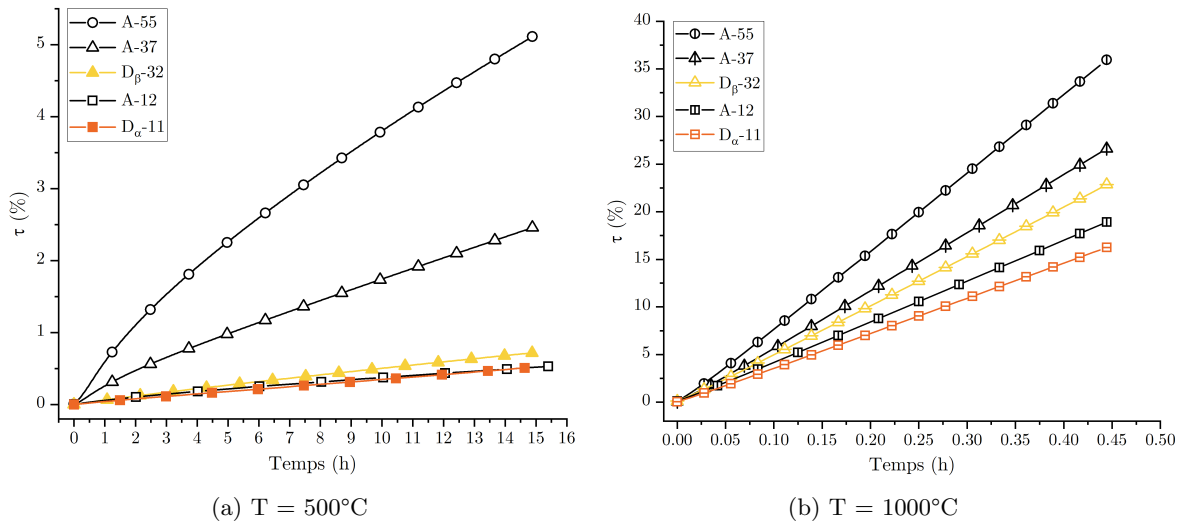


FIGURE 3.62 – Évolution du burn-off sous air sec en fonction du temps des textures A et D à (a) 500°C et (b) 1000°C.

Alors qu'à 500°C, le comportement de $D_{\alpha-11}$ est quasiment confondu à l'état final avec celui de A-12, $D_{\beta-32}$ présente un taux de burn-off très inférieur à celui de A-37. L'évolution de la vitesse de burn-off et celle du flux de perte de masse en fonction de la masse volumique présentées en Fig. 3.63a attestent de ces différences de comportement.

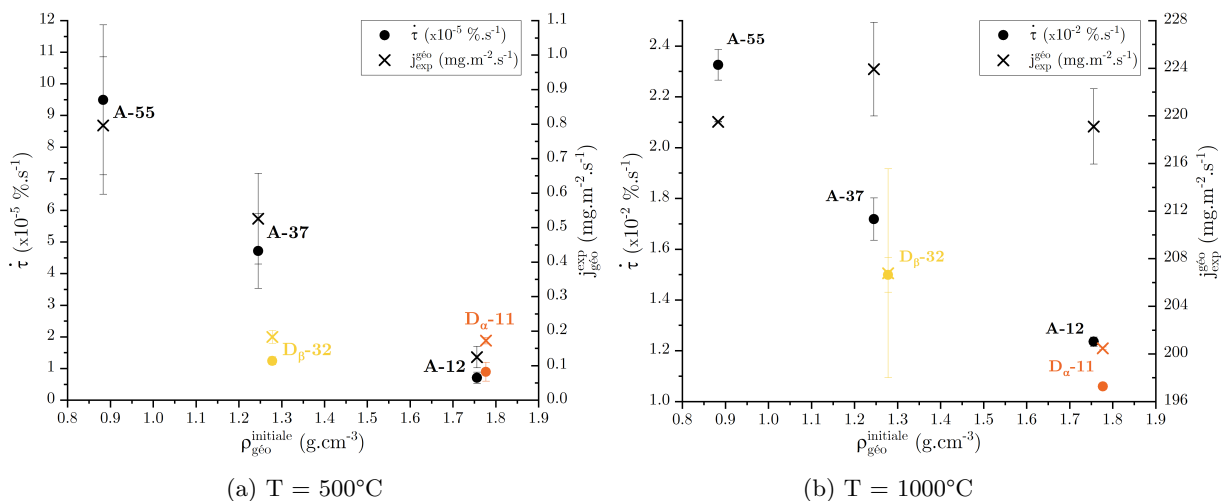


FIGURE 3.63 – Vitesse de burn-off et du flux de perte de masse par unité de surface à (a) 500°C pendant 15 h et (b) 1000°C pendant 30 min sous air sec des textures A et D.

La Fig. 3.64a, propose un comparatif de performances à l'oxydation des textures B et D par rapport à la texture A, en évaluant les variations relatives de la vitesse de burn-off d'une part, et du flux de perte de masse d'autre part. À 500°C, la nuance $D_{\beta-32}$ semble 65 à 74% plus résistante que la nuance A-37, corroborant les observations expérimentales précédentes. La plus faible quantité de défauts dans les phases carbonées de $D_{\beta-32}$ peut expliquer cette moindre sensibilité à l'oxydation.

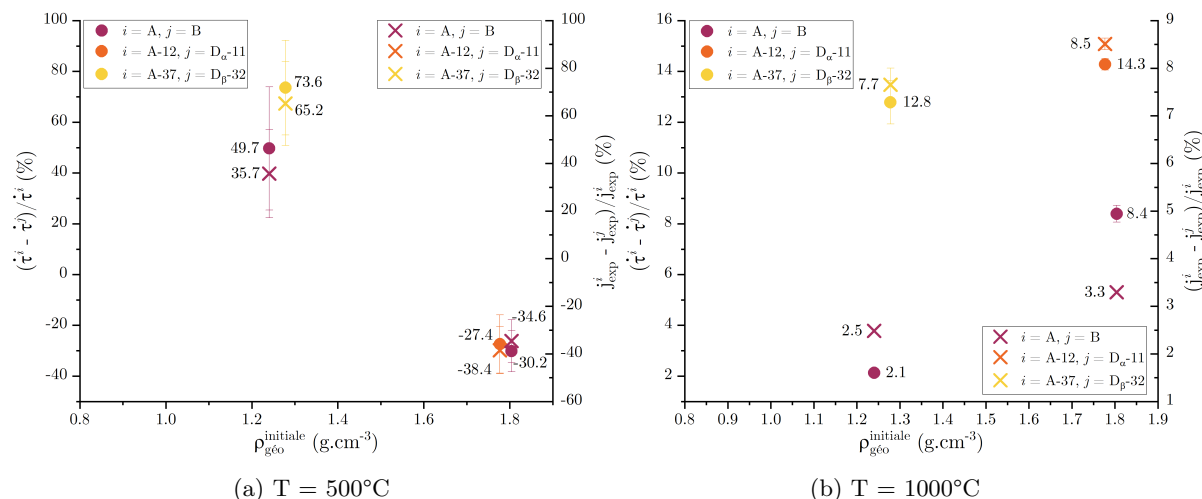


FIGURE 3.64 – Variation relative du taux de burn-off et du flux de perte de masse des textures B et D par rapport à la texture A à (a) 500°C pendant 15 h et (b) 1000°C pendant 30 min sous air sec.

La vitesse expérimentale de recul de $D_{\beta-32}$ et sa variation relative par rapport à la nuance A-37 témoigne également d'une meilleure résistance à l'oxydation à 500°C, d'après les Figs. 3.65a et 3.66a. Dans le cas de $D_{\alpha-11}$, sa vitesse de perte de masse et sa vitesse expérimentale de recul sont, quant à elles, légèrement supérieures à celles de la nuance A-12 à 500°C.

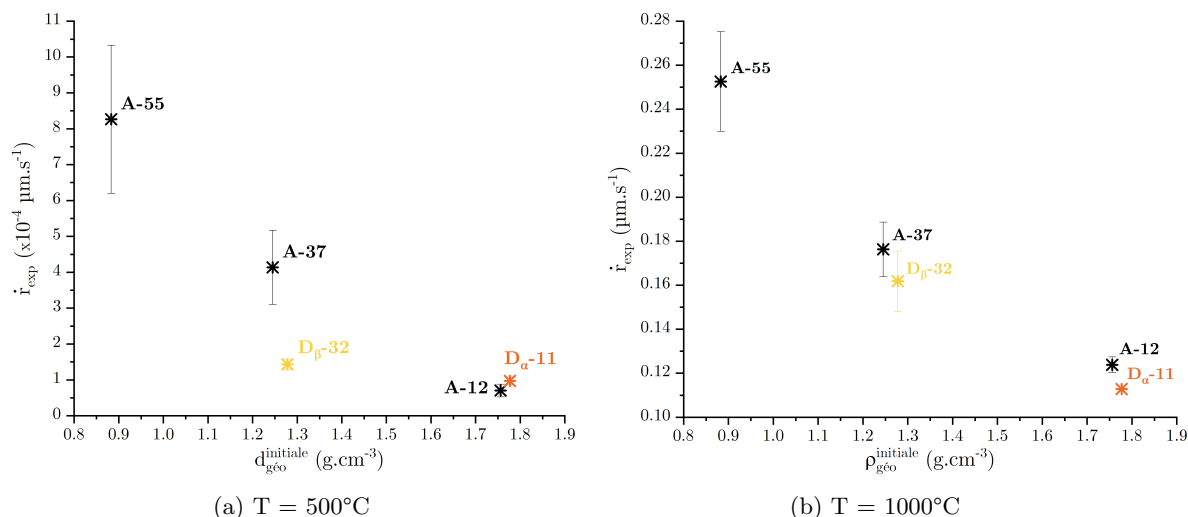


FIGURE 3.65 – Évolution de la vitesse expérimentale de recul en fonction du temps à (a) 500°C pendant 15 h et (b) 1000°C pendant 30 min sous air sec des textures A et D.

La Fig. 3.64a témoigne en effet de valeurs de τ , j_{exp} et \dot{r}_{exp} 30 à 40% supérieures. Un comportement similaire a été montré précédemment pour la texture B : les cinétiques d'oxydation des nuances B-41 et B-36 se sont avérées plus faibles que celle de la nuance A-37, (alors que celle de la nuance B-09 était légèrement supérieure à celle de A-12). La Fig. 3.66a permet d'apprécier les variations relatives de comportement pour l'ensemble de ces nuances : (i) B-09 et $D_{\alpha-11}$ présentent une augmentation de cinétique par rapport à A-12 de 30 à 40%, (ii) la résistance à l'oxydation de $D_{\beta-32}$ par rapport à B-36 semble avoir été augmentée d'un peu plus d'un facteur deux.

Enfin, les résultats cinétiques de $D_{\alpha-11}$ et de $D_{\beta-32}$ sont très proches à 500°C, malgré le taux de porosité presque trois fois plus importante de $D_{\beta-32}$. L'impact du traitement thermique sur les performances à l'oxydation est un argument supplémentaire.

Alors qu'à 500°C les écarts cinétiques sont faibles entre les matériaux aux fortes densités, le comportement est différent à 1000°C. Les Figs. 3.63b et 3.65b montrent que les vitesses de perte de masse et de recul expérimentales des nuances $D_{\beta-32}$ et $D_{\alpha-11}$ sont nettement inférieures à celles de A-37 et A-12 respectivement. Les variations relatives, exposées par les Figs. 3.64b et 3.66b, en témoignent : la vitesse de burn-off et la vitesse expérimentale de recul de $D_{\beta-32}$ sont environ 13 et 8% respectivement plus faibles que celles de A-37 (contre 2% et 0,1% pour B-36). Les performances de $D_{\alpha-11}$ par rapport à celles de A-12 semblent encore meilleures, puisque la variation relative du burn-off est de plus de 14% et celle de la vitesse expérimentale de recul de presque 9%, contre 8,4 et 5,1% pour B-09.

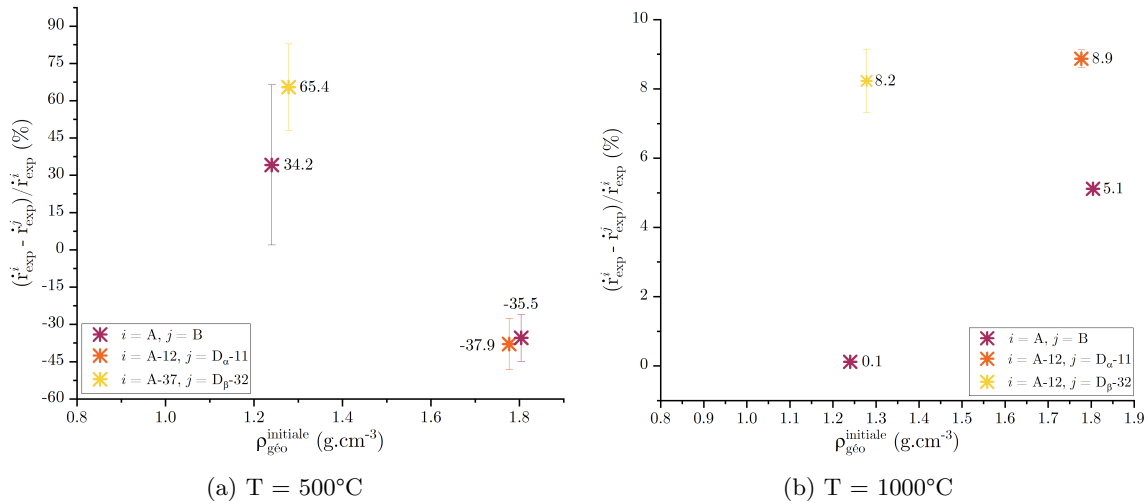


FIGURE 3.66 – Variation relative de la vitesse expérimentale de recul des textures B et D par rapport à la texture A à (a) 500°C et (b) 1000°C sous air sec.

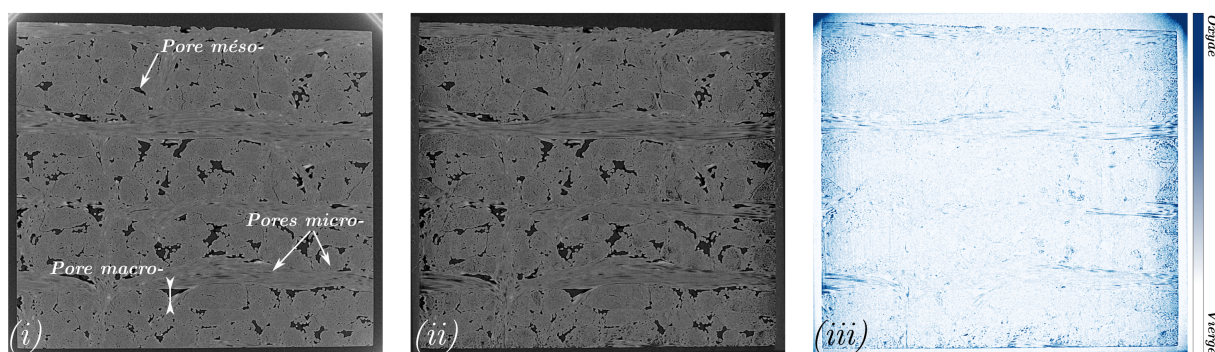
À une température d'oxydation de 1000°C, les différences de résistance à l'oxydation entre les textures A, B et D sont davantage marquées dans un régime limité par le transport de masse, en particulier pour les hautes densités. Les flux constatés pour les nuances de la texture D sont assez élevés pour être caractéristiques de la présence d'une limitation par le transport de masse. Or, contrairement aux cas des textures A et B, il est difficile de dire si elle a lieu en surface et en volume. Les caractérisations morphologiques de la section suivante apporteront des éléments supplémentaires.

En conclusion, la diminution de plus de 12% du taux de burn-off et de presque 9% de la vitesse expérimentale de recul des nuances $D_{\beta-32}$ et $D_{\alpha-11}$ par rapport aux nuances de la texture A de même densité à 1000°C attestent d'une augmentation des performances à l'oxydation à haute température dans un régime en limitation par le transport de masse. Il reste à déterminer si ces variations dépendent de facteurs architecturaux, cinétiques ou même d'effets combinés. La meilleure résistance à l'oxydation de $D_{\beta-32}$ par rapport à A-37 semble pouvoir être associée, en partie, à la résorption des défauts par traitement thermique. En ce qui concerne la nuance $D_{\alpha-11}$, la présence d'une matrice présentant une quantité de défauts inférieure à celle de la nuance A-12 a très certainement un effet positif dans sa résistance à l'oxydation. D'autre part, la présence de fibres contenant une quantité de défauts intra-plan supérieure ne semble pas la diminuer, ou en tout cas n'impacte pas négativement le comportement global. Ainsi, pour ces deux nuances $D_{\alpha-11}$ et $D_{\beta-32}$, l'impact du taux de fibres plus important sur la résistance à l'oxydation reste encore à déterminer et pourrait constituer un autre paramètre clé.

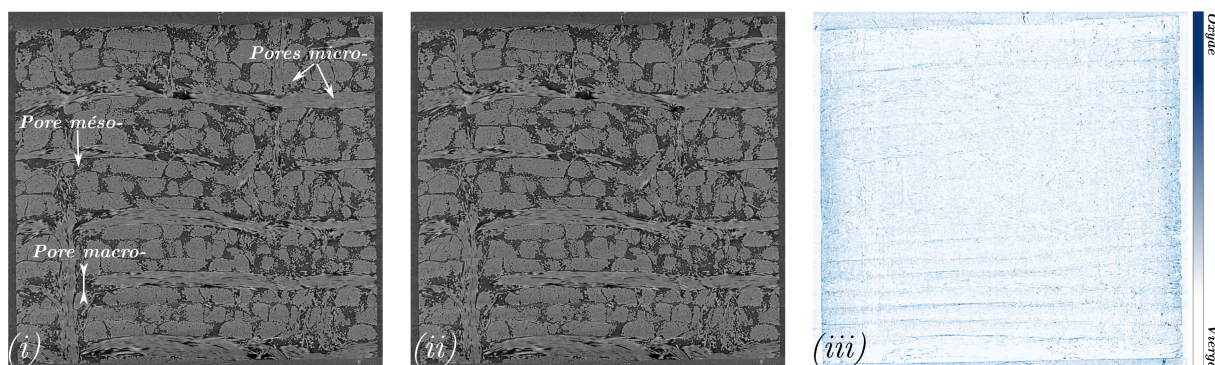
3.4.2 Caractérisations morphologiques après essai

3.4.2.1 Localisation des résidus en place des zones oxydées

Les Figs. 3.67 et 3.68 présentent des tranches prises à cœur de μ -CT des nuances D_{α} -11 et D_{β} -32 avant et après essai, ainsi que les résidus à 500°C et à 1000°C respectivement. Afin d'obtenir une épaisseur d'oxydation supérieure à la résolution de l'image μ -CT, l'oxydation a dû être prolongée jusqu'à 82 h 30 à 500°C.



(a) Nuance D_{α} -11, $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 82 \text{ h } 30$



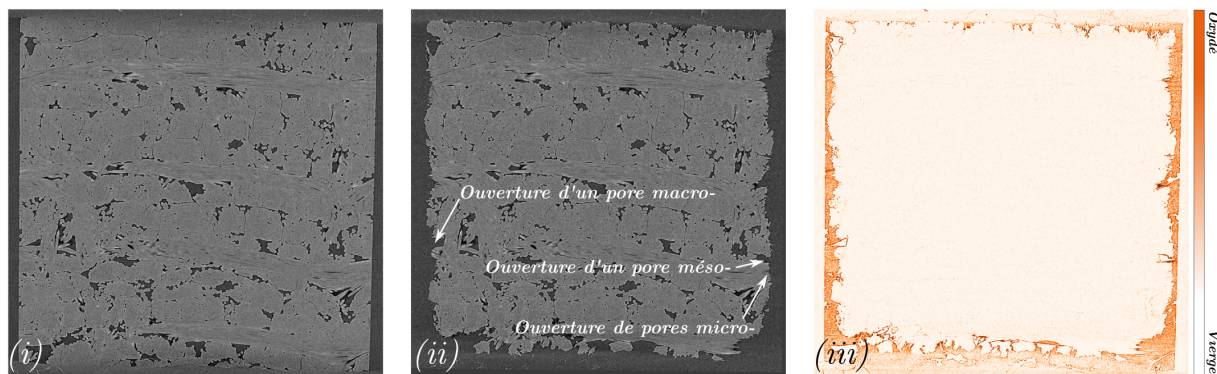
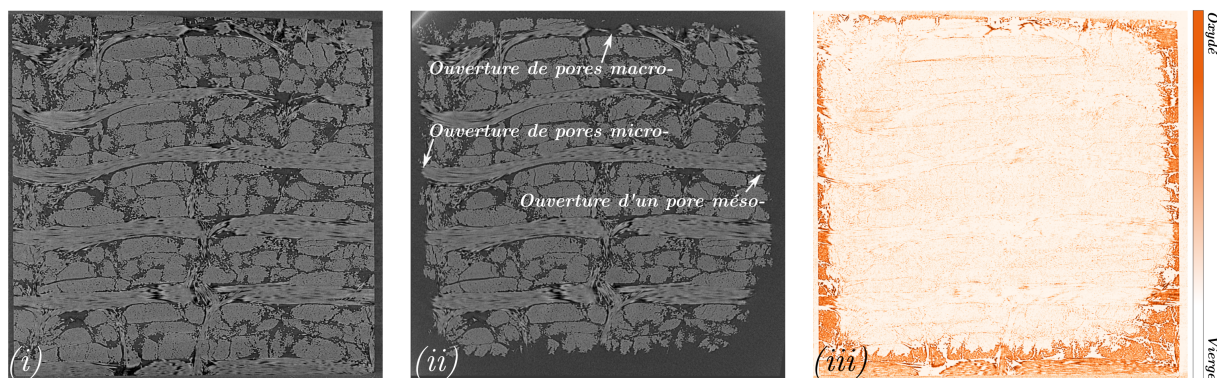
(b) Nuance D_{β} -32, $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 82 \text{ h } 30$

FIGURE 3.67 – Tranches à cœur d'images μ -CT des nuances de la texture D après oxydation à 500°C sous air sec. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

À 500°C, des résidus sont présents dans le volume des deux nuances. Cependant, il semble que la surface de la nuance D_{α} -11 soit plus riche en résidus que son volume. Ceci est caractéristique d'une limitation par le transport de masse dans le volume, à l'instar des nuances A-12 et B-09. La nuance D_{β} -32, quant à elle, semble présenter une plus légère limitation par le transport de masse dans volume avec des résidus de surface moins intenses et une présence marquée de résidus autour des fils en volume.

La localisation des résidus à 1000°C de la nuance D_{α} -11 sur les images μ -CT de la Fig. 3.68a est caractéristique d'une limitation par le transport de masse en volume et en surface de l'échantillon.

Le comportement de la nuance D_{β} -32 semble tendre vers une limitation mixte avec une forte densité de résidus en surface, caractéristique d'une limitation par le transport de masse. Néanmoins, une quantité non négligeable de résidus dans le volume autour des fils semble indiquer une diffusion des gaz dans le volume, contrairement au comportement très surfacique observé pour les nuances A-37 et B-36. Tandis que le comportement global de D_{α} -11 se rapproche de celui des nuances A-12 et B-09 d'après les images μ -CT, la différence observée pour celui de D_{β} -32 peut trouver une explication dans la plus faible sensibilité des phases carbonées due au traitement thermique. En effet, une augmentation de la résistance à l'oxydation de chacune des phases entraîne une plus faible consommation du gaz oxydant à l'extrême surface. Leur capacité de diffusion (par rapport à la réactivité du matériau) dans le volume poreux est accrue.

(a) Nuance $D_{\alpha-11}$, $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 30$ min(b) Nuance $D_{\beta-32}$, $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 30$ minFIGURE 3.68 – Tranches à cœur d’images μ -CT des nuances de la texture D après oxydation à 1000°C sous air sec. [(i) avant essai. (ii) après essai. (iii) résidus.]

3.4.2.2 Analyse de la morphologie de surface

La Fig. 3.69 présente des micrographies de surface de la texture D après oxydation à 500°C et à 1000°C . La Fig. 3.69b, associée à la surface oxydée à 500°C de la nuance $D_{\alpha-11}$, montre un comportement qui n’a jamais été observé jusqu’ici : des puits de matrice sont créés à cause du recul plus rapide de la section exposée des fibres. Les fibres semblent ainsi moins résistantes à l’oxydation que la matrice. Ce comportement est attesté par les caractérisations Raman : la quantité de défauts pyrolytiques des fibres a été montrée supérieure à celle de la matrice pour cette nuance (Section 2.3.3.4). La matrice présente des traces d’oxydation sous formes de *pits*, signifiant que sa réaction reste peu activée thermiquement. Ainsi, les résidus observés sur les images μ -CT de la Fig. 3.67a sont à la fois associés à la disparition des fibres et de la matrice. En particulier, la forte concentration de résidus de surface est associée au recul des fibres. Il peut être supposé qu’une limitation par le transport de masse apparaît dans les puits de matrice créés, du fait de la consommation de l’espèce oxydante par la matrice environnante, puisque le recul des fibres semble toutefois être faible. Par ailleurs, la surface exposée de la nuance $D_{\beta-32}$ en Fig. 3.69e présente des traces d’oxydation sur les fibres et la matrice mais ne montre pas de différence de rugosité entre ces deux constituants. Ceci prouve un recul simultané et atteste de leur réactivité similaire à l’oxydation qui a été suggérée par la caractérisation des quantités de défauts intra-plans (Section 2.3.3.4). Une oxydation préférentielle est constatée au niveau de l’interface entre les fibres et la matrice. Les résidus en volume, observés en Fig. 3.67b, sont associés à l’oxydation de la matrice sur sa surface longitudinale, tandis que la concentration de résidus en surface est associée à l’oxydation simultanée de la surface exposée des fibres, de la matrice et de l’interface.

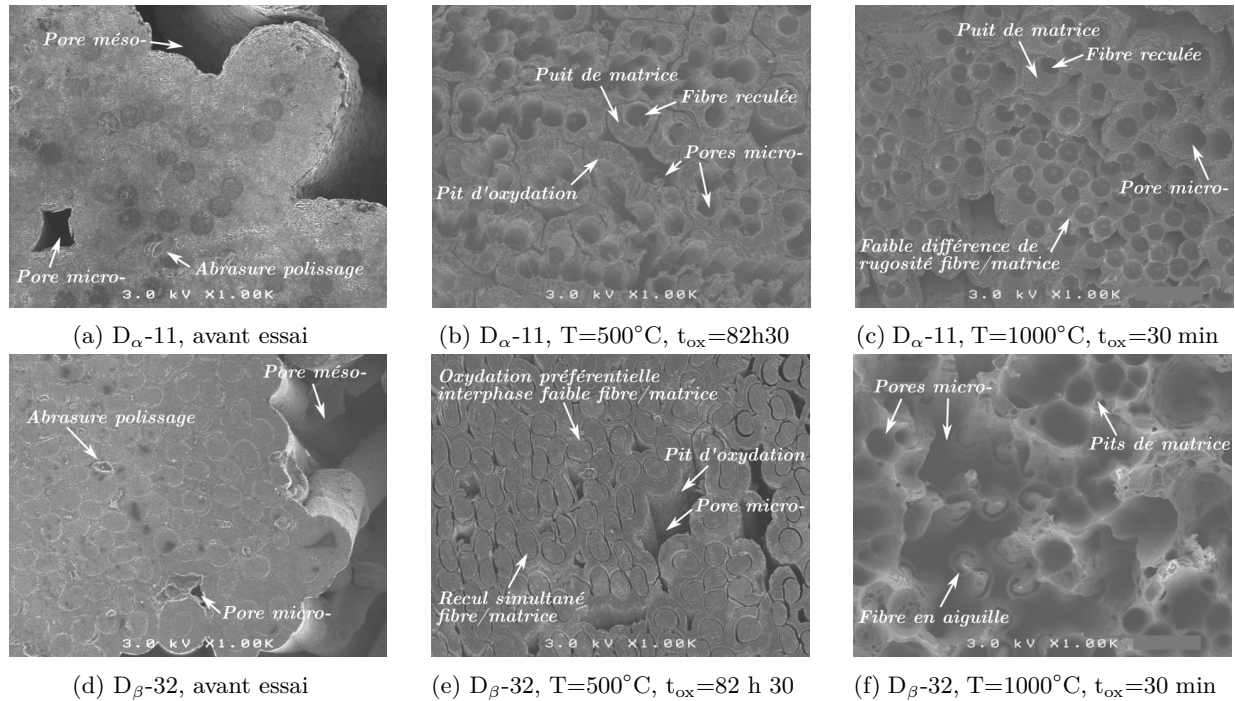


FIGURE 3.69 – Micrographies MEB de la surface des nuances de la texture D après oxydation sous air sec (a,d,g) à l'état vierge; (b,e,h) après oxydation à 500°C ; (c,f,i) après oxydation à 1000°C .

Après oxydation à 1000°C , la surface exposée de la nuance D_{α} -11 présente des rugosités similaires à celles observées à 500°C , d'après la micrographie de la Fig. 3.69c : des puits de matrice sont observés, mais semblent moins profonds. Cette observation confirme que la matrice est moins réactive que la fibre à cette température; bien que les différences de réactivité tendent à se réduire. À l'inverse, les rugosités de surface pour la nuance D_{β} -32, en Fig. 3.69f, sont plus prononcées après oxydation à 1000°C qu'à 500°C . La présence de restes de fibres et de matrice simultanément atteste encore d'une réactivité proche. Les fibres semblent afficher une forme d'aiguille, seulement sur une très faible longueur, puisqu'elles deviennent immédiatement protégées par la matrice en-dessous. La matrice, quant à elle, présente des puits d'oxydation très marqués.

3.4.2.3 Profondeurs affectées à 1000°C

À l'instar des observations réalisées précédemment sur les micrographies MEB, l'analyse des extrémités de fils de la Fig. 3.70, à iso-échelle, indiquent de très faibles rugosités. Dans le cas particulier des nuances de la texture D, ces rugosités ne peuvent pas être associées à la dénudation de fibres par la matrice, mais sont davantage associées à un mélange complexe de rugosités très hétérogènes. Pour ces raisons, seule une profondeur affectée globale δ_a dans le fil est évaluée. La Fig. 3.71 présente les résultats pour les deux nuances en comparaison avec celles de la texture A. Il semble que la nuance D_{α} -11 présente une profondeur affectée globale dans le fil, associée aux puits de matrice, légèrement plus élevée que la nuance D_{β} -32 (en accord avec la diminution de la réactivité des fibres de la nuance D_{β} -32 suite au THT). Toutefois, ces valeurs restent plus faibles que celles mesurées pour les différentes nuances de la texture A.

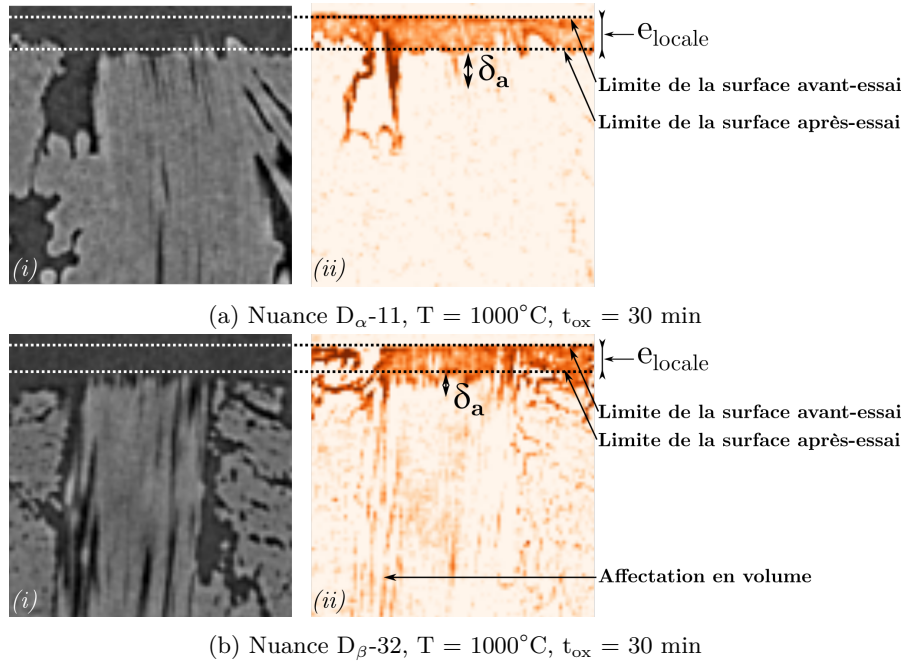


FIGURE 3.70 – Focus sur l’extrémité d’un fil à partir des images μ -CT des nuances de la texture D après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [(i) après essai. (ii) résidus.]

L’épaisseur de recul locale semble plus importante pour la nuance D_α -11 que pour la nuance D_β -32 (Fig. 3.70), alors que sa vitesse expérimentale de recul \dot{r}_{exp} est plus faible. La valeur pour D_β -32 bénéficie de l’ensemble des pertes de masse (surface et volume) rapportées à la surface géométrique, tandis que pour la nuance D_α -11 l’oxydation est principalement en surface.

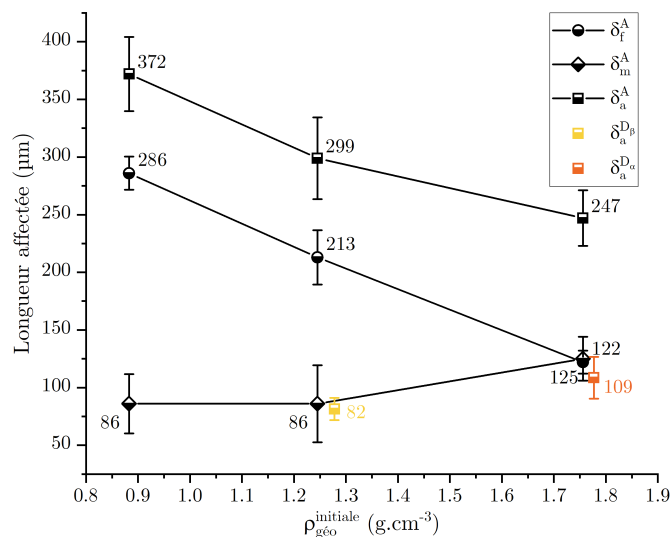


FIGURE 3.71 – Évolution des profondeurs et longueurs affectées par l’oxydation à 1000°C sous atmosphère air sec pour la fibre, la matrice et le matériau total en fonction de la masse volumique initiale des textures A et D.

La Fig. 3.72 permet un comparatif des vitesses de recul de l’extrémité de fils à iso-échelle entre les nuances de la texture D et celles de la texture A de densités comparables. La Fig. 3.72a montre que l’épaisseur locale oxydée en extrême surface de la nuance D_α -11 est plus importante que celle de la nuance A-12. Cependant, les résultats cinétiques de la Section 3.4.1 ont montré une tendance inversée pour \dot{r}_{exp} . En effet, la dénudation des fibres et l’affectation en profondeur des fils de la nuance A-12 sont importantes et contribuent à la perte de masse globale. En revanche, les fibres de la nuance D_α -11 ne sont pas dénudées, puisque des puits de matrice (peu profonds) sont formés, et les fils sont globalement peu affectés en

profondeur. L'extrême surface de la nuance $D_{\alpha-11}$ recule ainsi davantage que celle de la nuance A-12. Toutefois, sa perte de masse est en moyenne plus faible et les rugosités de surface après oxydation, telles que la formation de puits de matrice, sont moins importantes. Sa fragilité face à de possibles contraintes mécaniques est alors réduite.

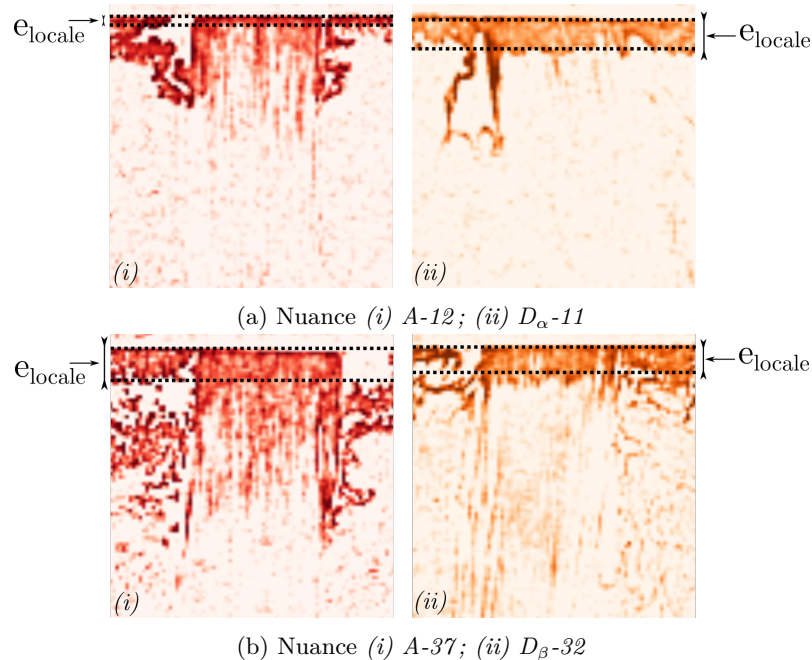


FIGURE 3.72 – Comparaison des épaisseurs de recul de l'extrémité d'un fil à partir des images μ -CT entre les nuances (a) A-12 et $D_{\alpha-11}$, et (b) A-37 et $D_{\beta-32}$ après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

Le comportement de la nuance $D_{\beta-32}$ est opposé. En effet, son épaisseur érodée locale semble inférieure à celle de A-37, d'après la Fig. 3.72b. Cette observation est en accord avec les valeurs de vitesse expérimentale de recul de chacune des nuances, sachant que $D_{\beta-32}$ bénéficie d'une perte de masse volumique et A-37 d'une forte dénudation des fibres en extrémité de fils. Ainsi, d'après ces observations morphologiques, il semble que la résistance à l'oxydation soit plus favorable pour la nuance $D_{\beta-32}$. Elle ne présente que peu de fragilisation en extrême surface, et peut-être une faible fragilisation en volume.

3.4.3 Caractérisations topologiques par méthodes expérimentales

3.4.3.1 Porosité effective ouverte

À 500°C , la variation relative du taux de porosité de la nuance $D_{\alpha-11}$ est de plus de 10%, contre moins de 4% pour A-12, comme l'indique la Fig. 3.73a. Alors qu'une forte limitation par le transport de masse en volume a été observée sur les images μ -CT de la Fig. 3.67a, cette augmentation de porosité est associée à la création des puits de matrice par oxydation de l'extrémité des fibres (Fig. 3.69b). Son taux de porosité à l'état final reste en-dessous de celui de la nuance A-12. Par ailleurs, le taux de porosité de la nuance $D_{\beta-32}$ augmente très légèrement, de manière similaire aux nuances A-37 et B-36.

La nuance $D_{\alpha-11}$ se différencie aussi de la nuance A-12 à 1000°C puisqu'une augmentation de sa porosité de seulement 40,5% est observée contre plus de 80% pour A-12 (Fig. 3.73b). Les très faibles rugosités de surface observées chez $D_{\alpha-11}$ permettent d'expliquer cette différence. L'augmentation relative du taux de porosité de la nuance $D_{\beta-32}$ est similaire à celle de la nuance A-37 et bénéficie, en majorité, de la consommation en volume du matériau (peu de rugosités de surface).

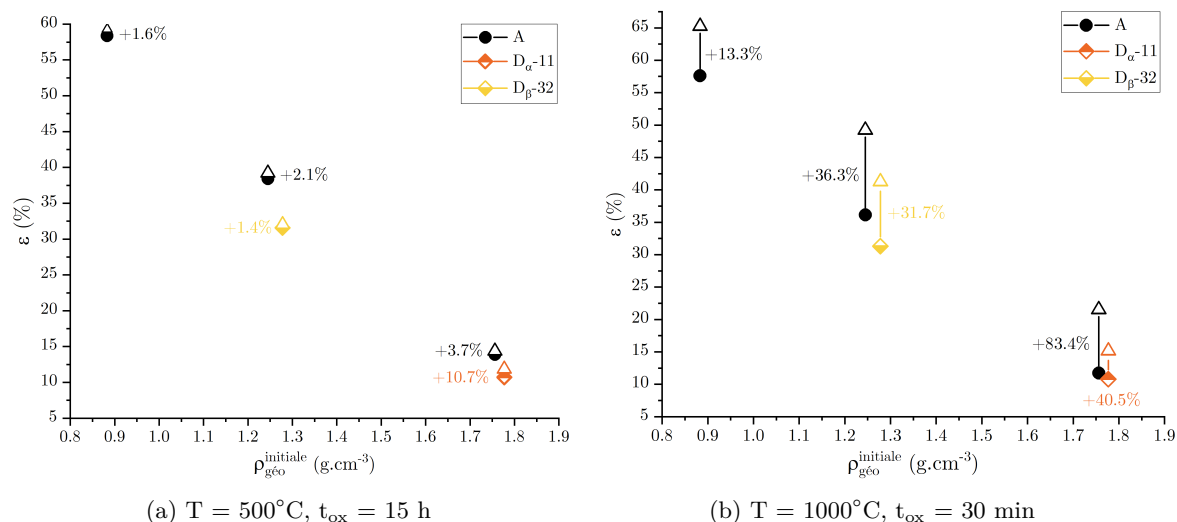


FIGURE 3.73 – Porosité globale par pycnométrie hélium des textures A et D avant et après essai d’oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. △ : après essai. t_{ox} : temps d’oxydation.]*

3.4.3.2 Distribution des diamètres de pore par porosimétrie mercure

La distribution des diamètres de pores après oxydation des nuances de la texture D a été évaluée par porosimétrie par intrusion de mercure, selon la méthode détaillée en Section 2.1.3.2, et comparée à l’état initial.

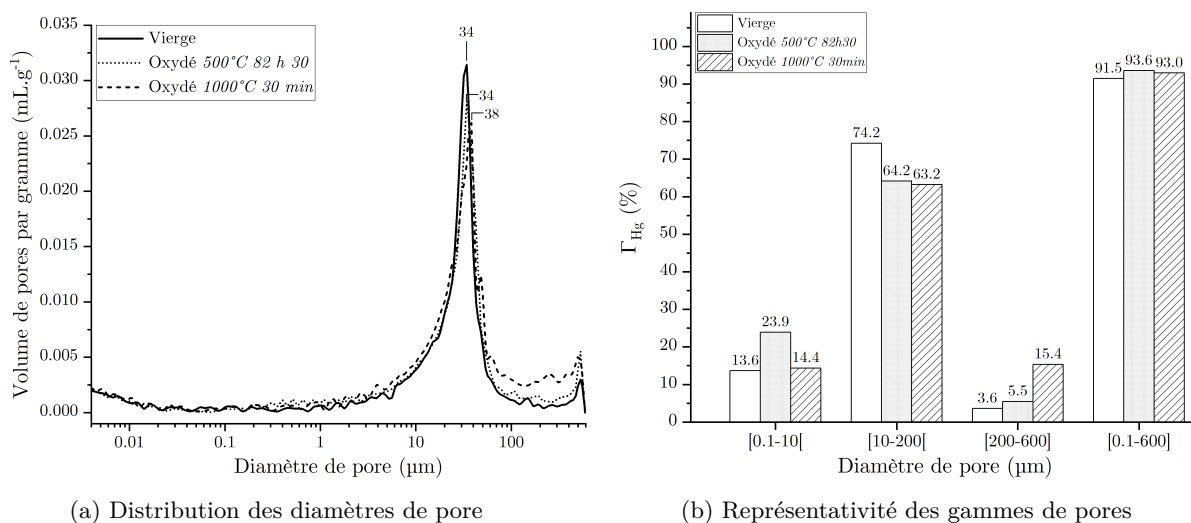


FIGURE 3.74 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale de la nuance D $_{\beta}$ -32 par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 500°C pendant 82 h 30 et à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

Pour les mêmes raisons que celles explicitées précédemment pour les nuances A-12 et B-09, la topologie de la nuance D $_{\alpha}$ -11 après oxydation à 500°C n’a pas pu être obtenue. Dans le cas de la nuance D $_{\beta}$ -32, l’oxydation a dû être prolongée jusqu’à 82 h 30, correspondant à l’état morphologique exposé sur les micrographies μ-CT et MEB des Figs. 3.67b et 3.69e.

* Les barres d’incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

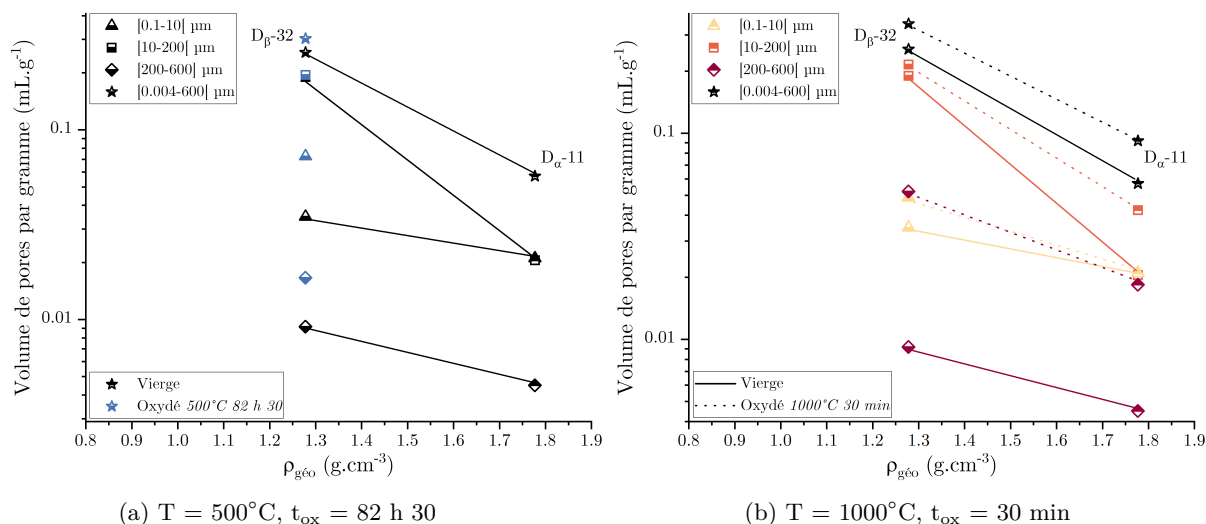


FIGURE 3.75 – Évolution du volume de mercure dans chaque gamme de pores en fonction de la masse volumique par porosimétrie mercure des nuances de la texture D avant et après oxydation (a) à 500°C pendant 82 h 30, (b) à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

La Fig. 3.74a présente l'évolution de la distribution des diamètres de pore de la nuance $D_{\beta-32}$ après oxydation à 500°C . Le diamètre associé au pic principal n'a pas varié par rapport à sa valeur initiale de $34 \mu\text{m}$ correspondant à des pores méso-, suggérant une augmentation simultanée du volume poreux des pores micro- et macro-. Ceci est confirmé par la Fig. 3.75a qui expose l'évolution du volume poreux par gamme de pores. Une augmentation significative du volume des pores micro- et macro- est constatée, alors que le volume des pores méso- semble rester constant et le volume total augmenter légèrement. D'une part, l'évolution des pores macro- semble correspondre à l'oxydation autour des fils constatée en Fig. 3.67b, et d'autre part l'augmentation des pores micro- peut être attribuée à l'oxydation des pores micro- et de l'interface observée en Fig. 3.69e. En revanche, la Fig. 3.74b suggère que ce sont les pores micro- qui accusent la plus forte augmentation avec une représentativité quasiment doublée, tandis que la représentativité des pores méso- décroît de 10%, et celle des pores macro- reste quasiment constante. Ceci semble alors confirmer la forte diffusion des gaz dans le volume poreux du matériau, même dans les pores les plus petits. Néanmoins, les variations dans les différentes gammes de pores diffèrent par rapport au comportement de la nuance A-37, même si les constatations réalisées sur la nuance $D_{\beta-32}$ soulignent des évolutions topologiques en volume.

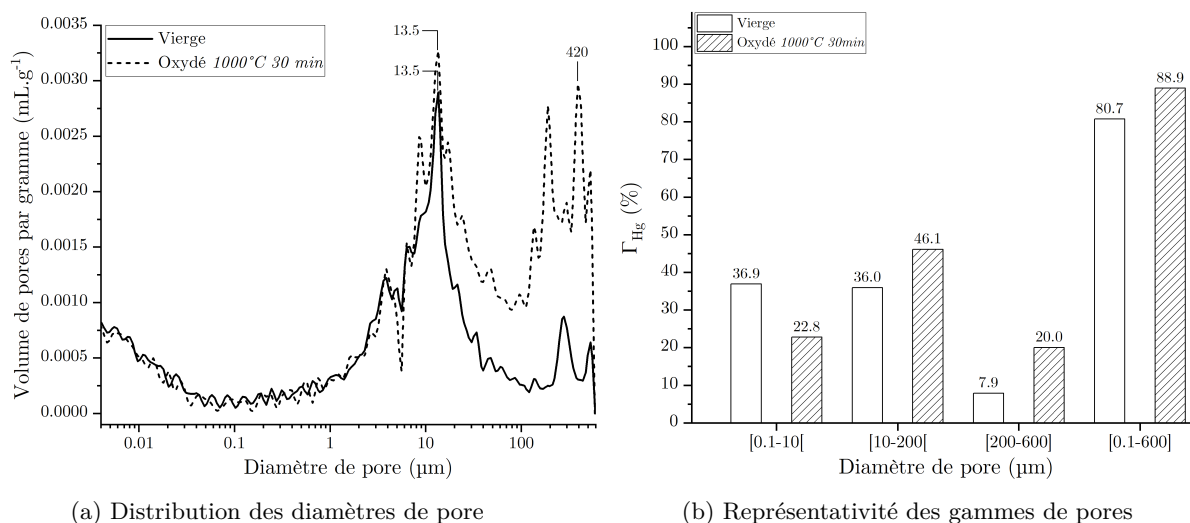


FIGURE 3.76 – (a) Distribution des diamètres de pore et (b) représentativité des gammes de pores par rapport à la gamme totale de la nuance $D_{\alpha-11}$ par porosimétrie mercure avant et après oxydation à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

En s'intéressant désormais au comportement topologique à 1000°C, la Fig. 3.74a montre un décalage du pic principal de la nuance D_{β} -32 vers des valeurs de pores méso- plus élevées, pouvant correspondre soit à une augmentation du volume dans la gamme des pores méso- et/ou macro-. La Fig. 3.75b permet alors d'affirmer que le décalage du pic est majoritairement dû à l'augmentation du volume occupé par les pores macro- avec une augmentation de leur représentativité d'environ 12% d'après la Fig. 3.74b, bien que les pores méso- présentent également une augmentation de leur volume. Toutefois, une augmentation des pores micro- est également constatée, ainsi qu'une augmentation du volume poreux total, en accord avec les résultats de pycnométrie hélium en Fig. 3.73b. Ainsi, l'augmentation du volume des pores méso- et macro- est associée à la consommation en volume des fils, observée sur la micrographie de la Fig. 3.68b. Celle-ci est due à l'établissement d'un régime d'oxydation mixte où une certaine diffusion des gaz dans le volume est encore possible et à la consommation des fils longitudinaux et transversaux mise en avant sur cette même figure. Enfin, l'augmentation des pores micro- semble correspondre d'une part à l'oxydation en volume et, d'autre part, à la formation des puits de surface mis en avant sur la micrographie MEB de la Fig. 3.69f.

Dans le cas de la nuance D_{α} -11, ses évolutions topologiques sont très différentes de celles de la nuance A-12. Dans un premier temps, bien que le pic principal soit maintenu à sa valeur initiale, un second pic de forte intensité apparaît aux alentours de 420 μm (Fig. 3.76a). Ensuite, une forte augmentation du volume occupé par les pores méso- et macro- est constatée sur la Fig. 3.75b, si bien que les pores méso- représentent, après oxydation, la majorité du volume poreux (Fig. 3.76b), alors qu'à l'état initial c'étaient les pores micro-. D'autre part, d'après la Fig. 3.75b, le volume des pores micro- ne semble pas varier et leur représentativité diminue de 14%. Ces différentes observations appuient le fait que les rugosités de surface de cette nuance sont très faibles avec une absence de création de pores micro- (Fig. 3.69c) et que les principaux changements proviennent du recul de surface et des fils transversaux et longitudinaux (Fig. 3.68a).

3.4.3.3 Surfaces volumique et spécifique par physisorption (BET)

Les surfaces volumique et spécifique des nuances de la texture D ont été caractérisées par physisorption BET via la méthode décrite en Section 2.1.3.3.

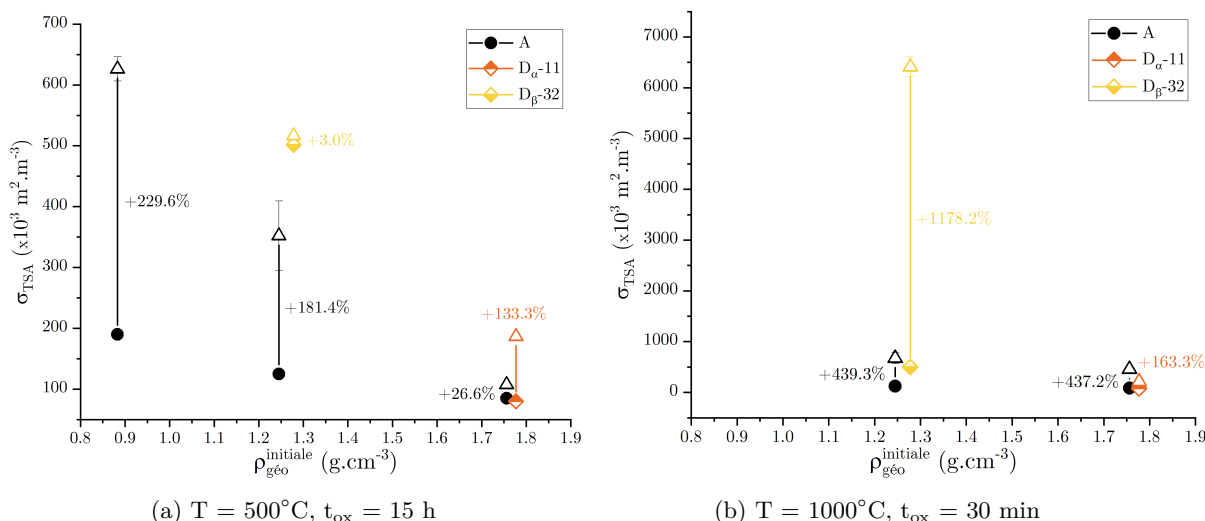


FIGURE 3.77 – Surface volumique par BET Kr des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min. [\bullet : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

D'après les Figs. 3.77a et 3.78a, la nuance D_{β} -32, qui expose à l'état initial des surfaces σ_{TSA} et S_{SSA} plus élevées que celles de la nuance A-37, présente une très faible évolution de ces surfaces après oxydation à 500°C. Cette différence de comportement provient indéniablement de la plus faible ouverture de surface et de formation de défauts intra-plans grâce à la plus faible réactivité de la matrice ayant subi un THF. Cependant, les valeurs après oxydation restent supérieures à celles de la nuance A-37.

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

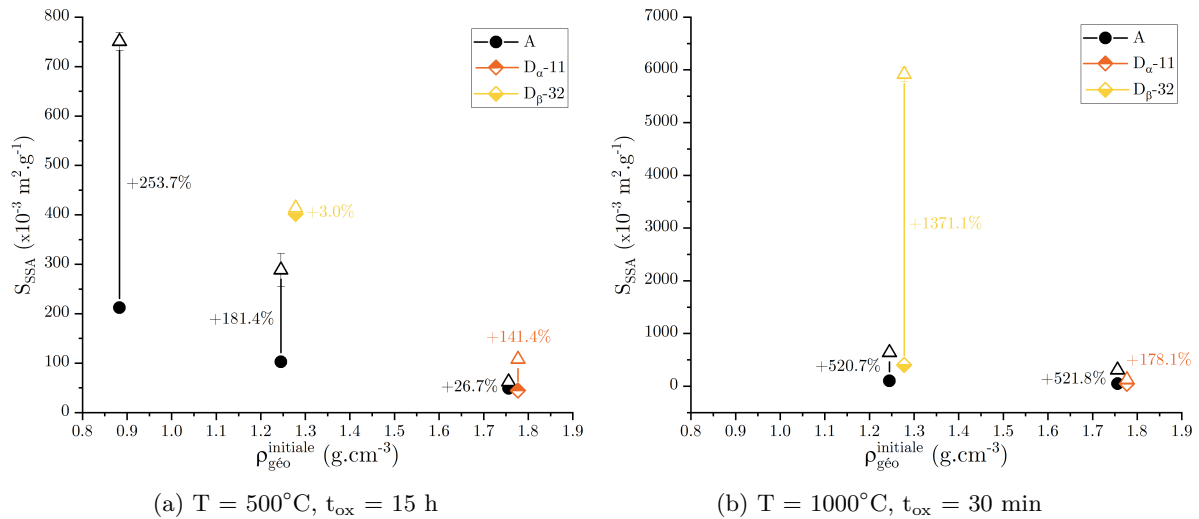


FIGURE 3.78 – Surface spécifique par BET Kr des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

Le surface développée nano-géométrique de la nuance $D_{\alpha-11}$ présente une forte évolution après oxydation à 500°C . En effet, elle a plus que doublé et devient supérieure à celle de la nuance A-12, pour un état initial comparable. D'une part, cette différence de surface développée est attribuée à la consommation des fibres de surface, créant des tunnels microscopiques de matrice augmentant la surface développée globale du matériau. D'autre part, la présence des *pits* nanoscopiques d'oxydation sur l'entièreté de la surface développée de la matrice contribue largement à augmenter la surface développée nano-géométrique.

D'après les Figs. 3.77b et 3.78b, le comportement des nuances de la texture D à 1000°C est tout autre. La surface développée nano-géométrique de la nuance $D_{\beta-32}$ après essai est multipliée par un facteur supérieur à 10 (la nuance A-37 n'est multipliée que par 5). Les caractérisations morphologiques de la Section 3.4.2.1 ont montré qu'en plus d'être affectée en surface, la nuance $D_{\beta-32}$ présente également des marques d'oxydation en volume. Pour un échantillon cubique de 6 mm de côté de la nuance $D_{\beta-32}$, la surface développée volumique initiale représente environ 500 fois sa surface externe géométrique. Ainsi, pour une oxydation en volume avérée à 1000°C avec la formation de *pits* à la surface de la matrice inter-fils, il semble logique de mesurer une très forte augmentation de la surface développée nano-géométrique, par rapport à une nuance dont le volume poreux n'est pas affecté. Ce comportement semble paradoxal puisque la nuance de matrice la plus résistante à l'oxydation semble alors présenter le comportement global le plus faible face à l'oxydation.

En parallèle, la surface développée de la nuance $D_{\alpha-11}$ est multipliée par 2,5 seulement après essai, contre un facteur 5 pour la surface de la nuance A-12, pour une valeur initiale similaire. Les caractérisations morphologiques de la Section 3.4.2.1 ont montré que ces deux nuances sont oxydées dans des conditions de limitation par le transport de masse en surface externe. Cependant, les analyses plus approfondies menées en Section 3.4.2.2 ont montré des différences aux niveaux des rugosités de surface. Alors que la nuance A-12 présente des fibres dénudées contribuant à une forte augmentation de sa surface développée nano-géométrique, les rugosités de la nuance $D_{\alpha-11}$ sont moins prononcées. Ceci permettrait d'expliquer la plus faible augmentation de surface développée par cette dernière après oxydation (à masse volumique initiale et surface développée nano-géométrique initiale comparables).

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

3.4.4 Caractérisations topologiques par méthode numérique

3.4.4.1 Surfaces développées micro-géométriques

- **Surface ouverte** $\sigma_{DMC}^{ouv.}$

La caractérisation des surfaces développées après essai par méthodes numérique permet d'apporter des informations à l'échelle microscopique. L'importante augmentation de surface ouverte attendue pour la nuance D_{α} -11 à 500°C est en effet observée sur la Fig. 3.79a, avec une variation relative presque huit fois plus importante que celle de la nuance A-12. Les tunnels de matrice, créés par oxydation des fibres plus réactives, en sont responsables. Ce type de pores micro- étant associé à des surfaces développées importantes, la valeur de surface ouverte après essai de D_{α} -11 devient plus élevée que celle de la nuance A-12. Dans le cas de la nuance D_{β} -32, la variation de sa surface ouverte micro-géométrique est plus modérée du fait de la limitation de l'oxydation en volume. Un comportement similaire a été constaté pour la nuance B-36.

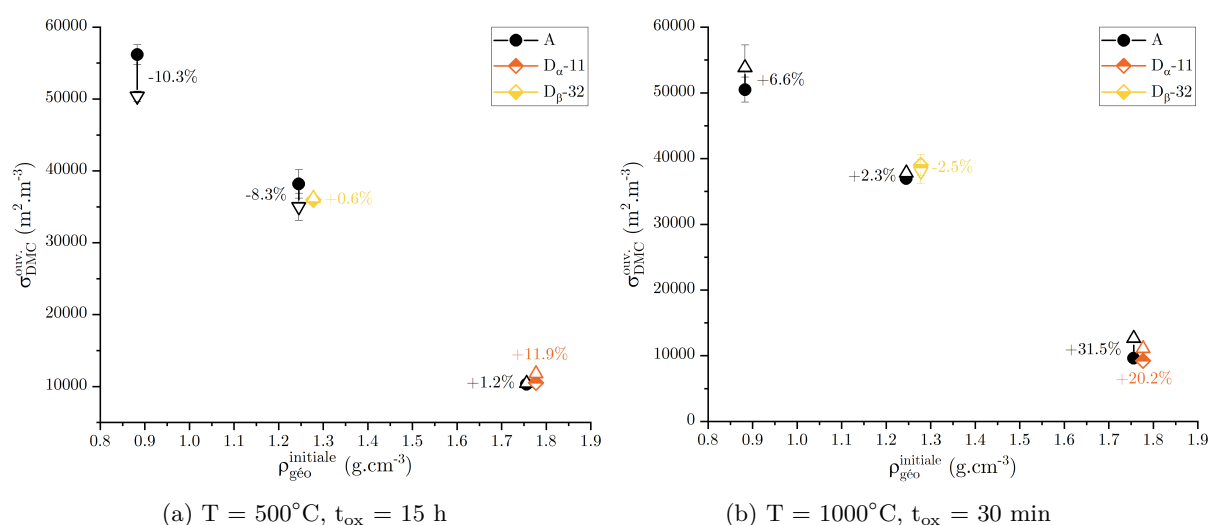


FIGURE 3.79 – Surface développée ouverte par *DMC* des nuances des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ ou ∇ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]*

À 1000°C, le développement de la surface ouverte micro-géométrique de la nuance D_{α} -11 présente une augmentation à cause du développement des rugosités en surface. Cette variation reste inférieure à celle constatée pour la nuance A-12 qui présente pourtant un développement différent de rugosités. Ainsi, le comportement de la surface ouverte micro-géométrique de la nuance D_{α} -11 se rapproche de celui de la nuance B-09 qui présente peu de rugosités. La variation de surface ouverte est logiquement négative dans le cas de la nuance D_{β} -32, puisque la matrice de fils étant consommée, l'évolution est similaire à un cas d'oxydation à 500°C avec peu de (voire sans) limitation du transport de masse dans le volume.

- **Surface fermée** $\sigma_{DMC}^{fer.}$

D'après les Figs. 3.80a et 3.80b, la surface fermée nano-géométrique de la nuance D_{α} -11 augmente après essais à 500°C et à 1000°C. La création de porosités fermées après oxydation n'étant pas possible, il est supposé que cette augmentation provient d'une mauvaise séparation entre porosité fermée et ouverte par le code *DMC* des pores micro- intra-fil observés sur les images des Figs. 3.69b et 3.69c. Les rapports d'ouverture de surfaces ouverte et fermée à 500°C et à 1000°C présentés à la Fig. 3.81 sont difficilement exploitables dans le cas de cette nuance.

La variation décroissante de la surface fermée de la nuance D_{β} -32 à 500°C est, quant à elle, caractéristique d'une réaction surfacique telle qu'observée pour la nuance B-36, avec l'ouverture de porosités de surface. La quantité de surface initialement fermée ouverte par l'oxydation est quasiment égale au gain de surface ouverte (Fig. 3.81). Cette observation est en faveur d'une localisation surfacique de la réaction à 500°C

* Les barres d'incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

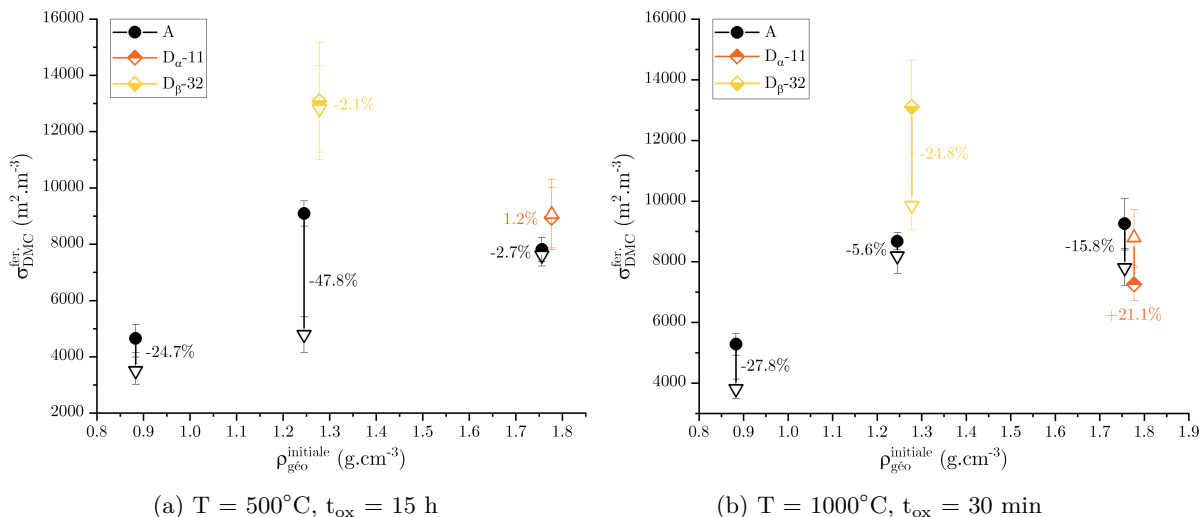


FIGURE 3.80 – Surface développée fermée par DMC des textures A et D avant et après essai d’oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [● : avant essai. Δ ou ∇ : après essai. t_{ox} : temps d’oxydation.]

pour cette nuance. À 1000°C, la surface fermée de la nuance $D_\beta-32$ diminue de presque 25%. Cette variation est cinq fois plus grande que celle mesurée dans le cas de la nuance A-37. Un comportement similaire a été observé précédemment dans le cas de la nuance B-36 et a été attribué à l’ouverture de porosités fermées localisées en extrême surface, et certainement associées à des pores micro- comme l’ont suggéré les caractérisations par intrusion de mercure. D’autre part, l’ouverture de porosités initialement fermées par oxydation n’a pas contre-balancé cette perte puisque la quantité de surface ouverte après essai a diminué (Fig. 3.81).

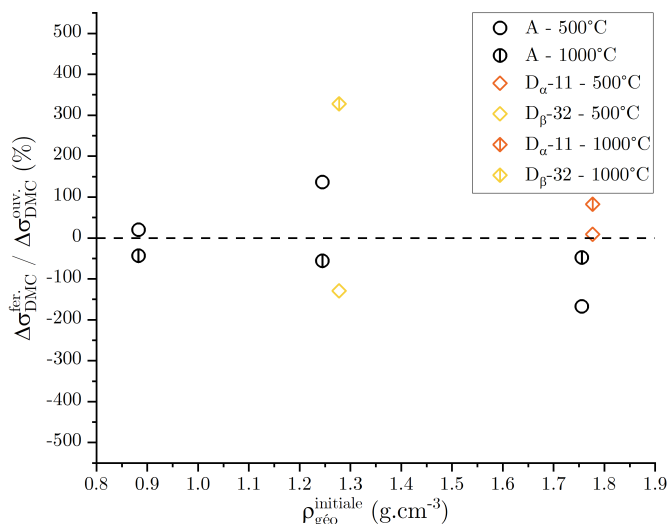


FIGURE 3.81 – Contribution de la variation de la surface fermée dans la variation de la surface ouverte entre les états finaux et initiaux après oxydation des textures A et D à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec.

• **Surface totale** $\sigma_{DMC}^{tot.}$

Au bilan, la surface totale développée par la nuance $D_\alpha-11$ augmente après oxydation à 500°C comme à 1000°C (Fig. 3.82a), puisqu’elle bénéficie à la fois de l’augmentation de la surface ouverte du fait de l’oxydation du matériau, mais également de la contribution artificielle de la surface fermée. Cependant, sans cette contribution artificielle, la variation de la surface totale resterait positive puisque la surface ouverte elle-même augmente. À 500°C, celle de la nuance $D_\beta-32$ présente une variation relative quasi nulle, entre une très faible augmentation de la surface ouverte et une très faible diminution de la surface

fermée. À 1000°C, elle décroît à cause de la diminution des surfaces fermée et ouverte. Un comportement similaire a été observé pour la nuance B-36.

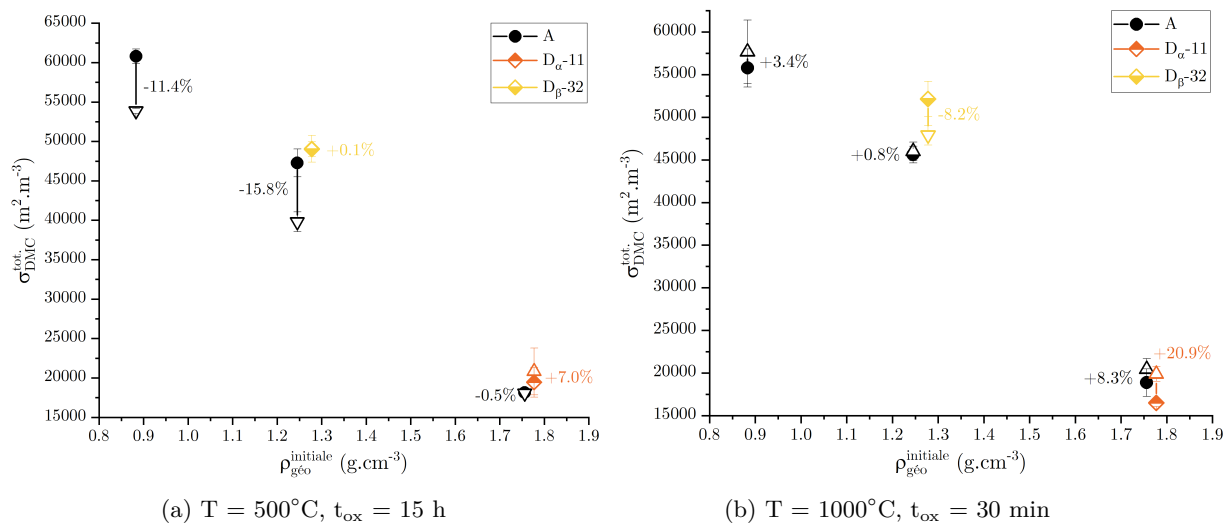


FIGURE 3.82 – Surface développée totale par *DMC* des textures A et D avant et après essai d’oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [\bullet : avant essai. ∇ ou ∇ : après essai. t_{ox} : temps d’oxydation.]*

3.4.4.2 Surface spécifique par méthode numérique

L’évolution de la surface spécifique ouverte micro-géométrique à 500°C est cohérente avec celle de la surface ouverte : elle est croissante pour les deux nuances de la texture D. Dans le cas de la nuance $D_{\alpha-11}$, sa variation relative est presque huit fois supérieure à celle de la nuance A-12, notamment à cause du développement de puits de matrice.

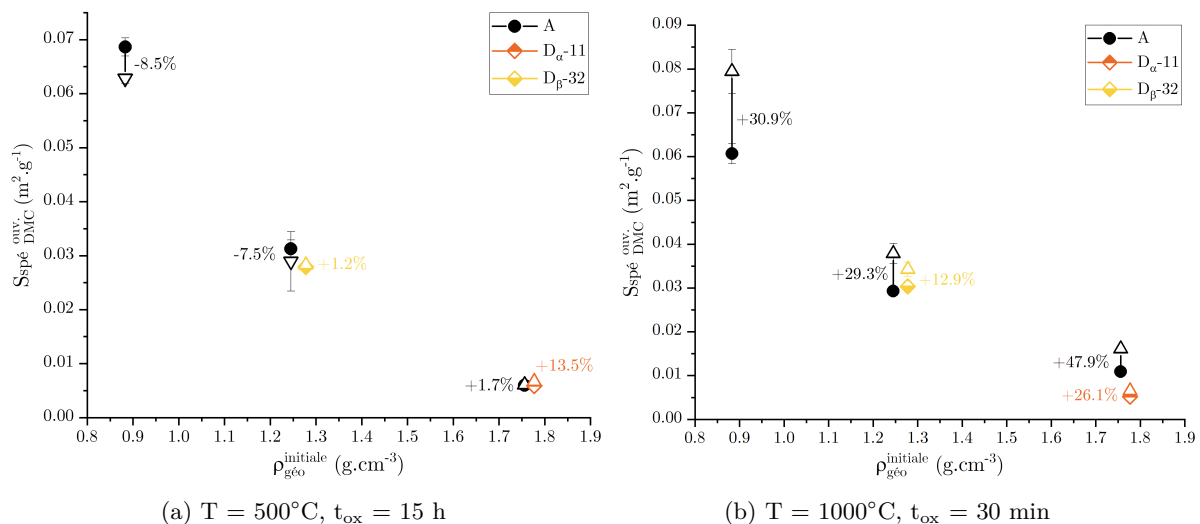


FIGURE 3.83 – Surface spécifique ouverte totale par *DMC* des textures A et D avant et après essai à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min. [\bullet : avant essai. ∇ ou ∇ : après essai. t_{ox} : temps d’oxydation.]*

À 1000°C, l’augmentation relative de surface spécifique ouverte de la nuance $D_{\alpha-11}$ est deux fois plus faible que celle de la nuance A-12. Au cours du processus d’oxydation en limitation par le transport de masse, $D_{\alpha-11}$ développe deux fois moins de surface ouverte par gramme de matériau que la nuance A-12,

* Les barres d’incertitudes de taille inférieure ou égale à celle des symboles ne sont pas affichées.

notamment par le fait que les fibres ne soient pas dénudées. La nuance D_{β} -32 présente elle aussi une variation relative de sa surface spécifique ouverte deux fois moins importante que celle de la nuance A-37. La réduction de la surface développée par les fils en volume et le recul de leur extrême surface contribue certainement à cette diminution.

3.4.4.3 Diamètre de pore effectif moyen

La Fig. 3.84 représente les diamètres hydrauliques des nuances de la texture D après oxydation, évalués via la méthode décrite en Section 2.2.2. Le diamètre hydraulique de la nuance D_{α} -11 a diminué après oxydation à 500°C pendant 15 h (Fig. 3.84a). Cette évolution est singulière par rapport aux comportements analysés précédemment. Elle illustre cependant le fait que la surface développée micro-géométrique croît plus vite que le taux de porosité augmente (Figs. 3.73a et 3.79b), du fait de la formation des tunnels de matrice par l'oxydation de la surface des fibres. Ce comportement est caractéristique de la création de pores micro-. Ceci ne peut toutefois pas être confirmé par porosimétrie mercure, mais le diamètre hydraulique rend compte de la diminution du diamètre de pore moyen. La nuance D_{β} -32 présente, quant à elle, une variation faible, voire nulle, de son diamètre hydraulique à cause de la faible variation simultanée de la porosité et de la surface ouverte micro-géométrique (Figs. 3.73a et 3.79b). En revanche, les résultats de porosimétrie mercure ont montré une augmentation simultanée du volume occupé par les pores micro- et macro- ce qui pourrait expliquer la stabilité de d_{DMC}^{hydrau} (Fig. 3.75a).

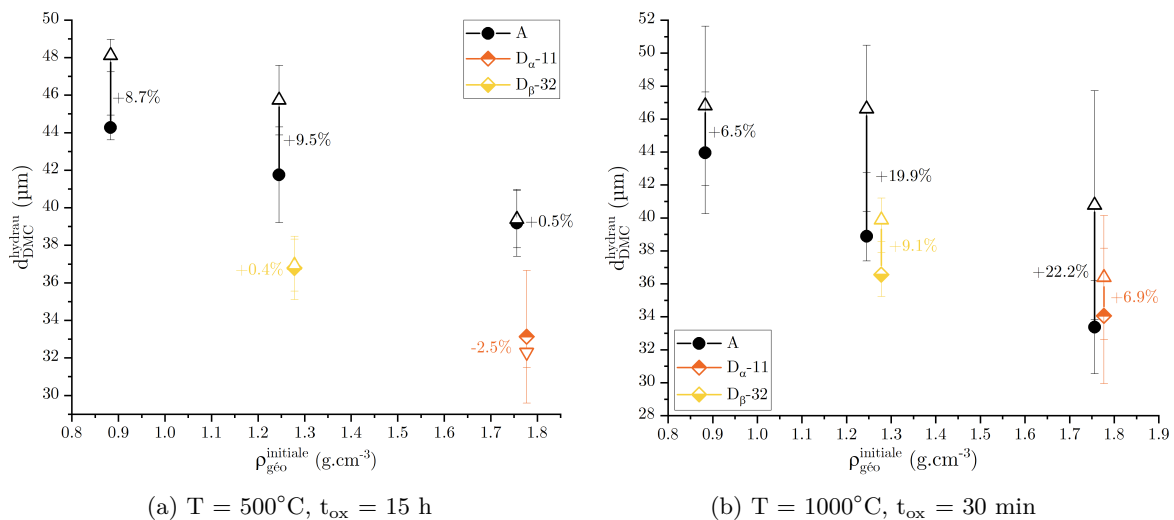


FIGURE 3.84 – Diamètre hydraulique par DMC des textures A et D avant et après essai d'oxydation à 500°C pendant 15 h et à 1000°C pendant 30 min sous air sec. [\bullet : avant essai. Δ ou ∇ : après essai. t_{ox} : temps d'oxydation.]

Après oxydation à 1000°C pendant 30 min, le diamètre hydraulique de la nuance D_{α} -11 présente une nette augmentation. Avec un taux de porosité croissant (Fig. 3.73b) et une surface ouverte micro-géométrique croissante (Fig. 3.79b), cela suggère l'ouverture de larges pores. Cette interprétation est confirmée par les résultats de porosimétrie mercure, qui ont montré une nette augmentation du volume occupé par les pores méso- et macro-, une augmentation de leur représentativité dans le volume total et l'apparition d'un second pic principal autour de 420 μm (Figs. 3.76 et 3.75b). Dans le cas de la nuance D_{β} -32, l'augmentation de d_{DMC}^{hydrau} est associée à l'importante augmentation du taux de porosité, alors que la diminution de sa surface ouverte micro-géométrique est faible puisqu'elle bénéficie simultanément de la réduction du diamètre des fils (*i.e.* diminution de σ_{DMC}^{ow}) et de l'ouverture des pores micro- en extrême surface (*i.e.* augmentation de σ_{DMC}^{ow}) (Figs. 3.74 et 3.75b). Ce comportement dual résulte du régime mixte d'oxydation.

3.4.5 Conclusion

La nuance D_{α} -11 présente des comportements (cinétique, morphologique, topologique) très distincts entre une oxydation en régime limité par la réaction (*i.e.* à basses températures) et limité par le transport de masse (*i.e.* à hautes températures).

En essai d'oxydation à 500°C, les fibres sont la phase majoritaire de la nuance $D_{\alpha-11}$ affectée par l'oxydation. Elles présentent la plus importante quantité de défauts intra-plan parmi les trois types de fibres de cette étude. Les analyses morphologiques par MEB et μ -CT ont montré un recul avancé de ces fibres créant des tunnels de matrice. Cette dernière, affichant une quantité de défauts moindre que la matrice constituant les nuances de la texture A, semble donc plus résistante à l'oxydation. Les caractérisations topologiques ont, quant à elles, montré une augmentation significative de la surface ouverte, et donc de la surface spécifique ouverte, environ huit fois plus importante que celle associée à la nuance de haute densité équivalente de la texture A, à cause de la création de ces pores micro-. De plus, les cinétiques d'oxydation ont été évaluées 30 à 40% supérieures à celle de la nuance A-12. Il reste à déterminer la résistance du matériau après oxydation face à des effets mécaniques pour savoir si l'oxydation des fibres sur une telle profondeur entraîne une fragilisation de la surface exposée du matériau. Cependant, dans le cas d'une application de col de tuyère, il est peu probable de rencontrer un tel régime d'oxydation.

En revanche, il semble que ce fort contraste de réactivité entre les fibres et la matrice, inversé par rapport à la texture A, joue en faveur de la nuance $D_{\alpha-11}$ à 1000°C lorsque les effets de diffusion en surface sont importants. En effet, les rugosités observées montrent un recul des fibres légèrement plus important que celui de la matrice. Cependant, les effets de diffusion, provoqués par l'activation cinétique de la matrice, empêchent la pénétration des gaz plus profondément dans les tunnels et maintiennent la réaction en surface. La fragilisation de la surface semble alors moins importante que pour les nuances de la texture A. Bien qu'une épaisseur de recul locale plus importante ait été identifiée, les cinétiques d'oxydation mesurées à 1000°C pour la nuance $D_{\alpha-11}$ sont environ 10% plus faibles que celle de la nuance A-12, en particulier en ce qui concerne le recul moyen de la surface. Les caractérisations morphologiques ont également montré que sa surface exposée par gramme de matériau au cours de l'oxydation était deux fois moins importante. Tous ces éléments indiquent qu'en régime limité par le transport de masse à 1000°C, la nuance $D_{\alpha-11}$ est plus résistante que son équivalent en densité de la texture A, avec un risque de fragilisation moindre, de meilleures performances cinétiques globales et une plus faible exposition de sa surface développée au cours de l'oxydation.

Grâce au traitement thermique subi par la nuance $D_{\beta-32}$, sa cinétique d'oxydation est plus faible que celle de la nuance de même densité de la texture A, que ce soit pour une température d'oxydation de 500°C ou de 1000°C. En effet, les études cinétiques ont montré une amélioration des performances de 60-70% à 500°C et d'environ 10% à 1000°C. Les analyses topologiques ont montré des ouvertures de porosités moindres tant sur le taux de porosité global que sur la surface spécifique développée. La différence majeure de comportement de cette nuance réside dans la présence simultanée d'une réaction d'oxydation volumique et surfacique à 1000°C. Ceci pourrait à terme remettre en question son intégrité globale sous l'effet d'une érosion mécanique intense, à partir d'une nuance initialement poreuse, bien que constituée à 50% de fibres par rapport à la nuance A-37 par exemple.

3.5 Caractérisation de la cinétique d'oxydation d'une matrice pyrocarbone laminaire rugueuse sous O_2 , H_2O et CO_2

L'analyse du comportement sous atmosphère air sec de la nuance A-37 en Section 3.1 a montré que, pour des basses températures inférieures ou égales à 500°C, la réaction d'oxydation est limitée par la cinétique en surface et dans le volume du composite poreux, et que la matrice est la seule phase cinétiquement active. Ceci permet alors de déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques de ce matériau PyC LR. Nous avons donc choisi d'évaluer ce comportement sous d'autres atmosphères oxydantes (H_2O , CO_2) dans le but d'identifier de nouveaux paramètres cinétiques.

3.5.1 Conditions d'oxydation et traitement des données

Les deux nouvelles atmosphères choisies sont : humide sous vapeur d' H_2O en proportion 20% / 80% en pression partielle avec N_2 ; et CO_2 en proportion 20% / 80% en pression partielle avec N_2 . Les températures choisies (800°C à 950°C sous H_2O , 800°C à 875°C sous CO_2) permettent de rester en régime limité par la réaction en volume et en surface (voir Section 3.5.5). Le détail des conditions d'oxydation est donné en Section 2.1.5.4. Les réactions d'oxydation considérées sont celles associées aux Éqs. R4 et R5.

Les matériaux à disposition sont des échantillons de la nuance A-37. Contrairement à la Section 3.1, où l'évaluation des cinétiques d'oxydation a été réalisée par rapport à la surface géométrique externe de l'échantillon, les cinétiques sont évaluées ici par rapport à la surface volumique micro-géométrique

développée de la matrice, afin d'obtenir des cinétiques représentatives de son comportement intrinsèque. La surface développée du volume poreux, définie par l'Éq. 2.23 (Section 2.2.2), est utilisée. Les cinétiques d'oxydation obtenues sous atmosphère air sec en Section 3.1 sont reconsidérées ici par rapport à cette surface volumique.

3.5.2 Comportement cinétique

La Fig. 3.85 présente l'évolution du burn-off τ défini par l'Éq. 2.19 (Section 2.1.5.5) en fonction du temps pour les trois atmosphères d'oxydation considérées. Une nette augmentation de la perte de masse en fonction de la température est constatée pour les trois atmosphères d'oxydation. La Fig. 3.85 souligne que la température initiatrice de l'activation thermique de l'oxydation est différente en fonction de l'espèce oxydante considérée. La notion de « basse température » est ainsi relative à chaque atmosphère.

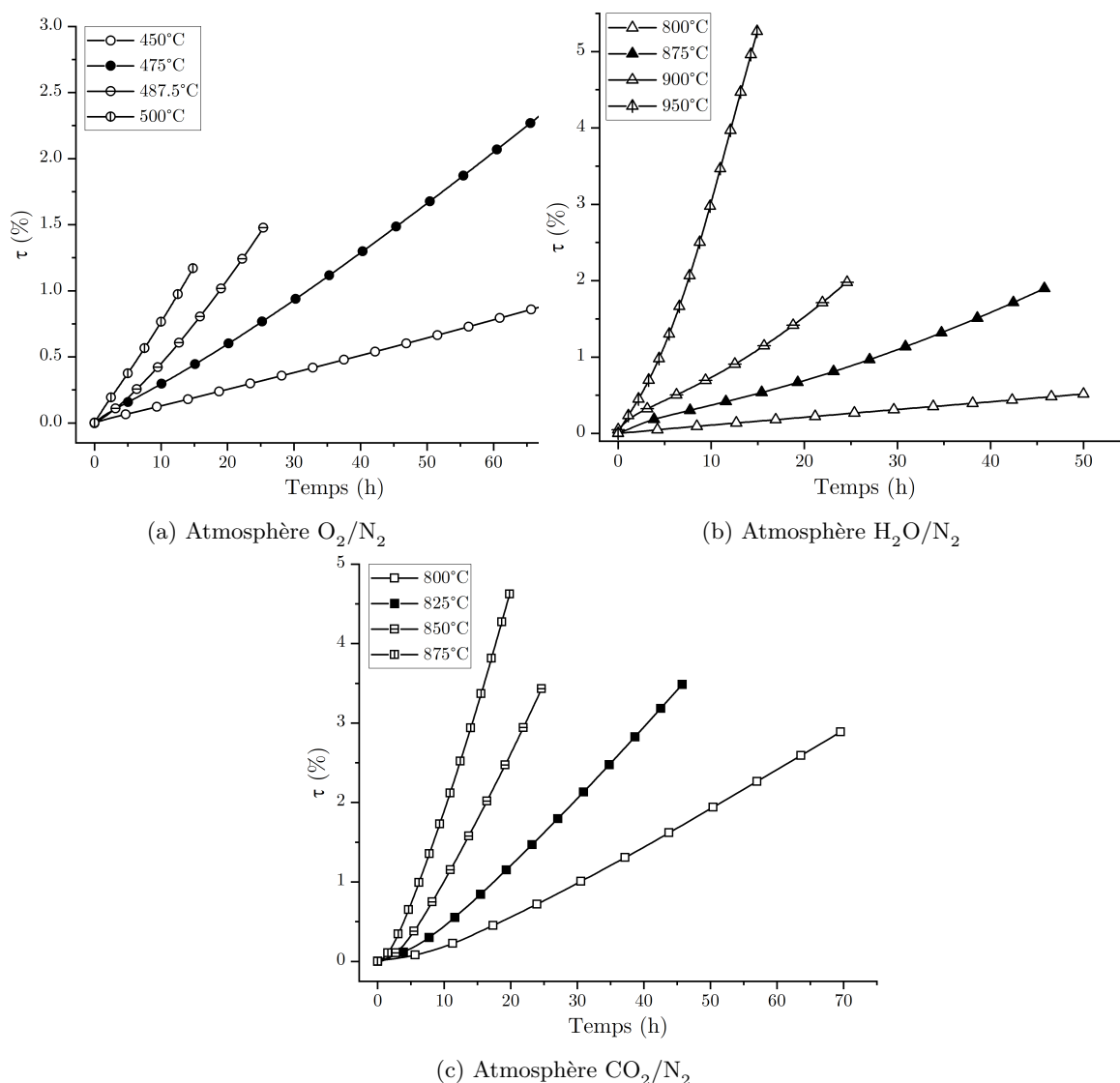


FIGURE 3.85 – Évolution du burn-off en fonction du temps sous (a) O₂/N₂, (b) H₂O/N₂ et (c) CO₂/N₂ en proportion 20%/80% à pression atmosphérique à différentes températures.

3.5.3 Identification des paramètres cinétiques

Le flux de matière expérimental par unité de surface du volume poreux j_{exp}^{vol} (g.m⁻².s⁻¹) est défini par l'Éq. 2.17 (Section 2.1.5.5). Il vérifie également l'Éq. 1.8a (Section 1.3.3) faisant intervenir la pression partielle de l'espèce oxydante. La constante de réactivité k (g.m⁻².s⁻¹.Pa^{-a}) vérifie la loi d'Arrhenius, décrite par l'Éq. 1.6 (Section 1.3.3), où le facteur pré-exponentiel k_0 est exprimé en g.m⁻².s⁻¹.Pa^{-a}. La pression partielle d'oxydant en contact avec la surface exposée vaut $P_{ox} = 20$ kPa, puisque le processus d'oxydation est supposé limité par la réaction en surface et en volume (démonstré en Section 3.5.5). Un

ordre partiel valant $a = 1$ est choisi dans le cas de la réaction face à O_2 , et un valant $a = 0,5$ est choisi face à H_2O et CO_2 , d'après la revue bibliographique réalisée dans le Chapitre 1, et en particulier sur la base des Tableaux 1.6 et 1.9.

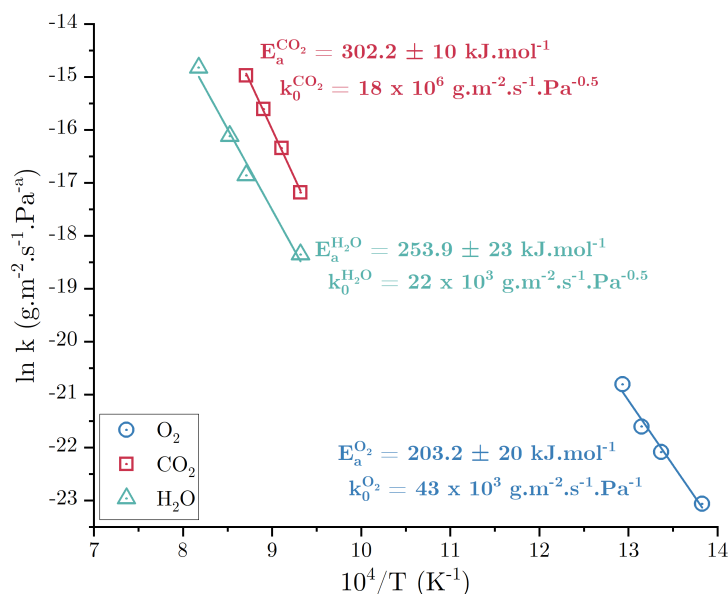


FIGURE 3.86 – Diagramme d’Arrhenius de la nuance A-37 sous O_2/N_2 , H_2O/N_2 et CO_2/N_2 en proportion 20%/80% à pression atmosphérique et régressions linéaires associées.

Le logarithme népérien de chacune des réactivités k , défini par l’Éq. 1.7 (Section 1.3.3), est calculé et représenté sur la Fig. 3.86. Une régression linéaire simple est réalisée afin de déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques : l’énergie d’activation et le facteur pré-exponentiel (Tableau 3.2). Le coefficient de corrélation R^2 , associé à chaque régression linéaire, est également indiqué.

Atmosphère	Température °C	k_0 $g.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-a}$	E_a $kJ.mol^{-1}$	R^2 -	
O_2/N_2	20/80	450 - 500	43×10^3	$203,2 \pm 20$	0,9810
H_2O/N_2	20/80	800 - 950	22×10^3	$253,9 \pm 23$	0,9839
CO_2/N_2	20/80	800 - 875	18×10^6	$302,2 \pm 10$	0,9981

TABLEAU 3.2 – Facteurs pré-exponentiels et énergies d’activation pour la matrice PyC LR de la nuance A-37 sous O_2/N_2 , H_2O/N_2 et CO_2/N_2 en proportion 20%/80% à pression atmosphérique.

D’après les valeurs des énergies d’activation seules, le classement suivant en termes d’activation thermique de l’oxydation de la matrice PyC LR peut être établi : $O_2 > H_2O > CO_2$ (*i.e.* > : plus réactif que). En revanche, en considérant les valeurs de j_{exp}^{vol} seules, sur les gammes de températures de l’étude, la matrice semble plus réactive sous CO_2 que sous H_2O (Fig. 3.86). Une discussion est apportée sur cet aspect en Section 3.5.6.4.

3.5.4 Caractérisations morphologiques et topologiques

3.5.4.1 Morphologies de surface et phase active dominante

La Fig. 3.87 présente des micrographies MEB de la surface de la nuance A-37 au niveau de l’extrémité d’un fil, à l’état vierge et après oxydation à la température la plus élevée pour chacune des trois atmosphères considérées.

L’aspect des marques d’oxydation sur la surface longitudinale de la matrice diffère selon l’atmosphère : des piqures sont observées sous O_2 , un aspect feuilleté sous H_2O , enfin un bosselage sous CO_2 .

Sous les atmosphères O_2 et CO_2 présentées par les Figs. 3.87b et 3.87d respectivement, les fibres sont

légèrement dénudées de la matrice. Elles ne semblent pas affectées par l'oxydation sur leur surface longitudinale et très peu sur leur surface transversale, à l'exception de quelques piqures. Leur réactivité dans ces conditions est plus faible que celle de la matrice.

Des précautions supplémentaires doivent être prises sous H₂O car les fibres semblent être davantage affectées que sous les autres atmosphères (Fig. 3.87c). Les surfaces transversales exposées des fibres et de la matrice semblent, dans cette situation, reculer à la même vitesse, puisque qu'il ne semble pas y avoir de différence de hauteur. Cependant, la surface développée (volumique) de la matrice est largement majoritaire, comme détaillée dans la section suivante, ce qui en fait la phase réactive dominante.

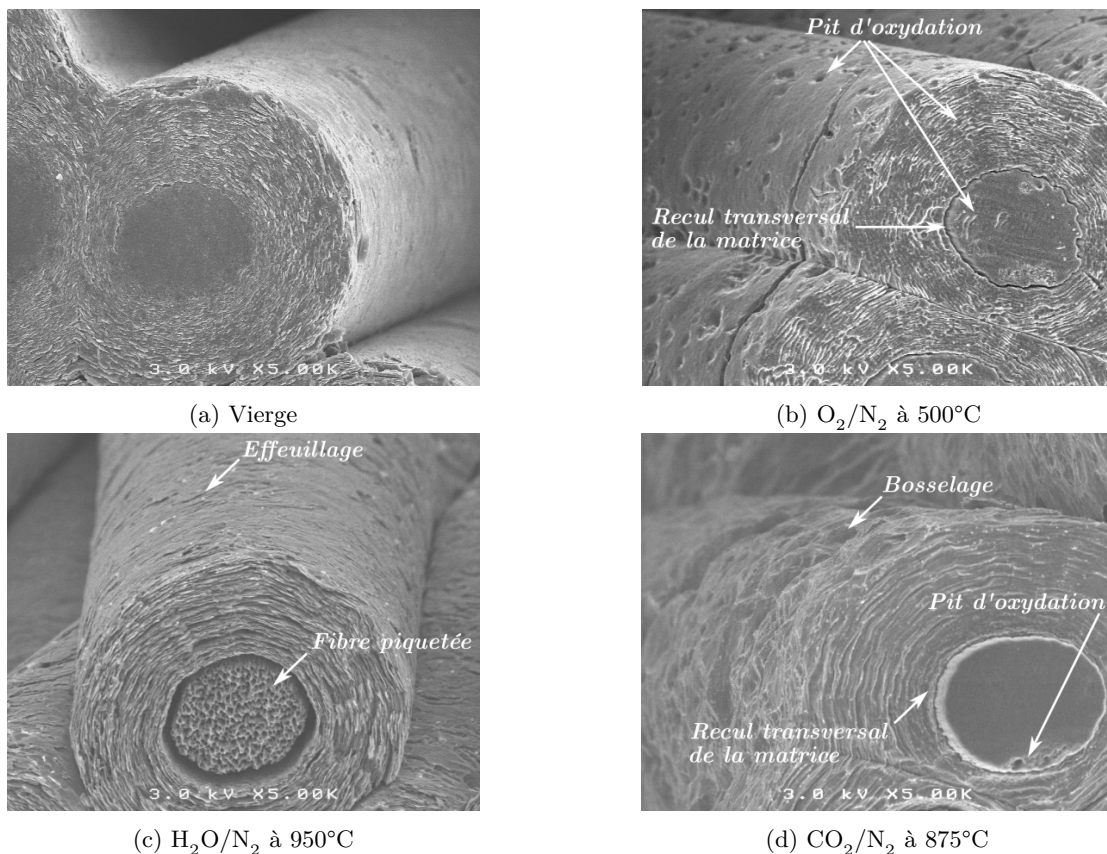


FIGURE 3.87 – Micrographies par MEB de l'extrémité d'un fil à différents états : (a) vierge ; après oxydation (b) sous O₂/N₂ à 500°C pendant 15 h ; (c) sous H₂O/N₂ à 950°C pendant 50 h ; sous CO₂/N₂ à 875°C pendant 70 h, en proportion 20%/80% à pression atmosphérique.

3.5.4.2 Étude de la topologie en volume

La Fig. 3.88 présente des tranches d'images μ -CT prises à cœur avant essai et les résidus associés après essais, sous les trois atmosphères considérées, à la température la plus élevée pour chacune d'entre elle (méthode exposée en Section 2.2.1). Les résidus sont ici représentés en blanc.

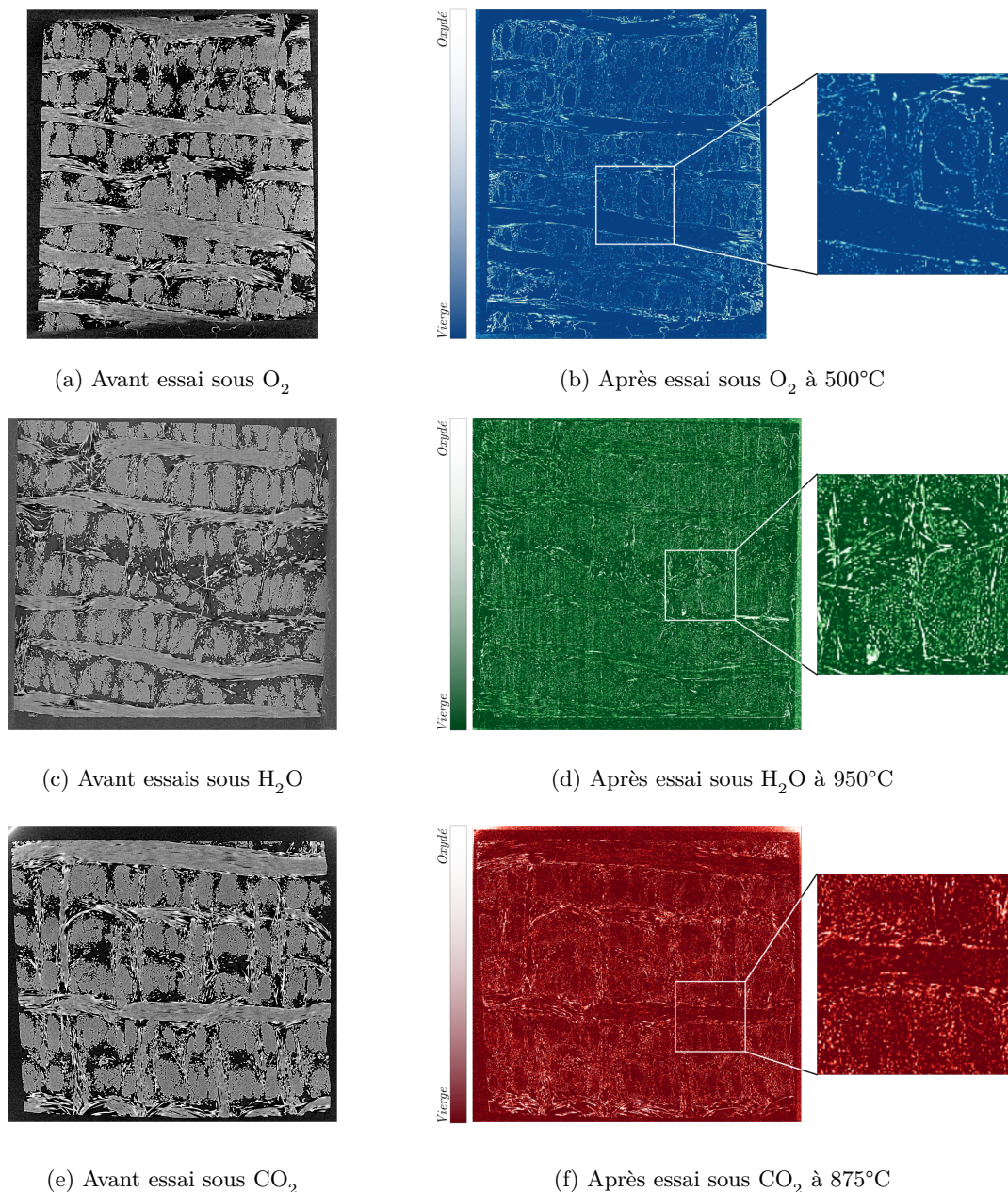


FIGURE 3.88 – Tranches à cœur d’images μ -CT avant essai et des résidus sous (a) O_2/N_2 , (b) H_2O/N_2 et (c) CO_2/N_2 en proportion 20%/80% à pression atmosphérique à différentes températures.

Les résidus sont principalement localisés autour et dans les fils de manière uniforme dans le volume poreux des échantillons. Ces zones oxydées marquées par les résidus correspondent à l’oxydation de la matrice intra- et inter-fils et inter-plies dans les pores micro-, méso- et macro- respectivement. À l’instar des constatations déjà réalisées en Sections 3.1.2.1 et 3.2.2.1 concernant l’oxydation de la nuance A-37 sous air sec, ces observations sont en faveur d’un régime d’oxydation limité par la réaction dans le volume. La matrice, présentant la surface développée largement majoritaire, est la phase réactive principale. Enfin, ces justifications apportées à la température d’oxydation la plus haute pour chacune des trois atmosphères, permet de l’affirmer pour les essais réalisés à des températures inférieures.

3.5.5 Régime d’oxydation limité par la réaction

Afin de pouvoir identifier les paramètres cinétiques intrinsèques de la matrice PyC LR, il est nécessaire de justifier la présence d’un régime d’oxydation limité par la réaction en surface, et surtout en volume.

3.5.5.1 À la surface externe

Le paramètre ζ (Éq. 2.22, Section 2.1.5.5) est utilisé pour prouver la limitation par la cinétique de réaction en surface externe du matériau pour les trois atmosphères considérées. Les valeurs calculées sont reportées en Fig. 3.89 et attestent de la présence d'un tel régime en étant situées en-dessous de ζ_{limite} .

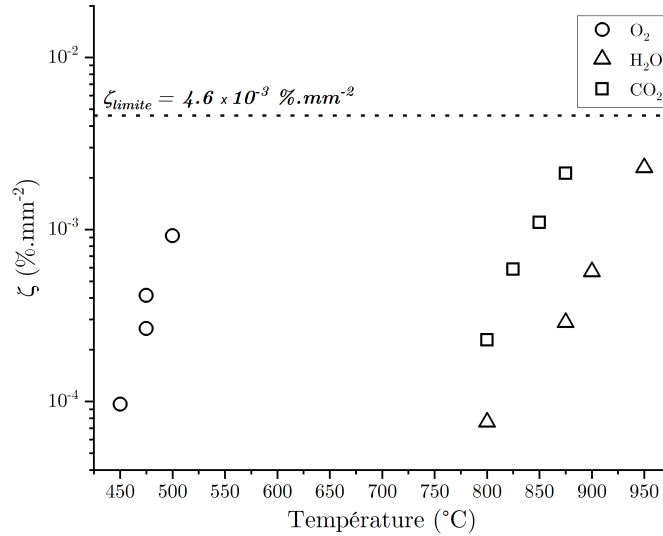


FIGURE 3.89 – Évolution de ζ avec la température pour les essais d'oxydation sous O₂/N₂, H₂O/N₂ et CO₂/N₂ en proportion 20%/80% à pression atmosphérique pour un débit de gaz total de 33,33 sccm.

3.5.5.2 Dans le volume poreux

La présence d'un régime d'oxydation limité par la réaction a été suggéré en premier lieu par les micrographies μ -CT de la Fig. 3.88. Une justification plus rigoureuse est proposée ici en s'appuyant sur le calcul du module de Thiele associé à la matrice Θ_m (Éq. 4.30, Chapitre 4). Ce paramètre est issu de la modélisation analytique du comportement à l'oxydation de la texture A, dont le détail est donné dans le Chapitre 4 suivant. Le paramètre Θ_m permet d'évaluer la prépondérance de la cinétique de réaction sur le transport de masse dans le volume du matériau poreux, et inversement, dans le phénomène global de la réaction hétérogène d'oxydation de la matrice. Par exemple, une valeur inférieure (*resp.* supérieure) à 1 indique une limitation de la réaction par la cinétique (*resp.* diffusion).

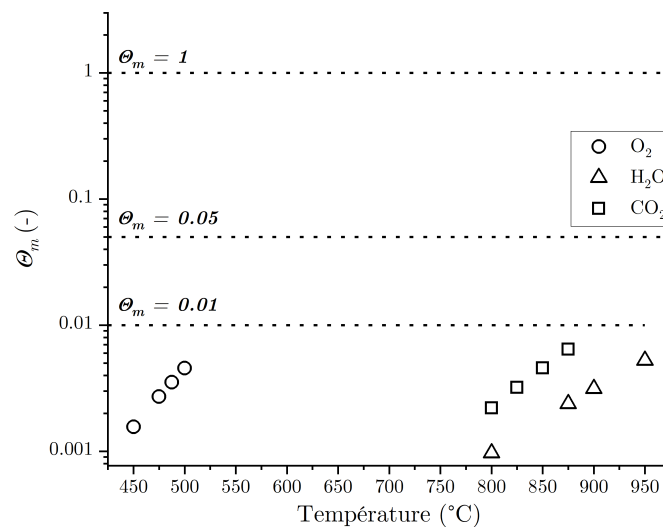


FIGURE 3.90 – Évolution du module de Thiele de la matrice avec la température pour les essais d'oxydation sous O₂/N₂, H₂O/N₂ et CO₂/N₂ en proportion 20%/80% à pression atmosphérique.

Les paramètres architecturaux constitutifs de Θ_m sont définis et calculés dans le Chapitre 4 pour la nuance A-37. Le coefficient de diffusion binaire D_0 ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) des espèces oxydantes dans le mélange gazeux est calculé via les valeurs déterminées par Massman [126] à chaque température d'oxydation. D'après les caractérisations topologiques réalisées en Section 3.5.4.2, la profondeur d'affectation δ_a est au moins égale à la demi-longueur de l'échantillon, pour toutes les atmosphères et températures considérées. Enfin, la réactivité hétérogène de la matrice $k_{het,m}$ ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) est obtenue grâce aux résultats du Tableau 3.2 en utilisant la concentration en espèces oxydantes C_0 ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$), exprimée par la loi des gaz parfaits à la température d'oxydation considérée à $P_{O_2} = 20$ kPa.

L'évolution de Θ_m dans chaque atmosphère d'oxydation pour toute température est représentée par la Fig. 3.90. Les valeurs en-dessous de 0,01 attestent du fait que la réaction d'oxydation de la matrice dans le volume poreux est limitée uniquement par sa cinétique, et qu'aucune limitation par le transport de masse intervient. Les paramètres cinétiques, déterminés en Section 3.5.3, sont donc des paramètres cinétiques intrinsèques associés au comportement à l'oxydation de la matrice PyC LR de la nuance A-37.

3.5.6 Comparaison des cinétiques à la littérature

Afin valider les valeurs de réactivités intrinsèques expérimentalement déterminées pour la matrice PyC LR, une comparaison à la littérature, en termes d'énergies d'activation et de flux de perte de masse, est proposée. Ces valeurs ont été collectées dans des travaux portant sur l'étude de différentes natures de carbone.

Espèce ox.	Référence	E_a $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$	Matériau carboné
O₂	Luo <i>et al.</i> [123]	121	C/C matrice ex-CVD
	Bertran <i>et al.</i> [13]	122	matrice ex-résine
	Chang et Rusnak [31]	146 - 181	C/C matrice ex-résine broyés
	McKee [130]	146 - 188	C/C matrice ex-brai
	Smith [172]	179,4	divers
	Dacic et Marinkovic [40]	184	matrice ex-CVD
	Rossberg [161]	209 - 243	carbones spectroscopiques
	<i>Ces travaux</i>	203,2	matrice ex-CVI PyC LR
H₂O	Qin <i>et al.</i> [154]	157,0	matrice ex-brai
	Libby et Blake [117]	175,3	particules de carbone
	Bradley <i>et al.</i> [20]	287,9	particules de graphite
	Rossberg [161]	334,7	carbones spectroscopiques
	<i>Ces travaux</i>	253,9	matrice ex-CVI PyC LR
CO₂	Ergun [55]	246,9	divers carbones activés
	Bradley <i>et al.</i> [20]	284,9	particules de graphite
	Golovina <i>et al.</i> [64]	313,8	graphites à BT
	Rossberg [161]	359,8	carbones spectroscopiques
	Shelef et Walker [169]	364	graphite spectroscopique
	McKee <i>et al.</i> [127, 128]	386,3	poudres de carbone isotrope
	<i>Ces travaux</i>	302,2	matrice ex-CVI PyC LR

TABLEAU 3.3 – Énergies d'activation de divers types de matériaux carbonés sous O₂, H₂O et CO₂ de la littérature et de cette étude. [BT = basses températures.]

Le Tableau 3.3 répertorie les valeurs d'énergies d'activation de cette étude et de la littérature déjà présentées dans le Chapitre 1. La Fig. 3.91 permet une comparaison visuelle en termes de flux de perte de masse j avec certaines des études citées dans le Tableau 3.3.

3.5.6.1 Sous O₂

D'après la Fig. 3.91a, le comportement à l'oxydation sous air sec de la matrice PyC LR se situe parmi les évolutions d'autres matériaux carbonés de diverses natures. En particulier, la cinétique d'oxydation de la matrice est bien positionnée jusqu'à 1300°C dans l'éventail de données des travaux de Smith [172] sur différents types de carbonés, de nature peu organisée à très graphitée.

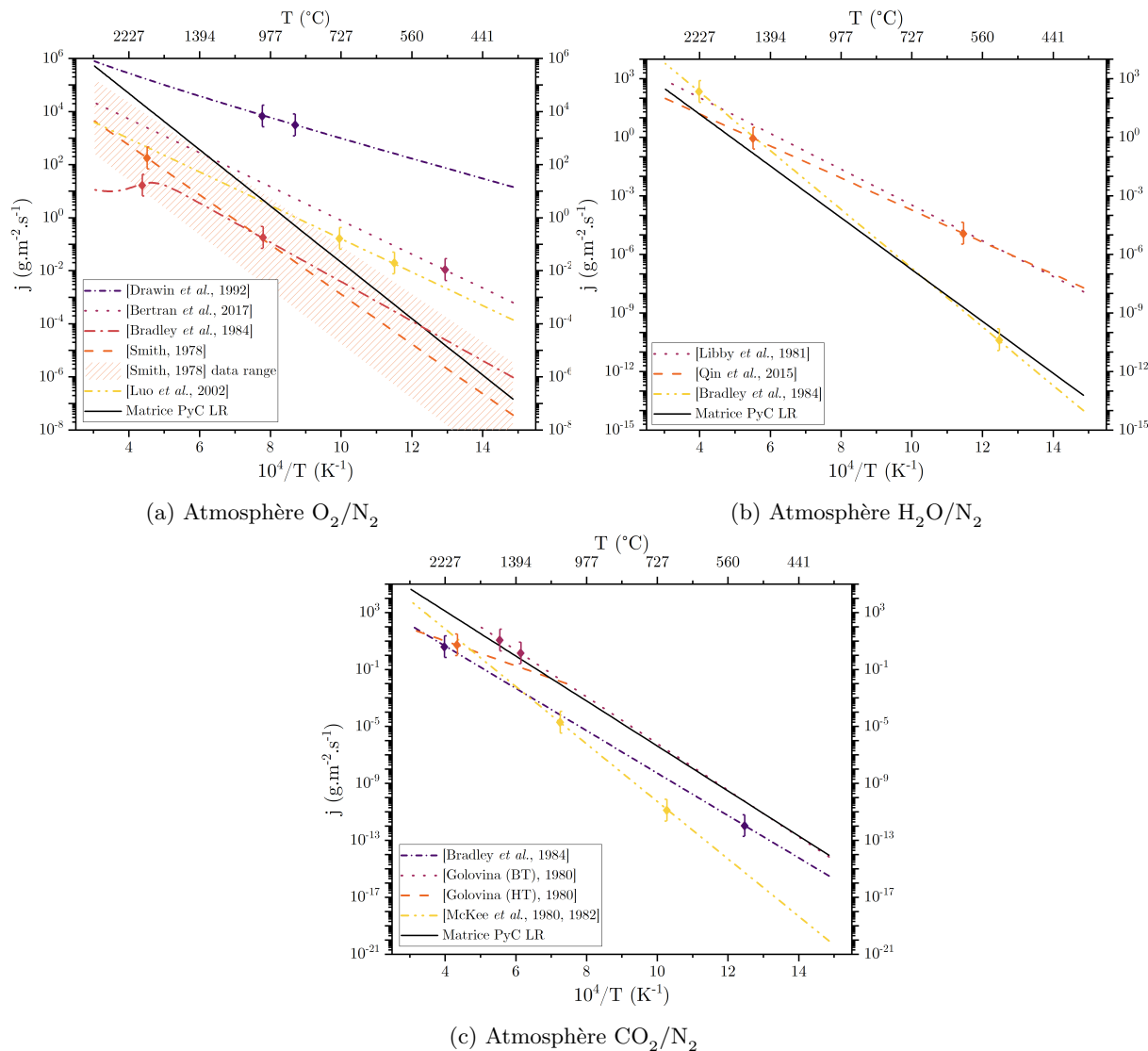


FIGURE 3.91 – Comparaison avec la littérature du flux de perte de masse de la matrice PyC LR sous (a) O₂, (b) H₂O et (c) CO₂. [BT = basses températures; HT = hautes températures; ◆ : limite de définition.] [13, 20, 48, 64, 117, 123, 127, 128, 154, 172]

Par ailleurs, son comportement est situé en-dessous de celui de la matrice ex-CVD, issue des travaux de Luo *et al.* [123] jusqu'à environ 980°C, et de celui de la matrice ex-résine issue des travaux de Bertran *et al.* [13], jusqu'à environ 1300°C. Il est également en-dessous de celui de la matrice ex-brai issue des travaux de Drawin *et al.* [48] jusqu'à environ 3000°C. La réactivité de la matrice de notre étude dépasse, à partir d'environ 550°C, celle des particules de graphite dont les réactivités sont rapportées par Chelliah *et al.* [34] issues des travaux de Bradley *et al.* [20]. Les travaux de Ehrburger *et al.* [54] et Lahaye *et al.* [103] ont mis en avant une forte corrélation entre la quantité de défauts intra-plan dans un matériau carboné et sa réactivité à l'oxydation (détail en Section 1.3.2). Les matrices ex-brai et ex-résine (et ex-CVD) sont connues pour présenter une quantité de défauts plus importante qu'une matrice PyC LR ex-CVI du fait des précurseurs utilisés et des procédés de fabrication. Une $FWHM_D$ de 133 cm⁻¹ est déterminée dans les travaux de Bertran *et al.* [13] pour la matrice ex-résine, contre 97,8 cm⁻¹ pour la matrice PyC LR ex-CVI de cette étude. Il est ainsi logique d'observer une réactivité plus faible de la matrice PyC LR par rapport à celle de la matrice ex-résine sur la Fig. 3.91a. D'un autre côté, la matrice PyC LR est

susceptible de présenter une quantité de défauts supérieure à celle des particules de graphites issues des travaux de Bradley *et al.* [20], connues pour être des matériaux très organisés, ce qui peut expliquer sa plus grande réactivité au-dessus de 500°C.

En termes d'énergies d'activation, la valeur de 203,2 kJ.mol⁻¹, déterminée pour la matrice de cette étude, présente une bonne correspondance avec les valeurs du Tableau 3.3, en particulier avec la valeur déterminée par Dacic et Marinkovic [40] de 184 kJ.mol⁻¹ sur une matrice ex-CVD. De plus, elle est supérieure à celle déterminée par Bertran *et al.* [13] de 122 kJ.mol⁻¹ pour une matrice ex-résine supposée moins résistante, pour les raisons mentionnées précédemment concernant la quantité de défauts intra-plan.

3.5.6.2 Sous H₂O

La Fig. 3.91b présente une comparaison de l'évolution du flux de perte de masse de la matrice de cette étude sous vapeur d'eau avec des données de la littérature. Jusqu'à environ 2225°C, sa courbe de comportement est située en-dessous de celle associée à une matrice ex-brai issue des travaux de Qin *et al.* [154]. Ceci atteste de sa meilleure résistance à l'oxydation de par ses caractéristiques microtexturales et microstructurales. Également, une très bonne correspondance est à noter avec l'évolution de la perte de masse des particules de graphite issues des travaux de Bradley *et al.* [20] : la perte de masse de la matrice PyC LR est située au-dessus, jusqu'à 675°C environ, attestant de sa plus faible résistance à l'oxydation par rapport à des matériaux mieux organisés.

Concernant la valeur d'énergie d'activation de la matrice PyC LR identifiée à 253,9 kJ.mol⁻¹, elle présente une très bonne correspondance avec celle déterminée par Bradley *et al.* [20] de 287,9 kJ.mol⁻¹ sur des particules de graphite. Par ailleurs, cette valeur est beaucoup plus élevée que celle déterminée sur une matrice ex-brai à 157 kJ.mol⁻¹, attestant une nouvelle fois de la meilleure résistance à l'oxydation d'un matériau PyC LR par rapport à des phases carbonées moins organisées.

3.5.6.3 Sous CO₂

De manière similaire, l'évolution du comportement de la matrice PyC LR sous CO₂ est cohérente avec la littérature, comme le montre la Fig. 3.91c, avec une très bonne insertion parmi les différentes références. Son évolution est très proche de celle des graphites à basses températures rapportées par Golovina [64]. Elle est située au-dessus des évolutions issues des travaux de Bradley *et al.* [20] et McKee *et al.* [127, 128] associées à des graphites, attestant une nouvelle fois de sa plus faible résistance à l'oxydation en comparaison avec des matériaux de structure graphitique hautement organisée.

Son énergie d'activation de 302,2 kJ.mol⁻¹ est aussi en adéquation avec la valeur de Bradley *et al.* [20] de 284,9 kJ.mol⁻¹ obtenue sur des particules de graphite, et avec celle de Golovina [64] obtenue sur des matériaux carbonés à basses températures identifiée à 313,8 kJ.mol⁻¹. D'un autre côté, les travaux de McKee *et al.* [127, 128] font état d'une énergie d'activation plus élevée à 386,3 kJ.mol⁻¹ sur des poudres de carbone isotrope. À l'autre extrémité, une énergie d'activation de 246,9 kJ.mol⁻¹ est déterminée par Ergun [55] sur différents carbones activés. Enfin, Shelef et Walker [169] ont déterminé une énergie d'activation de 364 kJ.mol⁻¹ sur un graphite spectroscopique sous une atmosphère purifiée de CO₂. L'ensemble de ces valeurs est résumé dans le Tableau 3.3.

3.5.6.4 Discussion

Le Tableau 3.3 suggère une tendance de résistance à l'oxydation sur la base des valeurs d'énergie d'activation des études de la littérature qui peut être résumée de la manière suivante : O₂ < H₂O < CO₂ (*i.e.* < : moins résistant que). En particulier, l'étude de Rossberg [161], réalisée sur un même matériau carboné, est cohérente avec cette hiérarchisation. Comme il a été souligné en Section 3.5.3, les énergies d'activation déterminées pour la matrice PyC LR de la nuance A-37 suivent également cet ordre.

Néanmoins, comme mentionné en Section 3.5.3, dans le cas de la matrice PyC LR de cette étude, le classement établi sur la base des énergies d'activation n'est pas suivi par le flux de perte de masse j_{exp}^{vol} (Fig. 3.92) pour des températures supérieures à 600°C, et diffère de ce qui est en général reporté dans la littérature sur cette gamme de températures. En revanche, en-dessous de 600°C, l'ordre de réactivité entre CO₂ et H₂O semble s'inverser d'après la Fig. 3.92. Les valeurs rapportées par Duviol [52] dans le Tableau 1.7 (Section 1.3.3) indiquent une réactivité plus forte sous H₂O que sous CO₂. Walker *et al.*

[190] mentionnent des travaux expérimentaux dans lesquels les flux de perte de masse d'un matériau carboné graphité sont 2,8 fois plus élevés sous H₂O que sous CO₂. Les flux de perte de masse associés aux particules de graphites des travaux de Bradley *et al.* [20] sont reportés sur la Fig. 3.92 et un comportement similaire est observé.

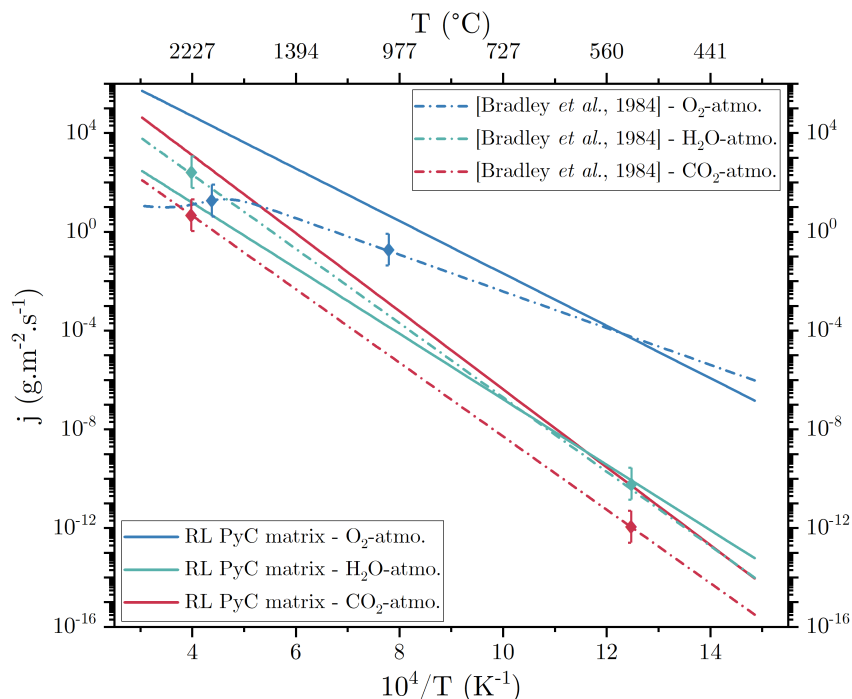


FIGURE 3.92 – Évolution du flux de perte de masse pour les particules de graphite issus des travaux de Bradley *et al.* [20] et ceux de la matrice PyC LR de ces travaux sous O₂/N₂, H₂O/N₂ et CO₂/N₂ en proportion 20%/80% à pression atmosphérique. [♦ : limites du domaine de définition.]

Toutefois, les tendances générales rapportées par la littérature peuvent être remises en perspective par rapport à celles déterminées dans cette étude.

Tout d'abord, comme détaillé en Section 1.3.3, l'énergie d'activation seule ne suffit pas à rendre compte de la réelle réactivité à l'oxydation. Le facteur pré-exponentiel doit également être considéré. Or, un manque d'information concernant ce paramètre est constaté dans la littérature, sous les trois atmosphères d'oxydation considérées. La gamme de température sur laquelle l'étude a été réalisée doit aussi être prise en compte. C'est pourquoi la classification établie précédemment sur la base des énergies d'activation n'est pas généralisable à tous les types de matériaux carbonés et n'est pas suffisante pour les classer en termes de réactivités, mais surtout, elle n'est pas représentative du comportement sur une large gamme de température. En effet, les valeurs issues des travaux de Bradley *et al.* [20] représentées sur la Fig. 3.92 en sont l'illustration : les particules de graphite deviennent plus résistantes à l'oxydation sous O₂ que sous H₂O à partir d'environ 1850°C, ce qui est en opposition avec la tendance présentée par les énergies d'activation.

D'un autre côté, la nature du matériau carboné doit être également évaluée. En effet, les travaux de Rossberg [161], Walker *et al.* [190] et Bradley *et al.* [20] portent sur des matériaux hautement organisés, ce qui n'est pas le cas de la matrice pyrocarbone de cette étude. Walker *et al.* [190] expliquent que la capacité de chimisorption d'une surface carbonée est fortement dépendante de ses hétérogénéités et de sa quantité de défauts. Ils rapportent également des travaux dans lesquels un phénomène de retardation de la réaction d'oxydation du carbone sous H₂O à cause de la chimisorption de l'hydrogène peut intervenir, ce dernier étant lui-même un produit de la réaction. Ceci étant dit, il peut être supposé que l'inversion de réactivité de la matrice PyC LR de cette étude, entre les atmosphères H₂O et CO₂ par rapport aux matériaux graphités, est due à ce phénomène de retardation, car présentant plus de défauts à sa surface elle y serait plus sensible. Certains sites actifs de la surface carbonée seraient alors peuplés par des atomes d'hydrogènes empêchant momentanément d'autres molécules d'H₂O de se fixer. Ces atomes d'hydrogènes disponibles peuvent provenir de : (i) la chimisorption directe d'un atome d'hydrogène à la surface du carbone lors de la désorption du CO au lieu de créer H_{2(g)}, et (ii) la chimisorption d'une molécule d'H_{2(g)} formée selon la réaction d'oxydation Éq. R5.

3.6 Conclusion

Cette vaste étude expérimentale a permis de focaliser la caractérisation du comportement à l'oxydation sur trois pôles principaux : (i) le contrôle du régime d'oxydation par la réaction elle-même ou le transport de masse dans le volume poreux et à la surface exposée, (ii) la maîtrise de la sensibilité et de la réactivité à l'oxydation des différentes phases carbonées constituant le matériau et leurs différences, et (iii) la connaissance de l'architecture et de la densification du C/C.

En effet, l'étude préliminaire sur la texture A a montré l'importance de cerner et maîtriser la compétition entre cinétique d'oxydation et transfert de masse s'établissant dans le volume poreux et à la surface externe du matériau poreux. Ce thème a été reproduit tout au long du chapitre à travers l'étude des différentes textures, et également, lors de la détermination de paramètres cinétiques.

Ensuite, la caractérisation du comportement à l'oxydation des nuances de la texture A a permis de démontrer et justifier expérimentalement la décroissance de la cinétique d'oxydation et de la vitesse de recul, ainsi que la réduction des longueurs et surfaces affectées par l'oxydation avec le taux de matrice initial du matériau. Le régime d'oxydation en limitation par le transport de masse est celui qui présente le plus grand intérêt dans cette étude puisqu'il se rapproche davantage des limitations réelles d'apport de masse au niveau d'un col de tuyère. Dans ce système, la réduction de la fragilisation de la surface composite exposée avec le taux de matrice a été démontrée. L'ensemble de cette étude permet d'arriver à la conclusion que le C/C poreux de plus forte fraction de matrice présentera les meilleures performances de résistance à l'oxydation.

La mise en parallèle de plusieurs textures et natures de C/C poreux a permis de faire ressortir le rôle de certains paramètres clés dans l'amélioration de la résistance à l'oxydation de ces matériaux : (i) la complexité de l'architecture liée soit au tissage, soit au taux de fibres, (ii) la réactivité individuelle de chacun des constituants, et (iii) le contraste de réactivité entre ces mêmes constituants.

Par ailleurs, des techniques de caractérisation diverses et complémentaires, expérimentales et numériques, ont été employées. Certaines de ces techniques n'avaient jusque-là jamais été mises à contribution dans l'étude du comportement à l'oxydation de C/C, et encore moins en fonction de leur taux de porosité initiale. Leur apport dans une telle étude a été démontré.

Enfin, une méthode originale d'identification de la cinétique hétérogène d'oxydation à « basses températures » d'une matrice PyC LR déposée par CVI a été mise en place et validée, constituant une des rares méthodes permettant ce type de caractérisation. Des paramètres cinétiques intrinsèques ont ainsi été déterminés sous air sec, vapeur d'eau et CO_2 , permettant d'agrémenter la littérature pour ce type de matériau, dans une certaine gamme de températures. L'identification de tels paramètres via une méthode similaire pourrait être envisagée pour d'autres types de matrices pyrocarbonées (LRé, LL, LS, I). D'autre part, cette étude souligne les limites techniques (gamme de température, débit de gaz) que présente l'ATG utilisée afin de pouvoir assurer une réaction d'oxydation en régime limité par la réaction, et ainsi de déterminer des paramètres intrinsèques. Dans l'objectif de lever ces contraintes techniques, le développement d'un moyen d'essai d'oxydation hautes températures et hauts débits de gaz en limite réactionnelle est envisagé dans le Chapitre 6.

Dans la suite, nous allons nous employer à décrire analytiquement les phénomènes identifiés expérimentalement conduisant à la dégradation du matériau de la texture A. L'objectif est d'établir une méthodologie afin de décrire la relation structure-réactivité de composites C/C poreux et de permettre d'identifier quantitativement les réactivités hétérogènes des différentes phases. Pour cela, les conditions expérimentales d'oxydation utilisées précédemment s'avèrent idéales par rapport aux conditions extrêmes et complexes d'un col de tuyère, où les phénomènes mécaniques et thermochimiques sont étroitement liés. De plus, la disposition de données morphologiques et cinétiques sur une large gamme de porosités permettra de valider le modèle, non seulement pour les C/C denses réels, mais également pour une plus large gamme de matériaux.

Chapitre 4

Reconstruction numérique et modélisation analytique du comportement à l'oxydation

Sommaire

4.1	Reconstruction numérique macroscopique d'un essai d'oxydation en ATG	188
4.1.1	Validation de la reconstruction numérique en conditions maîtrisées	188
4.1.2	Reconstruction des essais d'oxydation à 1000°C de la texture A	189
4.2	Développement d'un modèle analytique de comportement à l'oxydation	190
4.2.1	Description du problème	190
4.2.2	Solution au problème	192
4.2.3	Identification des réactivités hétérogènes	196
4.3	Exploitation des résultats expérimentaux (<i>texture A</i>) et validation du modèle	198
4.3.1	Complément de données expérimentales	199
4.3.2	Paramètres cinétiques des fibres ex-PAN et de la matrice PyC LR	199
4.3.3	Longueurs d'affectation par l'oxydation	202
4.3.4	Réactivité effective et vitesse de recul	205
4.3.5	Évaluation de la compétition réaction-diffusion	207
4.3.6	Conclusion sur la validation du modèle analytique	209
4.4	Interprétation des comportements cinétiques et morphologiques des autres textures de C/C	209
4.4.1	Interprétation des résultats de la texture D	209
4.5	Conclusion	212

4.1 Reconstruction numérique macroscopique d'un essai d'oxydation en ATG

La revue bibliographique réalisée en Section 1.5 a montré d'une part la difficulté de connaître l'environnement thermochimique lors d'un essai d'oxydation ou d'ablation, et d'autre part la nécessité de l'identifier afin d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes et l'interprétation des résultats. Cette section concerne la reconstruction numérique des essais d'oxydation réalisés en ATG sous air sec, avec la méthode détaillée en Section 2.2.3. Tout d'abord, une étape de validation de la représentativité de la reconstruction est exposée. Elle est réalisée en conditions maîtrisées à basses températures en régime limité par la réaction en surface, selon les résultats de la Section 3.1. Puis, les reconstructions numériques des essais de comportement à l'oxydation des nuances de la texture A à hautes températures sous air sec (Sections 3.1 et 3.2) sont présentées.

4.1.1 Validation de la reconstruction numérique en conditions maîtrisées

La représentativité de la reconstruction numérique de l'ATG est évaluée sur la base des essais d'oxydation de la nuance A-37 en RLR en surface du matériau entre 450°C et 500°C (Section 3.1). Les flux de perte de masse expérimentaux $j_{exp}^{géo}$ associés permettent d'identifier dans un premier temps les valeurs des réactivités effectives numériques k_{app} , grâce à la méthode détaillée en Section 2.2.3 et à l'Éq. 2.27 de cette même Section. Puis, l'évolution des valeurs de réactivités effectives numériques est comparée à celle des flux de perte de masse expérimentaux sous la forme d'un diagramme d'Arrhenius (Fig. 4.1).

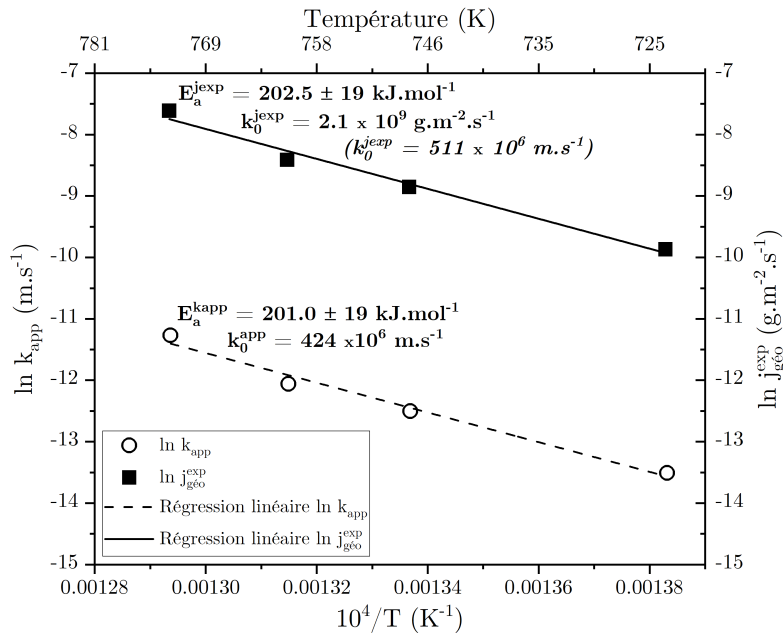


FIGURE 4.1 – Diagramme d'Arrhenius de la réactivité de la surface effective d'après la reconstruction numérique et du flux de perte de masse d'après l'expérience.

Une énergie d'activation est déterminée pour k_{app} par régression linéaire (Éqs. 1.6 et 1.7, Section 1.3.3), et celle de $j_{exp}^{géo}$ identifiée en Section 3.1 est de nouveau représentée. Les énergies d'activation de k_{app} et $j_{exp}^{géo}$ sont très proches, indiquant une représentativité correcte des mécanismes chimiques et des phénomènes de diffusion par la reconstruction numérique dans des conditions maîtrisées. De plus, la valeur de l'ordonnée à l'origine de k_{app} peut être déterminée via le diagramme d'Arrhenius de la Fig. 4.1. Elle est notée k_0^{app} et est évaluée à $424 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. En parallèle, la reconstruction numérique des essais à basses températures permet d'estimer la concentration en dioxygène à la paroi C_b (ou C_b, O_2), entre 450°C et 500°C, afin de convertir $k_0^{j_{exp}}$ en m.s^{-1} pour permettre la comparaison avec k_0^{app} . Elle est estimée à $3,3 \text{ mol.m}^{-3}$, ce qui correspond à la concentration d' O_2 en entrée de l'enceinte (soit C_0, O_2). Ce résultat atteste donc de la présence du RLR en surface de l'échantillon. Le facteur pré-exponentiel $k_0^{j_{exp}}$ (correspondant à k_0 dans le Tableau 3.1, Section 3.1) équivaut alors $k_0^{j_{exp}} = 511 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ en considérant $a = 1$. Il est du même ordre de grandeur que k_0^{app} . L'écart relatif entre ces deux valeurs étant de moins de 20%, indique également une

bonne représentativité de la reconstruction numérique par rapport aux données expérimentales dans des conditions maîtrisées. Par ce biais, la reconstruction numérique d'un essai en ATG est validée en RLR.

4.1.2 Reconstruction des essais d'oxydation à 1000°C de la texture A

Après cette étape de validation, la reconstruction de l'environnement thermochimique des essais de comportement à l'oxydation à hautes températures sous air sec des nuances de la texture A peut être réalisée d'après la méthode détaillée en Section 2.2.3. Les températures d'essai considérées sont : 900°C, 1000°C et 1100°C pour la nuance A-37, et 1000°C pour les nuances A-55 et A-12. D'après les considérations thermodynamiques détaillées en Section 1.3.1 et par les détails apportés dans l'Annexe B, $\text{CO}_{(g)}$ est le produit d'oxydation majoritaire. La réaction modélisée est donc celle décrite par l'Éq. R2. Les flux de perte de masse j_{exp}^{geo} correspondants, qui ont été précédemment détaillés dans les Sections 3.1.1 et 3.2.1, sont utilisés comme données d'entrée.

La Fig. 4.2 présente, à titre d'exemple, la reconstruction numérique de l'essai d'oxydation A-37-1000 en ATG en termes de champs de température, de vitesse de gaz, et de fraction molaire de réactifs et de produits.

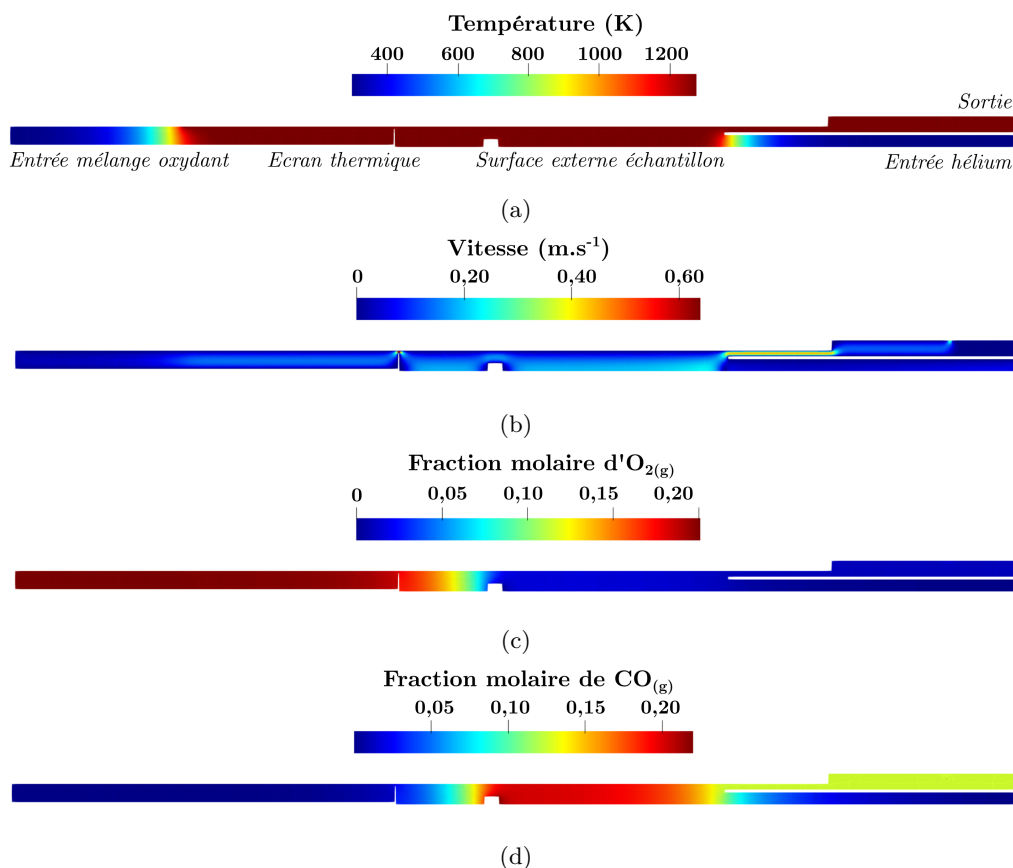


FIGURE 4.2 – Reconstruction numérique CFD sur *ANSYS Fluent* de l'essai d'oxydation en ATG de la nuance A-37 à 1000°C sous air sec (voir Tableau 4.1 données d'entrée et de sortie) : (a) Température (K); (b) Vitesse (m.s^{-1}); (c) Fraction molaire d' O_2 ($\text{O}_{2(g)}$); (d) Fraction molaire de CO ($\text{CO}_{(g)}$).

Le Tableau 4.1 regroupe les données d'entrée de la modélisation : coefficient de diffusion (D_0) d'après les données de Massman [126], flux de perte de masse j_{exp}^{geo} ; ainsi que les données de sortie : concentration et pression partielle à la paroi en O_2 ($C_b, \text{O}_2, P_b, \text{O}_2$), les réactivités apparentes (k_{app}) identifiées. L'essai reproduit est dénommé par le nom de l'échantillon accompagné de la température d'essai.

Quelques interprétations de comportement peuvent déjà être réalisées à partir du Tableau 4.1. Pour la nuance A-37, la concentration en oxydant à la paroi diminue avec la température lorsque la réactivité de la surface effective augmente. Ceci illustre la dualité des phénomènes en présence : (i) l'activation de la cinétique globale à cause de l'augmentation de la température et (ii) la diminution de la disponibilité en

Essai	Données d'entrée		Données de sortie		
	$j_{exp}^{géo}$ $g.m^{-2}.s^{-1}$	D_0 $m^2.s^{-1}$	C_{b, O_2} $mol.m^{-3}$	P_{b, O_2} kPa	k_{app} $m.s^{-1}$
A-55-1000	$0,219 \pm 0,001$	$2,3 \times 10^{-4}$	0,20	2,1	$8,9 \times 10^{-2}$
A-37-900	$0,208 \pm 0,001$	$2,0 \times 10^{-4}$	0,31	3,0	$5,6 \times 10^{-2}$
A-37-1000	$0,224 \pm 0,004$	$2,3 \times 10^{-4}$	0,19	2,0	$9,9 \times 10^{-2}$
A-37-1100	$0,250 \pm 0,001$	$2,5 \times 10^{-4}$	0,10	1,1	$2,0 \times 10^{-1}$
A-12-1000	$0,219 \pm 0,003$	$2,3 \times 10^{-4}$	0,20	2,1	$8,9 \times 10^{-2}$

TABLEAU 4.1 – Données d'entrée et de sortie de la reconstruction numérique des essais d'oxydation à hautes températures (pour $P_0, O_2 = 20$ kPa en entrée).

oxydant (proportionnelle à la croissante consommation de ce dernier par la surface).

D'autre part, la différence de $j_{exp}^{géo}$ est trop faible pour qu'une variation de concentration et de réactivité de surface soit révélée via la reconstruction numérique entre les essais A-55-1000, A-37-1000 et A-12-1000. Ceci est en réalité logique puisqu'en Section 3.2.1 a été mis en avant la très faible fluctuation du flux de perte de masse $j_{exp}^{géo}$ à 1000°C entre les nuances, attestant d'une saturation de la consommation et de la présence d'une forte limitation de la cinétique par la diffusion.

La reconstruction numérique considérée ici reproduit seulement les phénomènes à l'échelle macroscopique de la surface géométrique uniformisée et, à juste titre, ne représente nullement les caractéristiques des échelles inférieures permettant de différencier les nuances entre elles, telles que les fractions de matrice et les taux de porosité. En réalité, cette absence de différence atteste donc de la représentativité de la reconstruction numérique à l'échelle macroscopique de la surface géométrique. Afin d'observer des différences plus fines entre les nuances, il est nécessaire de s'intéresser aux caractéristiques citées précédemment et de considérer une modélisation à une échelle inférieure.

4.2 Développement d'un modèle analytique de comportement à l'oxydation

Dans cette section, une extension du modèle analytique associé à l'oxydation de feutres de carbone présenté en Section 1.5.1.2 est proposée en étant adaptée à la description de l'oxydation d'un C/C poreux constitué de deux phases carbonées solides de réactivités distinctes (*i.e.* fibres et matrice) en régime stationnaire. Un intérêt particulier est apportée au cas où la matrice est plus réactive que les fibres, étant le cas de la texture A, caractérisée expérimentalement en Section 3.2. Dans cette configuration de réactivité, une dénudation des fibres de la matrice ainsi qu'une affectation en profondeur de la matrice ont pu être constatées. Le modèle ainsi développé en 1D permettra de lier la réponse du matériau à l'oxydation à ses paramètres morphologiques et physico-chimiques.

4.2.1 Description du problème

Comme seules les profondeurs et longueurs d'affectation du matériau sont considérées, le modèle est uni-dimensionnel selon x (Fig. 4.3). La possibilité d'un gradient thermique n'est pas envisagée, considérant une température uniforme au sein du matériau. Ceci est justifié par le fait que les profondeurs affectées ne sont pas importantes ; ainsi la différence de température entre la surface et le point le plus profondément affecté par l'oxydation reste faible comparée à la température moyenne. Le milieu poreux est considéré initialement homogène ; pendant l'oxydation, il est susceptible de développer une distribution de porosité $\varepsilon(x)$, de fraction de fibres $\phi_f(x)$ et de matrice $\phi_m(x)$, dans la profondeur sous la surface, reliés par l'équation suivante :

$$\varepsilon(x) = 1 - \phi_f(x) - \phi_m(x) \quad (4.1)$$

Dans le cas où la matrice est plus réactive que la fibre, le solide en cours d'oxydation est séparé en deux zones : une première zone, la plus proche de la surface, dans laquelle restent les fibres seules en cours d'oxydation, appelée domaine des *{fibres}* ; une seconde zone plus en profondeur appelée domaine *{fibres}*

+ *matrice*}, où la matrice, recouvrant les fibres intactes, est en cours d'oxydation. En-dessous de ces deux zones, se trouve le matériau vierge. Une description similaire a été réalisée en Section 3.2. Ici, la Fig. 4.3 reproduit cet énoncé de manière généraliste en prenant en compte les annotations du modèle.

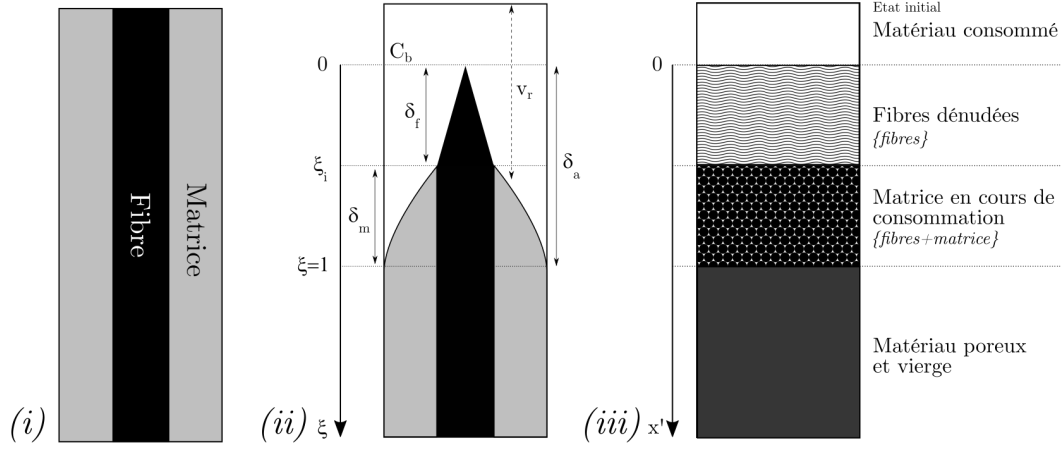


FIGURE 4.3 – Schéma simplifié de la morphologie sur laquelle repose le modèle analytique et notations. [(i) état initial fibre/matrice. (ii) en cours d'oxydation stationnaire fibre/matrice. (iii) en cours d'oxydation stationnaire global].

La surface interne du matériau est décrite par $\sigma_{v,i}$, i représentant soit les fibres soit la matrice, dont les expressions ont été données en Section 2.3.1.3 par les Éqs. 2.28a et 2.28b. Elles sont alors simplifiées selon :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{v,f}(x) = \frac{4}{d_f^*} \sqrt{\phi_{f,0}} \tilde{\sigma}_{v,f}(x) \\ \sigma_{v,m}(x) = \frac{4}{d_m^*} \tilde{\sigma}_{v,m}(x) \end{array} \right. \quad (4.2a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{v,f}(x) = \frac{4}{d_f^*} \sqrt{\phi_{f,0}} \tilde{\sigma}_{v,f}(x) \\ \sigma_{v,m}(x) = \frac{4}{d_m^*} \tilde{\sigma}_{v,m}(x) \end{array} \right. \quad (4.2b)$$

où $\tilde{\sigma}_{v,f}(x) = \sqrt{\phi_f(x)}$ et $\tilde{\sigma}_{v,m}(x) = -1 + J\varepsilon(x) + K\varepsilon(x)^2 + L\varepsilon(x)^3 + M\varepsilon(x)^4$, et d_i^* est appelée *longueur caractéristique* de la phase i . On suppose également que la surface interne totale σ_v est issue de la juxtaposition des deux contributions de la fibre et de la matrice (Fig. 2.24, Section 2.3.1.3).

Le coefficient de diffusion du milieu poreux a également été défini précédemment par l'Éq. 2.29 (Section 2.3.1.3). Il est ici simplifié comme suit, sans grande perte de précision :

$$D_p = D_0 \frac{\varepsilon^{1+\alpha}}{\eta_{lim}} \quad (4.3)$$

où α and η_{lim} sont les moyennes des paramètres géométriques (*i.e.* topologiques) de diffusion $\alpha_{b,j}$ et $\eta_{j,lim}$, sur les directions $j = x$ et y considérées. Les valeurs sont renseignées dans le Tableau 4.2. Dans la suite, le paramètre $\gamma = 1 + \alpha$ (exposant d'Archie condensé) sera utilisé.

Direction	$\eta_{j,lim}$	$\alpha_{b,j}$
x	1,566	0,559
y	1,227	0,620
z	1,420	0,776
Moyenne sur $x - y$	1,40	0,60

TABLEAU 4.2 – Paramètres associés au coefficient de diffusion effectif [32].

Les évolutions du coefficient de diffusion effectif D_p en Fig. 4.4 montrent une décroissance des capacités de diffusion des gaz dans le milieu poreux lorsque : (i) la porosité diminue (*i.e.* $\phi_{f,0}$ et $\phi_{m,0}$ croissent), et (ii) que les paramètres géométriques de diffusion η_{lim} et γ augmentent.

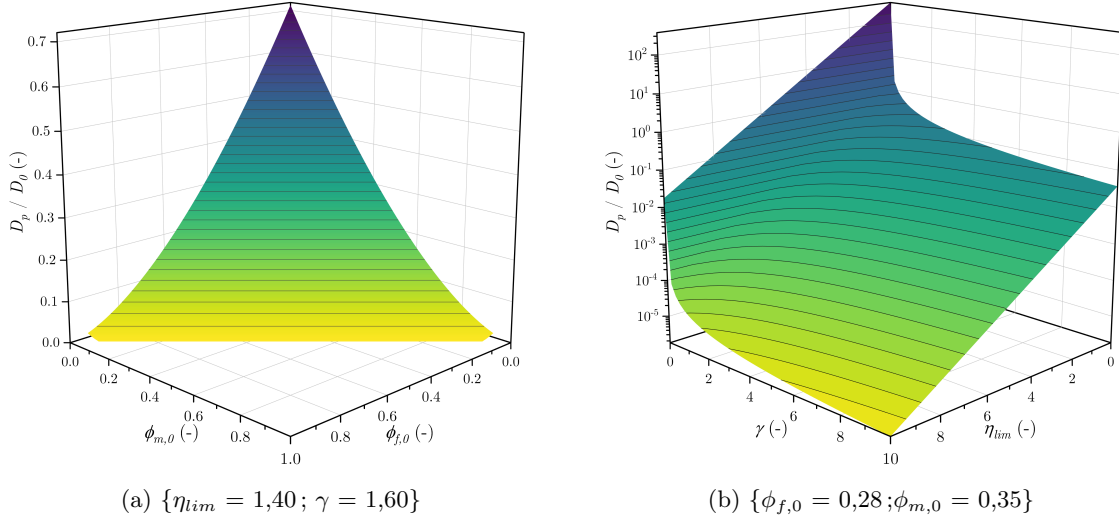


FIGURE 4.4 – Évolution du coefficient de diffusion effectif D_p (normalisé par D_0) en fonction (a) de la porosité (*i.e.* $1 - \phi_{f,0} - \phi_{m,0}$), (b) des paramètres géométriques de diffusion η_{lim} et γ pour $\varepsilon = 0,37$.

Le bilan massique associé aux gaz dans le milieu poreux résulte de la combinaison de leur diffusion et de la réaction chimique avec le solide, et satisfait l'équation suivante :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-D_p \varepsilon(x, t) \nabla C(x, t) \right) = -\sigma_v(\phi_f(x, t), \phi_m(x, t)) k_{het, i} C(x, t) \quad (4.4)$$

où $k_{het, i}$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) est la réactivité hétérogène de la phase solide $i \in \{m, f\}$ – de la fibre ou de la matrice – avec le dioxygène, et $C(x, t)$ la concentration en espèces oxydantes dans le milieu poreux définie au temps t à la position x . Un ordre partiel de réaction de 1 a été choisi d'après l'analyse bibliographique du Chapitre 1.

Le bilan massique dans chacun des domaines solides est défini de la manière suivante :

$$\begin{cases} -\frac{\partial \phi_f(x, t)}{\partial t} = \Omega_{s, f} \sigma_{v, f}(\phi_f(x, t)) k_{het, f} C(x, t) & (4.5a) \\ -\frac{\partial \phi_m(x, t)}{\partial t} = \Omega_{s, m} \sigma_{v, m}(\phi_m(x, t)) k_{het, m} C(x, t) & (4.5b) \end{cases}$$

où $\Omega_{s, i} = \frac{M_C}{\rho_{s, i}}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est le volume molaire de la phase solide considérée $i \in \{m, f\}$. M_C est la masse molaire du carbone, égale pour les fibres et la matrice.

La combinaison de l'Éq. 4.4 avec les Éqs. 4.5a et 4.5b conduit à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \nabla \cdot \left((1 - \phi_m - \phi_f)^\gamma \frac{D_0}{\eta_{lim}} \nabla C \right) - \Omega_{s, m}^{-1} \frac{\partial \phi_m}{\partial t} - \Omega_{s, f}^{-1} \frac{\partial \phi_f}{\partial t} = 0 \quad (4.6)$$

L'existence d'un régime stationnaire d'oxydation a été prouvé expérimentalement en Sections 3.1 et 3.2. Ainsi une vitesse de recul moyenne v_r est définie. Un référentiel accompagnant le front d'oxydation peut être défini selon la coordonnée $x' = x - v_r t$ et le temps $t' = t$.

Les Éqs. 4.5a, 4.5b et 4.6 sont transformées de la manière suivante :

$$\begin{cases} v_r \frac{d\phi_f}{dx'} = \Omega_{s, f} \sigma_{v, f}(\phi_f) k_{het, f} C & (4.7a) \\ v_r \frac{d\phi_m}{dx'} = \Omega_{s, m} \sigma_{v, m}(\phi_m) k_{het, m} C & (4.7b) \\ v_r \frac{dC}{dx'} + \frac{d}{dx'} \left((1 - \phi_m - \phi_f)^\gamma \frac{D_0}{\eta_{lim}} \frac{dC}{dx'} \right) - v_r \Omega_{s, m}^{-1} \frac{d\phi_m}{dx'} - v_r \Omega_{s, f}^{-1} \frac{d\phi_f}{dx'} = 0 & (4.7c) \end{cases}$$

4.2.2 Solution au problème

Une intégrale première apparaît dans l'Éq. 4.7c :

$$C + (1 - \phi_m - \phi_f)^\gamma \frac{D_0}{\eta_{lim} v_r} \frac{dC}{dx'} - \phi_m \Omega_{s, m}^{-1} - \phi_f \Omega_{s, f}^{-1} = I_1 \quad (4.8)$$

En s'intéressant aux conditions aux limites $x' \rightarrow \infty$ où le gaz est intégralement consommé, il est aisé d'identifier que I_1 est égale à $-\phi_{m,0}\Omega_{s,m}^{-1} - \phi_{f,0}\Omega_{s,f}^{-1}$. Ainsi, l'Éq. 4.8 devient :

$$C + (1 - \phi_m - \phi_f)^\gamma \frac{D_0}{\eta_{lim} v_r} \frac{dC}{dx'} - (\phi_m - \phi_{m,0}) \Omega_{s,m}^{-1} - (\phi_f - \phi_{f,0}) \Omega_{s,f}^{-1} = 0 \quad (4.9)$$

Pour des raisons de simplification, les quantités sans dimension suivantes sont introduites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi = \frac{C}{C_b} \end{array} \right. \quad (4.10a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi = \frac{x'}{\delta_a} \text{ pour } x' \in [0; \delta_a] \end{array} \right. \quad (4.10b)$$

C_b étant la concentration de paroi en oxydant à $\xi = 0$ sur la Fig. 4.3, et δ_a la profondeur d'affectation totale du matériau, soit à $\xi = 1$. L'Éq. 4.9 est réécrite de la façon suivante :

$$\chi + (1 - \phi_m - \phi_f)^\gamma P^{-1} \frac{d\chi}{d\xi} - \phi_m v_m^{-1} - \phi_f v_f^{-1} + v_c^{-1} = 0 \quad (4.11)$$

où le nombre adimensionné $P = \frac{v_r \delta_a \eta_{lim}}{D_0}$ apparaît. Un volume molaire *effectif* $\Omega_{s,c}$, ou volume molaire du *composite*, est défini comme :

$$\phi_{m,0} \Omega_{s,m}^{-1} + \phi_{f,0} \Omega_{s,f}^{-1} = \Omega_{s,c}^{-1} \quad (4.12)$$

Les ratios de condensation, également des nombres adimensionnés, sont introduits de la façon suivante :

$$v_i = C_b \Omega_{s,i} \quad i \in \{f; m; c\} \quad (4.13)$$

Les Éqs. 4.7a et 4.7b sont réécrites comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\phi_f}{\tilde{\sigma}_{v,f}(\phi_f) dx'} = A_f \chi_f(\xi) d\xi \end{array} \right. \quad (4.14a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\phi_m(\xi)}{\tilde{\sigma}_{v,m}(\phi_m) dx'} = A_m \chi_m(\xi) d\xi \end{array} \right. \quad (4.14b)$$

où $A_f = 4\sqrt{\phi_{f,0} v_f} Sh_f P^{-1} \lambda_f^2$ et $A_m = 4v_m Sh_m P^{-1} \lambda_m^2$. Les paramètres Sh_i sont connus comme les nombres de Sherwood et λ_i sont des ratios de longueurs caractéristiques. Ces nombres adimensionnés sont définis comme suit :

$$Sh_i = \frac{k_{het,i} d_i^* \eta_{lim}}{D_0} \quad i \in \{f; m\} \quad (4.15)$$

$$\lambda_i = \frac{\delta_a}{d_i^*} \quad i \in \{f; m\} \quad (4.16)$$

À partir des Éqs. 4.14a et 4.14b, une relation entre les profils de fraction de phases solides et les profils de concentration est établie :

$$\int_0^\xi \chi(\xi) d\xi = A_f^{-1} \int_0^{\phi_f(\xi)} \tilde{\sigma}_{v,f}^{-1}(\phi_f) d\phi_f + A_m^{-1} \int_0^{\phi_m(\xi)} \tilde{\sigma}_{v,m}^{-1}(\phi_m) d\phi_m \quad (4.17)$$

Une approximation convenable consiste à séparer l'Éq. 4.17 en deux parties dans l'espace en introduisant le paramètre normalisé ξ_i indiquant la position de séparation entre les deux domaines (*{fibres}* et *{fibres + matrice}*), comme illustré par la Fig. 4.3 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^\xi \chi(\xi) d\xi = A_f^{-1} \int_0^{\phi_f(\xi)} \tilde{\sigma}_{v,f}^{-1}(\phi_f) d\phi_f \text{ pour } \xi \in [0; \xi_i] \end{array} \right. \quad (4.18a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{\xi_i}^\xi \chi(\xi) d\xi = A_m^{-1} \int_0^{\phi_m(\xi)} \tilde{\sigma}_{v,m}^{-1}(\phi_m) d\phi_m \text{ pour } \xi \in [\xi_i; 1] \end{array} \right. \quad (4.18b)$$

Une définition appropriée pour ξ_i est donc :

$$\xi_i = \frac{\delta_f}{\delta_a} \quad (4.19)$$

Dans cette approximation, tant que $\xi \geq \xi_i$, la fraction de fibres vaut celle à l'état initial $\phi_{f,0}$, et quand ξ tend vers 1, la fraction de matrice est égale à celle du matériau vierge $\phi_{m,0}$. Pour des valeurs de $\xi < \xi_i$, ϕ_m est nul et ϕ_f évolue entre $\phi_{f,0}$ et 0. La solution peut être approximée en choisissant des fonctions candidates pour $\chi(\xi)$ dans les deux intervalles, qui seront appelées $\chi_f(\xi)$ et $\chi_m(\xi)$ respectivement. Un choix simple dans l'esprit de la théorie de la couche limite, à l'instar du modèle décrit en Section 1.5.1.2 dont celui-ci est l'extension, est de sélectionner un polynôme du 2nd degré pour le domaine des *{fibres}* associé à l'Éq. 4.20a, et un polynôme du 3^{ème} degré est choisi pour le domaine *{fibres + matrice}* associé à l'Éq. 4.20b. La concentration normalisée $\chi_i = \chi(\xi_i)$ à l'interface des deux domaines est ainsi définie. Afin d'éviter des notations complexes, dans le domaine *{fibres + matrice}*, ξ est remplacé par $\xi' = \frac{\xi - \xi_i}{1 - \xi_i}$.

$$\begin{cases} \chi_f(\xi) = 1 - a \frac{\xi}{\xi_i} - b \left(\frac{\xi}{\xi_i} \right)^2 & (4.20a) \\ \chi_m(\xi) = \chi_i \left(1 - \frac{3}{2} \xi' + \frac{1}{2} \xi'^3 \right) & (4.20b) \end{cases}$$

Les coefficients a et b du polynôme (Éq. 4.20a) sont déterminés en supposant que la concentration et sa dérivée première sont continues à l'interface i :

$$\begin{cases} \chi_f(\xi_i^-) = \chi_m(\xi_i^+) & (4.21a) \\ \chi_f'(\xi_i^-) = \chi_m'(\xi_i^+) & (4.21b) \end{cases}$$

a et b sont respectivement égaux à :

$$a = \frac{1}{3} v_m^{-1} P \Phi_0 (\xi_i - 4) + 2 \quad (4.22)$$

$$b = \frac{1}{3} v_m^{-1} P \Phi_0 (\xi_i + 2) - 1 \quad (4.23)$$

en utilisant le paramètre structural adimensionné $\Phi_0 = \phi_{m,0} (1 - \phi_{f,0})^{-\gamma}$.

À partir des mêmes hypothèses, une expression pour χ_i est identifiée :

$$\chi_i = \frac{2}{3} \frac{\Phi_0 P}{v_m} (1 - \xi_i) \quad (4.24)$$

En prenant la condition que $\phi_f(\xi = \xi_i) = \phi_{f,0}$ et $\phi_m(\xi' = 1) = \phi_{m,0}$, on obtient :

$$\begin{cases} A_f = \frac{18 \sqrt{\phi_{f,0} v_m}}{\Phi_0 P \xi_i \left(4 - \frac{5}{2} \xi_i \right)} & (4.25a) \\ A_m = \frac{4 \Sigma_m v_m}{\Phi_0 P (1 - \xi_i)} & (4.25b) \end{cases}$$

où Σ_m est l'intégrale de $\tilde{\sigma}_{v,m}^{-1}(\phi_m)$ de ξ_i à 1. Pour un calcul simplifié, une approximation par un polynôme a été choisie pour $\tilde{\sigma}_{v,m}^{-1}(\phi_m)$ avant son intégration. Ainsi, $\Sigma_m(\varepsilon)$ est approximé par :

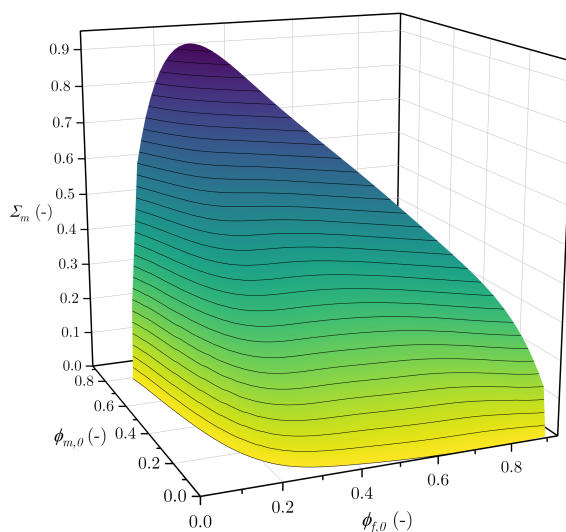
$$\Sigma_m = \mathcal{P}(\varepsilon_{f,0}) - \mathcal{P}(\varepsilon_0) \quad (4.26)$$

où $\mathcal{P}(\varepsilon) = I' \varepsilon + J' \varepsilon^2 + K' \varepsilon^3 + L' \varepsilon^4 + M' \varepsilon^5 + N' \varepsilon^6$, ε_0 vaut $1 - \phi_{f,0} - \phi_{m,0}$ et $\varepsilon_{f,0}$ vaut $1 - \phi_{f,0}$. Les paramètres du polynôme $\mathcal{P}(\varepsilon)$ sont répertoriés dans le Tableau 4.3.

Coefficient	Valeur
I'	11,8
J'	-65,7
K'	211,5
L'	-374,6
M'	344,5
N'	-127,7

TABLEAU 4.3 – Paramètres du polynôme $\mathcal{P}(\varepsilon)$ associés à l'Éq. 4.26.

La Fig. 4.5 présente l'évolution de Σ_m avec les paramètres architecturaux $\phi_{f,0}$ et $\phi_{m,0}$.

FIGURE 4.5 – Évolution de Σ_m en fonction de $\phi_{f,0}$ et $\phi_{m,0}$ sur son domaine de définition.

Du fait de la méthodologie employée par Charles *et al.* [33], Σ_m est défini seulement pour $\phi_{f,0} + \phi_{m,0} < 0,93$. Il est non défini pour des valeurs de $\phi_{f,0}$ et $\phi_{m,0}$ qui ne seraient pas pratiquement et industriellement réalistes, comme des fractions de fibres et de matrice trop faibles pour un maintien de la structure du matériau.

En utilisant la même approche, l'Éq. 4.11 est évaluée dans chacun des domaines. Les profils de concentration χ_f et χ_m sont substitués dans leur expression via les Éqs. 4.20a et 4.20b, et les expressions résultantes sont évaluées en $\xi = 0$ pour les fibres et en $\xi' = 0$ pour la matrice. Le paramètre χ_i est remplacé par son expression, donnée par l'Éq. 4.24, conduisant à :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - \left(\frac{1}{3} v_m^{-1} P \Phi_0 (\xi_i - 4) + 2 \right) P^{-1} \xi_i^{-1} + v_c^{-1} = 0 \end{array} \right. \quad (4.27a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \frac{\Phi_0 P}{v_m} (1 - \xi_i) \left(1 - \frac{3}{2P} \frac{(1 - \phi_{f,0})^\gamma}{1 - \xi_i} \right) + \phi_{m,0} v_m^{-1} = 0 \end{array} \right. \quad (4.27b)$$

Les Éqs. 4.27a et 4.27b donnent une solution pour ξ_i et P respectivement. À partir de maintenant, tous les paramètres peuvent être explicitement déterminés.

Les coefficients numériques présents, par exemple $\frac{3}{2}$ dans l'Éq. 4.27b, dépendent du choix réalisé pour les profils de concentration $\chi(\xi)$: ils peuvent différer pour un autre modèle analytique dans lequel des fonctions candidates différentes auraient été sélectionnées. Cependant, cela ne changera pas leur ordre de grandeur. Une façon de vérifier l'adéquation des coefficients numériques, qui n'est pas réalisée ici, serait de s'appuyer sur la méthode citée en Section 1.5.2.2 et employée dans les travaux de Vignoles *et al.* [188], en complétant l'approche analytique avec une simulation numérique 3D grâce au code AMA (Section 1.5.2.1).

Les deux sections suivantes s'emploient à réarranger les expressions afin de pouvoir exploiter complètement ce modèle.

4.2.3 Identification des réactivités hétérogènes

Une expression pour $k_{het,f}$ est déterminée directement à partir de l'Éq. 4.25a. Sachant que χ_i vérifie l'Éq. 4.24, une expression pour $k_{het,m}$ est obtenue à partir de l'Éq. 4.25b :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{het,f} = \frac{9}{2} \frac{D_0}{\Phi_0 \eta_{lim}} \frac{d_f^*}{\delta_a^2} \frac{1}{\xi_i (4 - \frac{5}{2} \xi_i)} \frac{\Omega_{s,m}}{\Omega_{s,f}} \\ k_{het,m} = \frac{D_0 \Sigma_m}{\Phi_0 \eta_{lim}} \frac{d_m^*}{\delta_a^2} \frac{1}{(1 - \xi_i)} \end{array} \right. \quad (4.28a)$$

$$\quad (4.28b)$$

Les Éqs. 4.28a et 4.28b dépendent seulement des paramètres architecturaux que sont Φ_0 , η_{lim} , d_f^* , Σ_m , d_m^* , et des profondeurs et longueurs d'affectation δ_a et $\xi_i \delta_a$ (ou δ_f). Ainsi, il est possible d'identifier les réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice seulement en connaissant les caractéristiques architecturales du matériau avant essai et en évaluant ses évolutions morphologiques après essai.

L'Éq. 4.28b est reformulée de la façon suivante :

$$1 - \xi_i = \Theta_m^{-2} \quad (4.29)$$

où Θ_m , est le module de Thiele de la matrice. Il est égal à :

$$\Theta_m = \delta_a \sqrt{\frac{k_{het,m}}{d_m^* D_0}} \sqrt{\frac{\Phi_0 \eta_{lim}}{\Sigma_m}} \quad (4.30)$$

De la même manière, le module de Thiele de la fibre vaut $\Theta_f = \delta_a \sqrt{\frac{k_{het,f}}{d_f^* D_0}} \sqrt{\Phi_0 \eta_{lim}}$. Ces paramètres adimensionnés quantifient la prédominance de la diffusion ou de la réaction dans le domaine $\{fibres + matrice\}$ dans le cas de Θ_m , ou dans le domaine $\{fibres\}$ seulement dans le cas de Θ_f . Θ_i plus petit (*resp.* plus grand) que 1 signifie que la diffusion (*resp.* réaction) est plus rapide, ainsi ce n'est pas le paramètre limitant. Une similarité dans la définition par rapport au module de Thiele d'un ablateur fibreux détaillé dans le Chapitre 1 par l'Éq. 1.13 peut être constatée.

Le contraste de réactivité \mathcal{A} a originellement été défini par Lachaud *et al.* [90] comme :

$$\mathcal{A} = \frac{k_{het,m}}{k_{het,f}} \frac{\Omega_{s,m}}{\Omega_{s,f}} \quad (4.31)$$

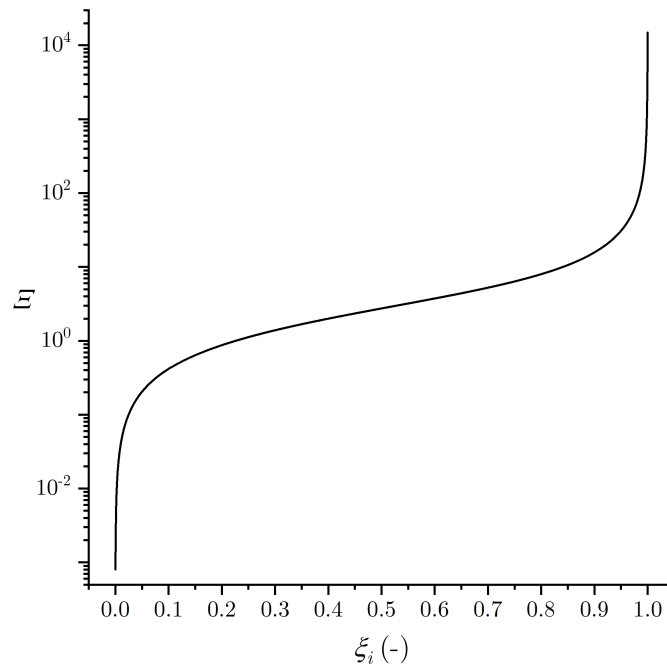
La combinaison des Éqs. 4.25a et 4.29 en fournit une autre expression :

$$\mathcal{A} = \frac{2}{9} \frac{d_m^*}{d_f^*} \Sigma_m \underbrace{\frac{\xi_i (4 - \frac{5}{2} \xi_i)}{(1 - \xi_i)}}_{\Xi(\xi_i)} \quad (4.32)$$

La Fig. 4.6 présente l'évolution de la fonction Ξ . Elle décrit aussi l'évolution monotone, pourtant non linéaire, de \mathcal{A} avec ξ_i . Les forts contrastes tels que $\mathcal{A} \rightarrow 0$ ou $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ sont traduits par $\xi_i \rightarrow 0$ ou $\xi_i \rightarrow 1$ respectivement. Par exemple, quand les fibres sont fortement plus résistantes à l'oxydation que la matrice, quasiment toute la profondeur affectée est représentée par le domaine de la fibre seulement. D'un autre côté, quand les contrastes sont faibles (*i.e.* $\mathcal{A} \approx 1$), ξ_i est proche de $\frac{1}{2}$.

4.2.3.1 Prédiction des morphologies après essai

En utilisant les Éqs. 4.25a, 4.25b, 4.27a et 4.27b et en connaissant les conditions environnementales ainsi que les valeurs des réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice, les morphologies après essai (δ_a , δ_f , δ_m), la vitesse de recul (v_r) ainsi que la réactivité effective du matériau (k_{eff}) peuvent être prédites.

FIGURE 4.6 – Évolution de la fonction Ξ avec ξ_i .

Les Éqs. 4.28a et 4.28b sont réarrangées dans le but de faire apparaître δ_a de manière explicite. Cependant, une telle expression dépendrait du paramètre ξ_i qui ne peut être qu'expérimentalement déterminé. Le problème doit donc être également résolu pour ξ_i .

À partir des Éqs. 4.28a et 4.29 l'ensemble d'équations suivant est défini :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{V}{\delta_a^2} = \frac{9}{2} \Theta_f^{-2} \frac{\Omega_{s,m}}{\Omega_{s,f}} \end{array} \right. \quad (4.33a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{U}{\delta_a^2} = \Theta_m^{-2} \end{array} \right. \quad (4.33b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\delta_a^2} = \frac{1}{5U} \left(1 - \frac{V}{U} + \sqrt{16 - 2\frac{V}{U} + \frac{V^2}{U^2}} \right) \end{array} \right. \quad (4.33c)$$

où $\xi_i(4 - \frac{5}{2}\xi_i) = \frac{V}{\delta_a^2}$, $\xi_i = 1 - \frac{U}{\delta_a^2}$ et $\left(1 - \frac{U}{\delta_a^2}\right)\left(3 + 5\frac{U}{\delta_a^2}\right) = 2\frac{V}{\delta_a^2}$.

Une expression explicite de δ_a indépendante de ξ_i est déduite de la combinaison des Éqs. 4.33a, 4.33b et 4.33c :

$$\frac{1}{\delta_a^2} = \frac{\Phi_0 Sh_m}{5\Sigma_m d_m^{*2}} \left(1 - \frac{9}{2} \frac{\mathcal{A}}{\Sigma_m} \frac{d_f^*}{d_m^*} + \sqrt{16 - 9 \frac{\mathcal{A}}{\Sigma_m} \frac{d_f^*}{d_m^*} + \frac{81}{4} \frac{\mathcal{A}^2}{\Sigma_m^2} \frac{d_f^{*2}}{d_m^{*2}}} \right) \quad (4.34)$$

Les Éqs. 4.33a et 4.33b sont combinées pour définir W comme :

$$W = \frac{V}{U} = \frac{9}{2} \frac{\mathcal{A}}{\Sigma_m} \frac{d_f^*}{d_m^*} \quad (4.35)$$

Un contraste de réactivité élargi est établi à partir de la définition de \mathcal{A} , donnée par l'Éq. 4.31, tel que :

$$\mathcal{F} = \mathcal{A} \frac{d_f^*}{d_m^*} \quad (4.36)$$

Ainsi, pour les faibles contrastes, équivalent à $\mathcal{A} \approx 1$, \mathcal{F} est égale à 0,094. Une approximation à 0,1 sera envisagée par la suite. Puis W est déduit tel que :

$$W = \frac{9}{2} \frac{\mathcal{F}}{\Sigma_m} \quad (4.37)$$

Sachant que ξ_i vérifie l'Éq. 4.29, et que l'Éq. 4.33c est une expression pour $\frac{U}{\delta_a^2}$, ξ_i dépend seulement de W :

$$\xi_i = 1 - \frac{1 - W + \sqrt{16 - 2W + W^2}}{5} \quad (4.38)$$

Par conséquent, connaissant la définition de l'architecture du matériau, les conditions environnementales dans lesquelles il est placé, ainsi que les réactivités hétérogènes des deux phases, les morphologies après essai peuvent être anticipées grâce aux Éqs. 4.19, 4.34 et 4.38. Comme exposé par la Fig. 4.7, pour une fraction de fibres fixée, ξ_i décroît fortement avec la fraction de matrice.

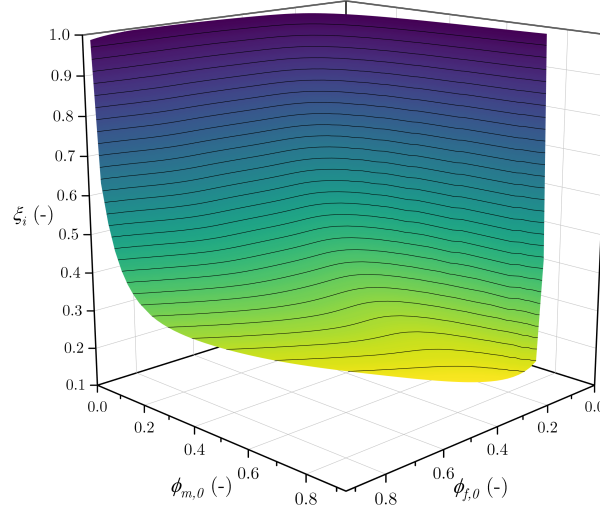


FIGURE 4.7 – Évolution de ξ_i dans le domaine de paramètre $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,1$.

À partir de la combinaison de l'Éq. 4.27a et en faisant finalement l'hypothèse que $v_c^{-1} \gg 1$, une relation pour la vitesse de recul v_r est déterminée :

$$v_r = \frac{2D_0}{\delta_a \eta_{lim}} \frac{1}{v_c^{-1} \xi_i + \frac{\Phi_0}{3v_m} (4 - \xi_i)} \quad (4.39)$$

La vitesse de recul v_r représente la vitesse de recul de la surface composite en cours d'érosion dans toute la complexité de ses rugosités de surface. Elle est assimilable au paramètre expérimental de vitesse de recul moyenne de la surface exposée \dot{r}_{exp} .

La réactivité effective du matériau est définie par $k_{eff} = \frac{v_r}{v_c}$ signifiant que :

$$\frac{k_{eff}}{k_{het,m}} = \frac{2}{Sh_m \lambda_m} \frac{1}{\xi_i + \frac{\Phi_0}{3} \frac{\Omega_{s,c}}{\Omega_{s,m}} (4 - \xi_i)} \quad (4.40)$$

Elle représente la réactivité de la surface composite effective hétérogène en cours d'érosion en tenant compte du développement des différentes surfaces entraîné par l'apparition des rugosités.

Toutes les quantités décrivant le comportement du matériau sont désormais explicitement définies. Les résultats expérimentaux et les considérations analytiques peuvent désormais être confrontés.

4.3 Exploitation des résultats expérimentaux (*texture A*) et validation du modèle

Les paramètres architecturaux initiaux des nuances de la texture A (*i.e.* $\phi_{f,0}$, $\phi_{m,0}$, d_f^* , d_m^* , η_{lim} , α) sont connus depuis la Section 2.3.1. Les conditions environnementales (*i.e.* C_b , D_0) ont été déterminées en Section 4.1.2 à partir des essais expérimentaux sous air sec entre 900°C et 1100°C des Sections 3.1 et 3.2. Enfin, un complément d'information doit être apporté ici concernant les altérations morphologiques après essais (*i.e.* δ_a , δ_f , δ_m , ξ_i , \dot{r}_{exp}) de 900°C à 1100°C avant de pouvoir pleinement exploiter le modèle analytique.

4.3.1 Complément de données expérimentales

Tandis que le Tableau 4.1 regroupe les caractéristiques des environnements proches parois des essais de 900°C à 1100°C sous air sec, le Tableau 4.4 récapitule les morphologies post-test (*i.e.* δ_a , δ_f , δ_m , ξ_i , \dot{r}_{exp}) des essais abordés en Sections 3.1 et 3.2. Les incertitudes sont données à 95%.

Essai	δ_a μm	δ_f μm	δ_m μm	ξ_i -	\dot{r}_{exp} $\mu m.s^{-1}$
A-55-1000	372 ± 33	286 ± 15	86 ± 26	0,77 ± 0,04	0,25 ± 0,03
A-37-900	635 ± 83	413 ± 27	223 ± 62	0,65 ± 0,09	0,16 ± 0,02
A-37-1000	299 ± 36	213 ± 24	86 ± 34	0,71 ± 0,08	0,18 ± 0,02
A-37-1100	168 ± 19	116 ± 12	52 ± 23	0,69 ± 0,11	0,20 ± 0,02
A-12-1000	247 ± 25	122 ± 10	125 ± 19	0,49 ± 0,04	0,12 ± 0,02

TABLEAU 4.4 – Caractéristiques morphologiques des nuances de la texture A après essais de 900°C à 1100°C sous air sec comme données d’entrée du modèle analytique (voir Tableau 4.1 pour les conditions physico-chimiques).

Dans le cas de la nuance A-37 oxydée à 900°C, 1000°C et 1100°C une décroissance des profondeurs et longueurs affectées est constatée attestant d’une augmentation de la limitation par la diffusion en surface avec la température. D’un autre côté, la vitesse de recul moyenne \dot{r}_{exp} augmente à fraction de matrice fixée. Ceci signifie que la perte de masse augmente avec la température par activation cinétique.

Enfin, les valeurs des volumes molaires $\Omega_{s,f}$ et $\Omega_{s,m}$ sont choisies égales à $6,4 \times 10^{-6}$ et $5,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivement. Désormais, toutes les informations nécessaires à l’exploitation du modèle analytique sont connues. Il est ainsi possible d’identifier les réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice.

4.3.2 Paramètres cinétiques des fibres ex-PAN et de la matrice PyC LR

4.3.2.1 Identification des réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice entre 900°C et 1100°C

Conformément aux explications données en Section 4.1.2, $\text{CO}_{(g)}$ est le produit majoritaire de la réaction d’oxydation, et l’Éq. R2 est l’équation la décrivant. Les réactivités des fibres et de la matrice associées à cette réaction sont notées $k_{het,f}^{CO}$ and $k_{het,m}^{CO}$. Elles vérifient donc les deux égalités suivantes par rapport aux Éqs. 4.28a et 4.28b : $k_{het,f} = \nu_C k_{het,f}^{CO}$ et $k_{het,m} = \nu_C k_{het,m}^{CO}$, avec ν_C égal à 2.

Essai	$k_{het,f}^{CO}$ $m.s^{-1}$	$k_{het,m}^{CO}$ $m.s^{-1}$	\mathcal{A} -	\mathcal{F} -	k_{eff} $m.s^{-1}$	k_{app} $m.s^{-1}$	k_{eff} / k_{app} -
A-55-1000	$8,6 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-1}$	2,5	0,27	$5,9 \times 10^{-1}$	$8,9 \times 10^{-2}$	6,6
A-37-900	$1,3 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-2}$	3,4	0,36	$2,6 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-2}$	4,6
A-37-1000	$6,3 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-1}$	4,2	0,45	$6,1 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-2}$	6,1
A-37-1100	$2,2 \times 10^{-1}$	$9,9 \times 10^{-1}$	3,9	0,41	1,21	$2,0 \times 10^{-1}$	5,9
A-12-1000	$6,4 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-1}$	4,1	0,44	$7,0 \times 10^{-1}$	$8,9 \times 10^{-2}$	7,8
\bar{m} à 1000°C	$7,1 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-1}$	3,6	0,38	-	-	-

TABLEAU 4.5 – Réactivités à l’oxydation des fibres, de la matrice et de la surface effective à partir de la modélisation analytique et de la reconstruction numérique. [\bar{m} = moyenne.]

Les valeurs de réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice, récapitulées dans le Tableau 4.5, confirment les observations morphologiques réalisées en Sections 3.1 et 3.2 : la matrice est plus réactive que la fibre pour toutes températures entre 900°C et 1100°C. À 1000°C, trois valeurs de réactivités ont pu être déterminées à partir des trois nuances de fraction de matrice. Elles présentent une très bonne correspondance avec un écart relatif de moins de 26% pour les fibres et 19% pour la matrice.

Pour des raisons de simplicité dans la suite, une moyenne des paramètres cinétiques (ne dépendant pas de l'architecture) (*i.e.* $k_{het,f}$, $k_{het,m}$, \mathcal{A} , \mathcal{F}) est réalisée sur ces trois nuances à 1000°C (notée \bar{m} dans le Tableau 4.5). Les cinétiques associées à la fibre présentées dans cette section sont les premières déterminées jusqu'ici dans ces travaux. En effet, les méthodes « basses températures » employées en Sections 3.1 et 3.5 ont permis d'évaluer seulement celles de la matrice, grâce aux conditions favorables de limitation réactionnelle en volume.

Les contrastes de réactivité simple \mathcal{A} et étendu \mathcal{F} sont également évalués dans le Tableau 4.5 via les équations données en Section 4.2.3. Les valeurs de \mathcal{A} au-dessus de 1 attestent de la plus grande réactivité de la matrice par rapport à la fibre. Elles indiquent également que le système est contrôlé par la cinétique de la matrice à toutes températures. En ce qui concerne la nuance A-37, la réactivité de la fibre et de la matrice augmentent logiquement avec la température comme prédit par la loi cinétique d'Arrhenius. Cependant, les contrastes de réactivité ne sont pas constants et présentent une légère augmentation avec la température. Ceci tend à indiquer que la différence de cinétique entre la fibre et la matrice s'intensifie avec la température. La légère augmentation de ξ_i avec la température pour la nuance A-37 dans le Tableau 4.4 est en faveur d'une situation où la longueur affectée des fibres par l'oxydation augmente avec la température du fait de la plus rapide disparition de la matrice.

La détermination des réactivités hétérogènes et des contrastes de réactivité permet de compléter l'interprétation des résultats expérimentaux. Elle constitue également une certaine validation de l'approche analytique par la vérification des tendances. Afin de poursuivre la validation du modèle, les réactivités hétérogènes identifiées ci-dessous seront comparées avec des données de la littérature, ainsi qu'avec les données cinétiques de la matrice déterminées expérimentalement à basses températures dans ces travaux en Section 3.5.

4.3.2.2 Identification des paramètres cinétiques et comparaison à la réactivité expérimentale

Les réactivités hétérogènes des fibres ex-PAN et de la matrice PyC LR déterminées précédemment sont placées sur le diagramme d'Arrhenius de la Fig. 4.8 sur une large gamme de température. Une régression linéaire simple permet d'évaluer les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels, dont les valeurs sont synthétisées dans le Tableau 4.6, ainsi que les coefficients de corrélation.

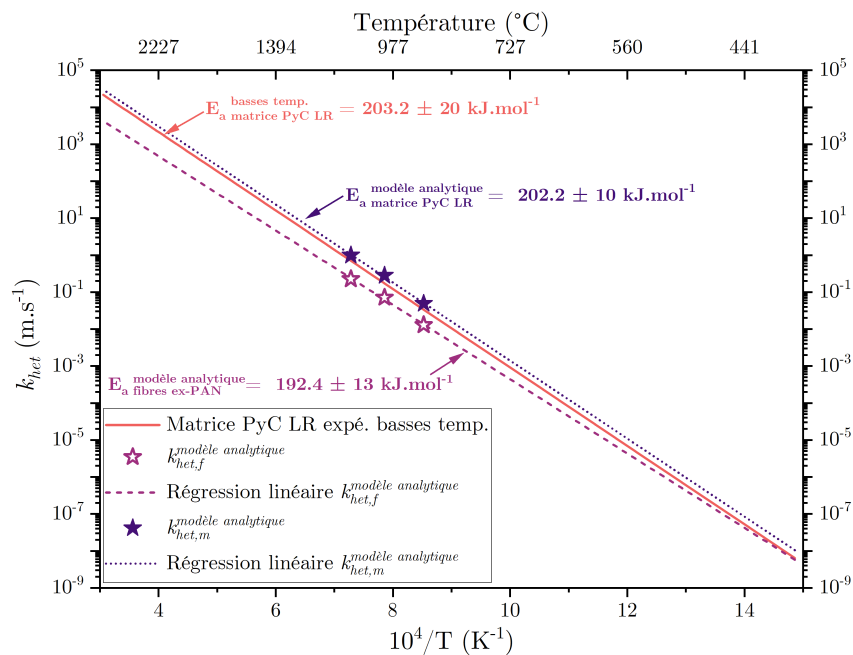


FIGURE 4.8 – Diagramme d'Arrhenius des réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice identifiées par la modélisation analytique et par l'expérience sous air sec (Section 3.5). [*exp.* = *expérimentale* ; *basses temp.* = *basses températures*.]

La Fig. 4.8 atteste une nouvelle fois d'une réactivité supérieure de la matrice PyC LR par rapport aux fibres ex-PAN. Le tracé des lois d'Arrhenius des fibres et de la matrice permet de le prouver sur une large gamme de température de 400°C à 3000°C sans aucune intersection des évolutions. Cependant, alors que les facteurs pré-exponentiels déterminés à $5,0 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour la fibre et à $50,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour la matrice suivent logiquement cette tendance, l'énergie d'activation de la matrice ($202,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) s'avère légèrement supérieure à celle de la fibre ($192,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Comme détaillé dans le Chapitre 1, l'énergie d'activation seule ne suffit pas à statuer sur la réactivité d'une phase. D'autre part, une telle inversion entre des valeurs de réactivités hétérogènes et d'énergies d'activation pour des fibres et des matrices a déjà été constatée dans les travaux de Qin *et al.* [154] (Tableau 1.9).

La cinétique d'oxydation associée à la matrice, déterminée par méthode expérimentale en Section 3.5, tient sa validité du fait d'un travail réalisé en limitation par la réaction par rapport à sa surface volumique. Elle est comparée sur la Fig. 4.8 à celle identifiée analytiquement en adaptant au préalable son unité en m.s^{-1} . Pour cela, l'Éq. 1.8b est utilisée pour $a = 1$ en choisissant une concentration de paroi représentative d'une limitation par la réaction (C_0, O_2) selon la loi des gaz parfaits à une température médiane de 1000°C. Une très bonne correspondance entre les deux lois expérimentale et analytique est constatée, de même qu'entre les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels. Ceci apporte un argument supplémentaire en faveur de la véracité des cinétiques déterminées analytiquement et du modèle, dans des domaines cinétiques limités, soit par la réaction, soit par le transport de masse en surface.

Constituant <i>et méthode d'identification</i>	$k_{het,0}$ <i>m.s⁻¹</i>	E_a <i>kJ.mol⁻¹</i>	r_c -
Fibres ex-PAN <i>via modèle analytique</i>	5×10^6	$192,4 \pm 13$	0,9909
Matrice PyC LR <i>via modèle analytique</i>	50×10^6	$202,2 \pm 10$	0,9954
Matrice PyC LR <i>via Section 3.5</i>	38×10^6	$203,2 \pm 20$	0,9810

TABLEAU 4.6 – Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation pour les réactivités hétérogènes des fibres et de la matrice déterminées analytiquement et expérimentalement sous air sec (Section 3.5), et coefficients de corrélation.

4.3.2.3 Comparaison à la littérature

Une comparaison détaillée des paramètres cinétiques de la matrice, déterminés expérimentalement, avec des résultats de la littérature a déjà été réalisée en Section 3.5. Puisque ceux déterminés analytiquement s'avèrent identiques, leur comparaison à la littérature ne sera pas réalisée.

Dans le cas des fibres, Dacic *et al.* [40] ont identifié une énergie d'activation de 181 kJ.mol^{-1} pour des fibres ex-PAN carbonisées à 1000°C puis oxydées sous air sec. Lamouroux *et al.* [107], quant à eux, ont trouvé une gamme d'énergie d'activation entre 160 et 200 kJ.mol^{-1} pour des fibres ex-PAN T300 préalablement carbonisées à 1600°C et oxydées sous un flux de dioxygène pur entre 550°C et 900°C. Le comportement à l'oxydation sous air sec entre 400°C et 650°C de fibres ex-PAN pré-traitées à 1200°C et présentant une taille de cristallites de 3,81 nm a été étudié par Zhao *et al.* [202]. Une énergie d'activation de $167,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été trouvée. Grâce aux données fournies dans ces travaux, une extrapolation de l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la température de pré-traitement jusqu'à 1600°C (correspondant à celle des fibres de cette étude) peut être réalisée. Dans ce cas, une énergie d'activation de 191 kJ.mol^{-1} est déterminée. D'autre part, Bertran *et al.* [14] ont identifié une énergie d'activation de 142 kJ.mol^{-1} pour des fibres ex-PAN HTA 3K présentant pourtant une $FWHM_D$ de 74 cm^{-1} [12] cohérente avec celles des fibres de cette étude. Enfin, Cairo *et al.* [28] ont identifié une énergie d'activation de $120,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour des fibres ex-PAN T300 sans pré-traitement. Ainsi, l'énergie d'activation de $192,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ identifiée par la modélisation analytique pour les fibres ex-PAN de cette étude est cohérente avec des énergies d'activation associées à d'autres types de fibres ex-PAN oxydées sous air sec.

La Fig. 4.9 permet de comparer les valeurs des réactivités hétérogènes de cette étude avec des données de la littérature dont l'unité a été adaptée. Les réactivités hétérogènes déterminées par méthode analytique pour les fibres et la matrice s'insèrent dans la large gamme de données de Smith [172]. Dans le cas des fibres, les symboles \star associés aux données de la fibre sont situés au-dessus de la courbe d'évolution

moyenne et ceux de la matrice (★) sont à la limite de la zone d'incertitude. D'autre part, les valeurs identifiées pour les fibres de cette étude présentent une très bonne correspondance avec celles associées aux fibres ex-PAN T300 et PANex35, de nature proches, issues des travaux de Lamouroux *et al.* [107], Halbig *et al.* [73] et Govorov *et al.* [67]. Elles sont toutefois situées au-dessus de la courbe d'évolution des fibres ex-PAN HTA 3K Tenax issues des travaux de Bertran *et al.* [14] qui présentent pourtant une valeur de $FWHM_D$ similaire à celle des fibres de cette étude.

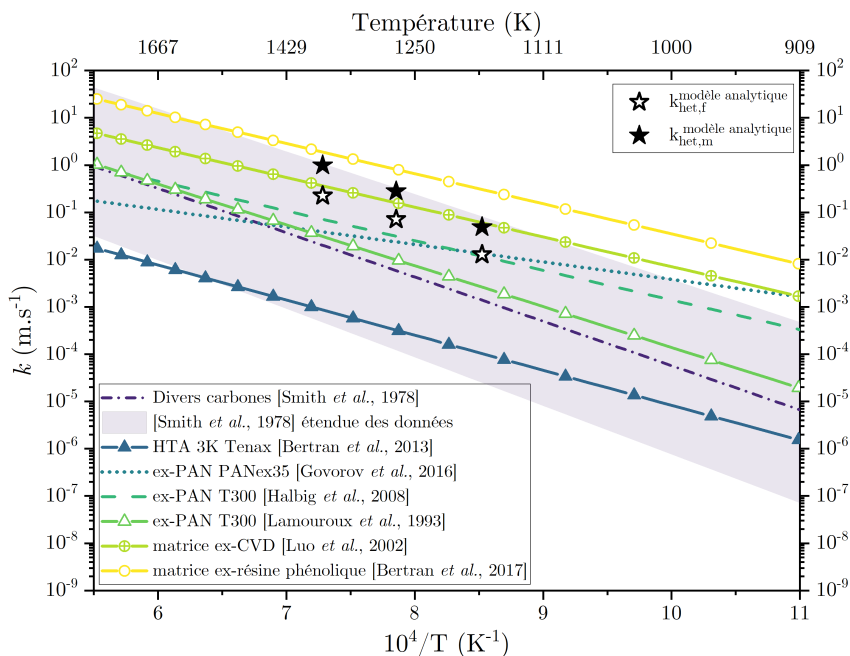


FIGURE 4.9 – Comparaison de l'évolution des réactivités hétérogènes sous air sec déterminées par la modélisation analytique à des résultats issus de la littérature sur divers types de matériaux carbonés. [13, 14, 67, 73, 107, 123, 172].

Les sections suivantes s'emploient à comparer les lois analytiques des descripteurs de comportement aux résultats expérimentaux de la texture A, afin de poursuivre la validation de l'approche analytique.

4.3.3 Longueurs d'affectation par l'oxydation

4.3.3.1 Profondeur affectée globale

Les résultats expérimentaux de la texture A à 1000°C récapitulés dans le Tableau 4.4 indiquent une diminution de la profondeur affectée totale avec la fraction de matrice. L'évolution de δ_a en fonction des paramètres architecturaux initiaux $\phi_{f,0}$ et $\phi_{m,0}$, tracée en Fig. 4.10a d'après l'Éq. 4.34 pour les valeurs de réactivités moyennes à 1000°C ($\mathcal{F} = 0,38$), atteste de cette tendance.

La loi analytique de δ_a décrite par l'Éq. 4.34 fait appel à une valeur de réactivité hétérogène de la matrice qui peut être déterminée sur la base d'une valeur expérimentale de la profondeur affectée. La correspondance entre la valeur analytique de δ_a et sa valeur expérimentale est donc forcée.

Afin de vérifier la validité du modèle, la correspondance entre la valeur analytique et la valeur expérimentale de δ_a ne sera pas vérifiée pour chaque essai, correspondant à une situation cinétique précise, mais par rapport au cas cinétique moyen à 1000°C sur les trois essais correspondants (Tableau 4.5). C'est donc l'erreur commise sur la prédiction de δ_a , pour la valeur moyenne de $\mathcal{F} = 0,38$, qui est évaluée.

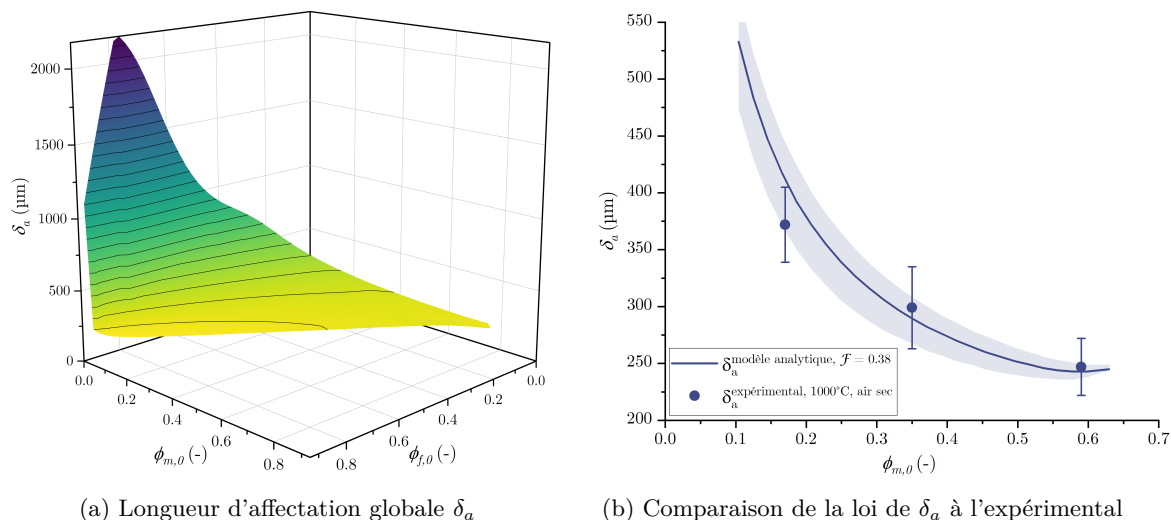


FIGURE 4.10 – (a) Évolution de la profondeur affectée par l’oxydation totale δ_a dans le domaine de paramètres définis $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,38$ et (b) comparaison de l’évolution analytique pour $\mathcal{F} = 0,38$ de δ_a avec les valeurs expérimentales à 1000°C sous air sec (Tableau 4.4).

La Fig. 4.10b présente l’évolution de la loi analytique de δ_a pour $\mathcal{F} = 0,38$ en comparaison aux valeurs expérimentales à 1000°C, en tenant compte de l’incertitude de type A à 95% obtenue grâce aux trois données à 1000°C. Le Tableau 4.7 indique, quant à lui, l’écart relatif entre les deux tendances. D’une part, les valeurs expérimentales et leurs incertitudes sont situées dans l’étendue des données analytiques. D’autre part, l’écart relatif des valeurs expérimentales par rapport à la courbe analytique ne dépasse pas 12,1% au maximum, et ce pour le matériau présentant la fraction de matrice la plus faible. Ceci atteste d’une reproduction correcte de l’évolution par la modélisation analytique, à la fois en valeur absolue, mais également en termes de taux de variation d’une nuance à l’autre.

Essai	$\delta_a^{expé.}$ μm	$\delta_a^{\mathcal{F}=0,38}$ μm	Écart relatif %	$\xi_i^{expé.}$ -	$\xi_i^{\mathcal{F}=0,38}$ -	Écart relatif %
A-55-1000	372	417	+12,1	0,77	0,86	+11,8
A-37-1000	299	286	-4,3	0,71	0,67	-5,3
A-12-1000	247	243	-1,6	0,49	0,47	-3,8

TABLEAU 4.7 – Évaluation de l’écart relatif les lois analytiques de δ_a et ξ_i pour $\mathcal{F} = 0,38$ et les valeurs expérimentales à 1000°C sous air sec (Tableau 4.4).

Ces observations attestent que le modèle analytique ici développé reproduit fidèlement les tendances et valeurs du comportement à l’oxydation de cette texture de C/C poreux selon la profondeur affectée globale. Son utilisation hors du domaine des conditions testées devient envisageable.

4.3.3.2 Ratio de longueurs affectées

Les valeurs de ξ_i dans le Tableau 4.4 suggèrent une diminution de ξ_i avec le taux de matrice dans les conditions d’oxydation données. Cette tendance est vérifiée par la Fig. 4.7 présentant l’évolution de ξ_i avec les fractions solides de fibres et de matrice pour le cas $\mathcal{F} = 0,1$. Afin d’être représentatif de la configuration cinétique actuelle à 1000°C sous air sec, l’évolution de ξ_i est tracée en Fig. 4.11a pour $\mathcal{F} = 0,38$ et une comparaison avec les valeurs expérimentales est proposée par la Fig. 4.11b. La forte décroissance de ξ_i avec $\phi_{m,0}$ est retrouvée. Les erreurs relatives entre l’évolution analytique et les valeurs expérimentales sont calculées dans le Tableau 4.7, et à l’instar des constatations réalisées pour la profondeur affectée, elles restent faibles ($< 12\%$) et attestent de la bonne représentation de la modélisation analytique sur une situation cinétique moyenne. De plus, l’écart relatif le plus élevé intervient encore pour la valeur de fraction de matrice la plus faible.

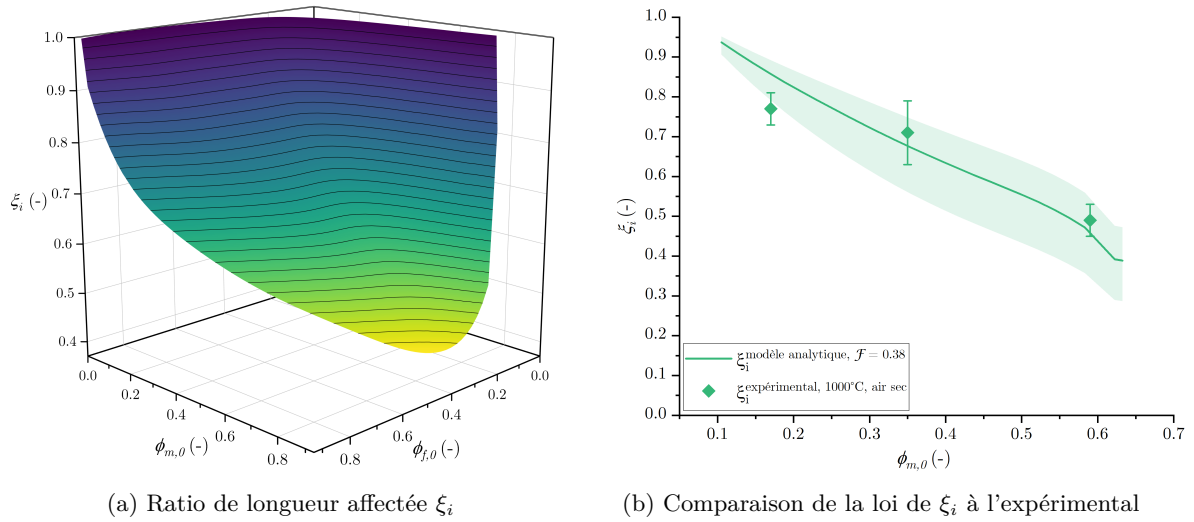


FIGURE 4.11 – (a) Évolution de la profondeur affectée par l’oxydation totale ξ_i dans le domaine de paramètres définis $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,38$ et (b) comparaison de l’évolution analytique de ξ_i pour $\mathcal{F} = 0,38$ avec les valeurs expérimentales à 1000°C sous air sec (Tableau 4.4).

D’autre part, la légère augmentation de ξ_i avec la température a été mise en évidence précédemment par l’analyse des morphologies après essai, mais également par les valeurs croissantes de \mathcal{A} . Afin de rendre compte clairement de ce comportement, l’évolution de ξ_i pour des valeurs de $\phi_{f,0} = 0,28$ et $\phi_{m,0} = 0,35$ fixées est tracée en Fig. 4.12 en fonction de \mathcal{F} à partir de l’Éq. 4.38, correspondant à une variation de la température seule. L’augmentation de ξ_i avec \mathcal{F} est en accord avec les hypothèses réalisées concernant sa dépendance à la température. De plus, un palier pour $\xi_i = 1$ semble rapidement être atteint dans ces conditions lorsque \mathcal{F} croît, signifiant que les fibres sont complètement dénudées de la matrice, quand cette dernière devient plus réactive.

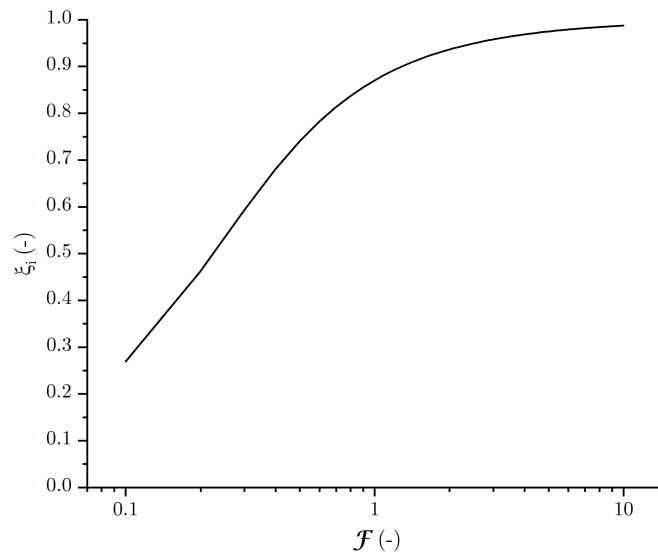


FIGURE 4.12 – Évolution de ξ_i avec \mathcal{F} pour $\phi_{f,0} = 0,28$ et $\phi_{m,0} = 0,35$.

4.3.3.3 Longueurs affectées de la fibre et de la matrice

Après validation des tendances de δ_a et ξ_i , les tendances de δ_f et δ_m , qui ne sont pas des paramètres explicitement définis par le modèle analytique, peuvent être déduites. Leur évolution analytique en fonction des paramètres architecturaux est donnée en Fig. 4.13 pour la situation cinétique $\mathcal{F} = 0,38$. La longueur d’affectation de la fibre δ_f décroît avec la fraction de matrice, de manière similaire aux résultats expérimentaux.

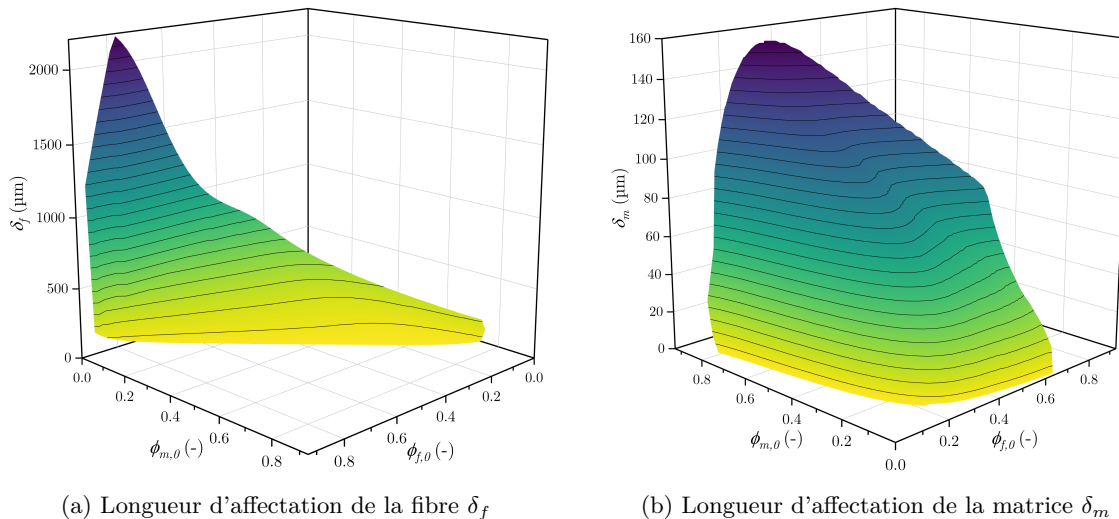


FIGURE 4.13 – Évolution des longueurs d'affectation par l'oxydation δ_f et δ_m dans le domaine de paramètres définis $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,38$.

Concernant à la longueur affectée de la matrice, une augmentation avec la fraction initiale de matrice a été mesurée expérimentalement par soustraction de la longueur affectée de la fibre à la profondeur globale en Section 3.2.2, avec une réserve quant à la détermination de ces valeurs du fait de la méthode employée. La prédiction de δ_m par la modélisation analytique présente la même tendance en Fig. 4.13b, en accord avec les mesures expérimentales. Cette augmentation en fonction de la fraction de matrice est attribuée au fait qu'une plus grande surface de matrice doit être attaquée pour la consommer entièrement, pour un flux de perte de masse équivalent. Ce comportement traduit une augmentation artificielle de la résistance à l'oxydation de la matrice avec sa fraction solide.

4.3.4 Réactivité effective et vitesse de recul

La réactivité effective de la surface composite (k_{eff}) et la vitesse de recul moyenne de cette même surface (v_r) sont deux paramètres primordiaux et corrélés, des performances à l'oxydation du matériau composite, qui doivent être interprétés avec soin.

4.3.4.1 Évolution de la réactivité effective

La réactivité effective de la surface composite k_{eff} représente la réactivité de la surface externe exposée du composite dans toutes ses hétérogénéités.

Les valeurs des réactivités hétérogènes de la fibre et de la matrice étant désormais identifiées, les valeurs de k_{eff} sont déterminées dans le Tableau 4.5 pour chacun des essais via l'Éq. 4.40. À fraction de matrice fixée pour la nuance A-37, k_{eff} est croissant avec la température, de la même manière que k_{app} , évalué en Section 4.1.2. Ceci signifie dans un premier temps que le modèle analytique rend compte de l'activation cinétique par la température.

D'autre part, k_{eff} est calculée à 1000°C pour les trois nuances et une légère augmentation avec la fraction de matrice est constatée. Afin de visualiser la variation réelle de k_{eff} avec les paramètres architecturaux, son évolution sur le domaine de définition $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ est aussi tracée en Fig. 4.14 pour la valeur moyenne de $\mathcal{F} = 0,38$.

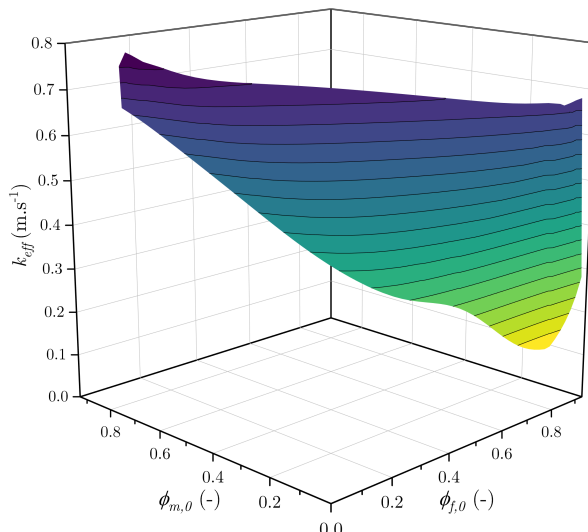


FIGURE 4.14 – Évolution de k_{eff} via le modèle analytique à 1000°C pour $\mathcal{F} = 0,38$ dans le domaine $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$.

À fraction de fibres fixée, une forte croissance de k_{eff} avec $\phi_{m,0}$ est observée. La variation de k_{eff} avec l'augmentation des fractions des phases solides est simultanément dépendante de l'augmentation des surfaces développées en cours d'érosion et des réactivités hétérogènes des constituants. Le comportement observé est logique puisque lorsque la fraction de matrice augmente, sa longueur affectée augmente également, en accord avec les conclusions de la section précédente. Ceci a pour conséquence d'accroître la surface développée de la matrice, qui est aussi la phase la plus réactive. La quantité d'atomes de carbone potentiellement réactifs sur la surface exposée est accrue et représente au global une augmentation de la réactivité totale de la surface composite. Cette tendance est en accord avec celle de la réactivité effective associée au comportement d'un ablateur fibreux en fonction du taux de fibres détaillé en Section 1.5.1.2. Ainsi, dans cette configuration expérimentale où la matrice est largement plus réactive que la fibre, la réactivité effective du matériau composite est largement guidée par celle de la matrice : elle augmente avec sa fraction solide, et non avec la porosité globale, ainsi qu'avec la température. Ceci montre que le modèle analytique rend compte de la dépendance du comportement à l'oxydation aux caractéristiques architecturales du composite poreux à des échelles inférieures à l'échelle macroscopique, contrairement à la reconstruction numérique.

Le Tableau 4.5 indique par ailleurs que k_{eff} est 4,6 à 7,8 fois plus grand k_{app} . Ceci tend à indiquer qu'en plus de ne pas rendre compte des variations avec le taux de matrice, l'ordre de grandeur des valeurs de k_{app} est sous-estimé.

4.3.4.2 Évolution de la vitesse de recul

De manière similaire, l'Éq. 4.39 est employée afin de déterminer les valeurs analytiques de v_r , répertoriées dans le Tableau 4.8. La vitesse de recul analytique v_r augmente logiquement avec la température et décroît avec le taux de matrice, à l'instar des tendances observées pour les valeurs expérimentales. Ceci permet d'attester d'une bonne reproduction des tendances par le modèle analytique.

Cependant, une différence importante est constatée entre v_r et \dot{r}_{exp} d'un facteur 4,7 à 8,0 selon les essais. Le paramètre analytique v_r est particulier puisqu'il est le seul à dépendre, explicitement et au premier ordre, de la concentration de paroi C_b déterminée par reconstruction numérique. Une différence similaire a été observée entre les valeurs de k_{eff} par rapport à celles de k_{app} . Ces dernières sont elles aussi déterminées par reconstruction numérique. Ceci conduit à avancer l'hypothèse que la reconstruction numérique sur-estime d'un facteur 5 à 8 la concentration de paroi et sous-estime d'un même facteur la réactivité apparente. En d'autres termes, la cinétique de la réaction d'oxydation modélisée par la reconstruction numérique est fortement sous-estimée. Les sources d'erreurs responsables de la mauvaise estimation de la concentration de paroi peuvent être multiples étant données les hypothèses réalisées en Section 2.2.3 : (i) la considération d'une seule équation de réaction (Éq. R1 ou Éq. R2) ; (ii) la modélisation de la réaction chimique par une réaction d'ordre 0 ; (iii) l'absence de considération de recombinaisons en

phases gazeuse selon l'Éq. R3 ; et (iv) l'absence de prise en compte réelle de la diffusion multi-composants. Afin de s'affranchir de la dépendance à l'environnement proche paroi, le paramètre v_r/C_b ($\text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) peut être considéré.

Essai	\dot{r}_{exp} $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	v_r $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	v_r / \dot{r}_{exp} -
A-55-1000	$0,25 \pm 0,03$	1,64	6,3
A-37-900	$0,16 \pm 0,02$	0,75	4,7
A-37-1000	$0,18 \pm 0,02$	1,07	5,9
A-37-1100	$0,20 \pm 0,02$	1,16	5,8
A-12-1000	$0,12 \pm 0,02$	0,96	8,0

TABLEAU 4.8 – Vitesse de recul expérimentale moyenne et vitesse de recul issue de la modélisation analytique.

Il est toutefois important de noter que k_{eff} et v_r , qui sont reliés uniquement par le facteur v_c , (définition de v_c via Éqs. 4.12 et 4.13), évoluent inversement avec les paramètres architecturaux $\phi_{f,0}$ et $\phi_{m,0}$. La Fig. 4.15 illustre l'évolution de v_r pour une concentration de paroi C_b de $0,20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ d'après les valeurs indiquées dans le Tableau 4.1 à 1000°C . Une augmentation du taux de matrice conduit à une forte augmentation de la réactivité de la surface effective composite d'une part et à une forte décroissance de la vitesse de recul moyenne. Ce comportement repose sur la disponibilité de carbone en surface : lorsque le taux de phase solide à la surface hétérogène composite augmente, la disponibilité molaire en carbone par unité de volume augmente de ce fait drastiquement, représentée par le facteur v_c . Entre deux C/C de fraction de matrice différente, la surface exposée du C/C dense reculera moins vite que celle du C/C poreux puisque pour un flux similaire de matière oxydée s'échappant de la surface, le C/C dense présente une disponibilité supérieure en atomes de carbone, bien que sa surface plane exposée présente une réactivité effective plus grande.

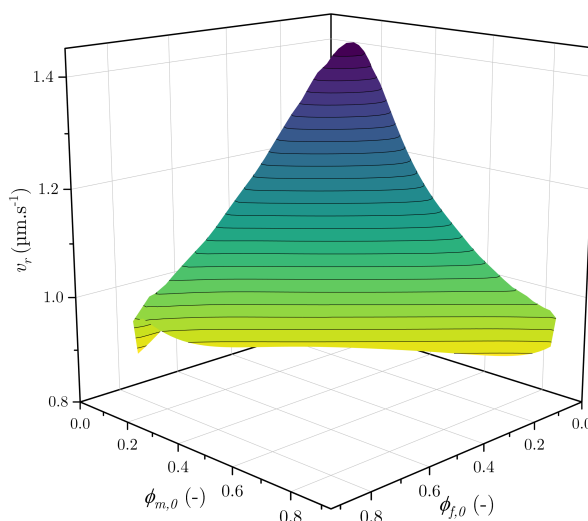


FIGURE 4.15 – Évolution de v_r via le modèle analytique à 1000°C pour $\mathcal{F} = 0,38$ et $C_b = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ dans le domaine $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$.

4.3.5 Évaluation de la compétition réaction-diffusion

Les nombres de Sherwood Sh_i et modules de Thiele Θ_i $i \in \{f; m\}$ associés aux fibres et à la matrice (dont les définitions sont données en Sections 4.2.2 et 4.2.3, peuvent être calculés afin d'évaluer la compétition entre la cinétique de réaction et la diffusion des gaz, en surface d'une part et dans le volume d'autre part. Le Tableau 4.9 répertorie les valeurs correspondantes.

Essai	Sh_f	Sh_m	Θ_f	Θ_m
	-	-	-	-
A-55-1000	0,017	0,468	1,584	2,080
A-37-900	0,003	0,105	1,611	1,670
A-37-1000	0,013	0,575	1,592	1,865
A-37-1100	0,041	1,700	1,597	1,800
A-12-1000	0,013	0,562	1,713	1,405

TABLEAU 4.9 – Nombres de Sherwood et module de Thiele des fibres et de la matrice associés aux essais d'oxydation de 900°C à 1100°C sous air sec.

Des valeurs des modules de Thiele Θ_i $i \in \{f; m\}$ des différentes phases supérieures à 1 permettent d'attester d'une forte limitation par le transport de masse dans le volume poreux du matériaux. Toutefois, les nombres de Sherwood Sh_i ($i \in \{f; m\}$) en-dessous de 0,1 indiquent que la limitation complète par la diffusion à l'interface même de chaque constituant n'est pas totalement atteinte.

Dans le cas de la nuance A-37, une augmentation globale significative des nombres de Sherwood Sh_i ($i \in \{f; m\}$) en fonction de la température est à noter. Ce comportement est logique puisque, d'après son équation, Sh_i est une fonction croissante de la réactivité effective de la phase i . Ainsi, la limitation par le transport de masse à l'interface de la phase i augmente à cause de sa propre réactivité. D'autre part, une stagnation des modules de Thiele pour des valeurs supérieures à 1 est observée. Ceci indique que dans le cas de C/C poreux dont la réaction d'oxydation est déjà fortement limitée par la diffusion en volume, la compétition réaction-diffusion en surface est quant à elle toujours susceptible de varier et tend vers une augmentation de la limitation par la diffusion avec la température.

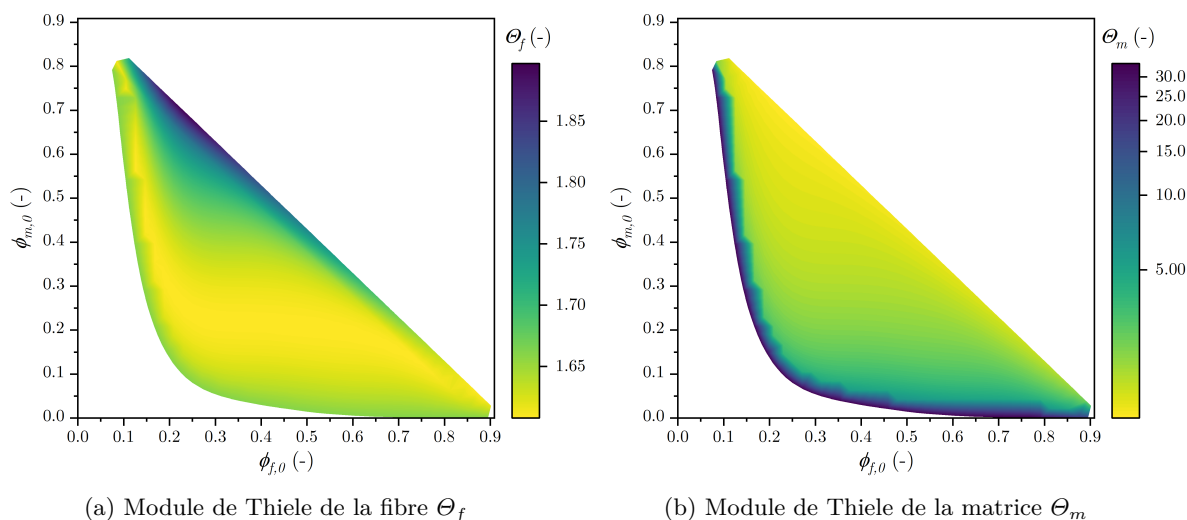


FIGURE 4.16 – Évolution des modules de Thiele de la fibre Θ_f et de la matrice Θ_m dans le domaine de paramètres définis $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ pour $\mathcal{F} = 0,38$.

D'autre part, la comparaison des paramètres associés aux nuances A-55, A-37 et A-12 à 1000°C indique une légère augmentation du nombre de Sherwood de la matrice en fonction de sa fraction, et à l'inverse une forte décroissance du module de Thiele. Étant donné que le nombre de Sherwood, de par sa définition (Éq. 4.15), n'est pas une fonction des paramètres architecturaux (tels que la fraction de matrice), mais des paramètres cinétiques intrinsèques, l'augmentation constatée est attribuée à la légère dispersion des réactivités hétérogènes identifiées dans les trois cas individuels des nuances A-55, A-37 et A-12 à 1000°C.

La décroissance du module de Thiele de la matrice en fonction de sa fraction solide est à noter, dans la configuration cinétique équivalente à $\mathcal{F} = 0,38$ (Fig. 4.16b). Une corrélation avec l'augmentation de la longueur affectée de la matrice lorsque $\phi_{m,0}$ augmente peut être faite. Une augmentation de la longueur d'affectation du domaine de la matrice est équivalente à une augmentation de la longueur de diffusion des

gaz dans ce domaine, donc à une augmentation du transport de masse. La compétition réaction-diffusion est alors décalée vers la limite réactionnelle. Un autre parallèle peut être fait avec la réactivité de la matrice. D'après les expressions analytiques de δ_a (Éq. 4.34) et ξ_i (Éq. 4.38), la longueur affectée de la matrice augmente lorsque sa réactivité $k_{het,m}$ diminue. Une augmentation de la fraction de matrice est alors (artificiellement) équivalente, en termes de compétition réaction-diffusion dans le domaine de la matrice, à une diminution de sa réactivité. D'un autre côté, la diminution de la longueur d'affectation de la fibre avec le taux de matrice a aussi été démontrée précédemment. Ceci conduit logiquement à une diminution de la longueur de diffusion dans le domaine de la fibre et à une diminution de Θ_f avec $\phi_{m,0}$, ce qui est en effet bien reproduit sur la Fig. 4.16a.

4.3.6 Conclusion sur la validation du modèle analytique

Hormis les différences constatées pour la vitesse de recul, dépendant au premier ordre d'un paramètre externe qui est la reconstruction numérique, les tendances et valeurs déterminées par la modélisation analytique pour les réactivités hétérogènes, ainsi que les morphologies après essais, apportent satisfaction et permettent de valider l'exploitation de ce modèle.

4.4 Interprétation des comportements cinétiques et morphologiques des autres textures de C/C

Le modèle analytique ainsi établi et validé sur la base de l'architecture de la texture A est utilisé dans cette section comme outil d'interprétation des résultats expérimentaux de la Section 3.4.

4.4.1 Interprétation des résultats de la texture D

4.4.1.1 Position du problème

Telle que décrite dans le Chapitre 2, l'architecture de la texture D diffère de celle de la texture A par son taux de fibres initial d'environ 50%, par l'orientation de ses plans et par la nature pyrolytique de ses phases carbonées. Ainsi, deux hypothèses ont été avancées en Section 3.4 pour expliquer les différences de comportements expérimentaux entre les nuances A-37 et D $_{\beta}$ -32 d'une part, et A-12 et D $_{\alpha}$ -11 d'autre part. Dans un premier temps, il s'agit de la réduction des capacités de diffusion des gaz oxydants dans le volume poreux à cause de (i) la complexité de l'architecture, et (ii) de l'augmentation du taux de fibres. Ensuite, il s'agit de la variation des contrastes de réactivité des phases carbonées.

Comme au moins trois paramètres (*i.e.* fraction de fibres, complexité de l'architecture, contraste de réactivité) différencient la texture D de la texture A, une interprétation purement quantitative de son comportement via le modèle analytique sans adapter la description architecturale semble ambitieuse. Ainsi, seule une interprétation qualitative sera réalisée dans cette section, sur la base du contraste de réactivité et de la variation des fractions solides de fibres et de matrice adaptées aux nuances de la texture D, par rapport aux nuances de la texture A. Les valeurs des autres paramètres sont conservées sur le modèle de la texture A à 1000°C.

Il est ainsi nécessaire de cerner des valeurs de contrastes de réactivité réalistes pour les nuances D $_{\beta}$ -32 et D $_{\alpha}$ -11 respectivement. Pour cela, il est possible de s'appuyer sur les caractéristiques pyrolytiques et les évolutions morphologiques identifiées en Sections 2.3.3 et 3.4. Un contraste de réactivité très faible entre les fibres et la matrice de la nuance D $_{\beta}$ -32 est considéré équivalent à une valeur de \mathcal{F} proche de 0,094. Un contraste de réactivité assez important peut être envisagé pour la nuance D $_{\alpha}$ -11, qui doit cependant être à l'inverse de celui de la nuance A, donc pour des valeurs de \mathcal{F} bien inférieures à 0,094.

Enfin, il est important de noter que $k_{het,m}$ ne peut être exprimé en fonction de \mathcal{F} , dans les Éqs. 4.34, 4.39 et 4.40 (associées au comportement de δ_a , k_{eff} et v_r respectivement). Une valeur numérique doit donc être imposée à $k_{het,m}$ pour évaluer la variation du comportement en fonction de \mathcal{F} . La valeur moyenne calculée à 1000°C dans le Tableau 4.5 est choisie.

4.4.1.2 Évolution de la profondeur affectée δ_a en fonction des taux de phases et du contraste de réactivité

La Fig. 4.17 décrit l'évolution de la loi analytique de la profondeur affectée δ_a avec le contraste de réactivités \mathcal{F} pour des fractions solides de fibres et de matrice correspondant aux architectures considérées. Il semble de manière générale qu'une diminution du contraste de réactivité entraîne la diminution de δ_a . En effet, une situation où les cinétiques des fibres et de la matrice sont proches permet de maintenir la réaction en extrême surface. L'inverse entraîne la formation de rugosités. Toutefois, il semble que les rugosités associées à la profondeur affectée soient plus intenses dans une situation où la matrice est plus réactive que le fibre.

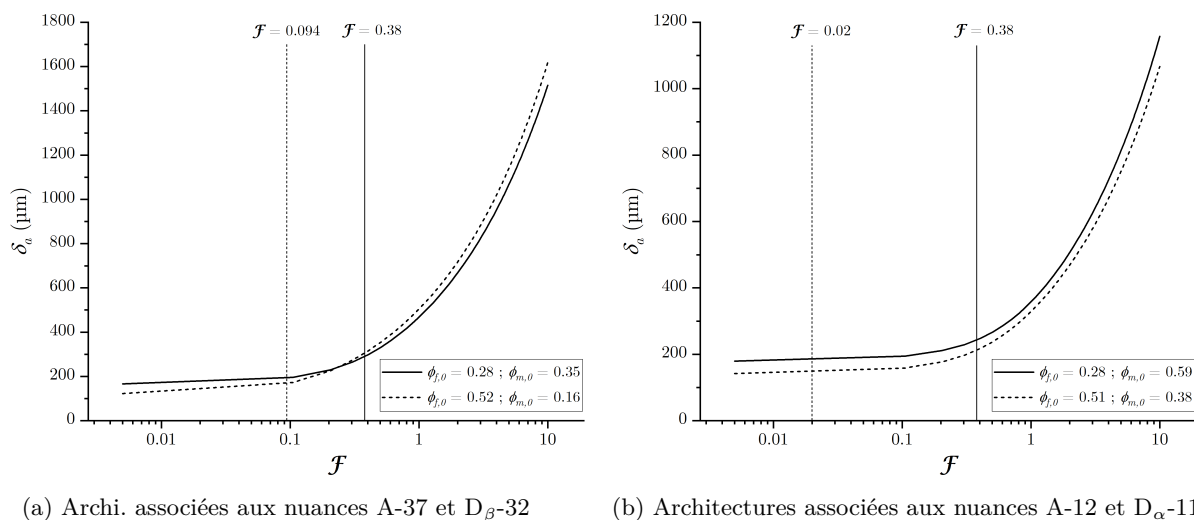


FIGURE 4.17 – Évolutions de la loi analytique de δ_a avec $\mathcal{F} = 0,38$ pour les fractions solides de fibres et de matrice correspondant aux nuances (a) A-37 et D $_{\beta}$ -32, et (b) A-12 et D $_{\alpha}$ -11.

La prévision analytique adaptée à la nuance D $_{\beta}$ -32 représentée sur la Fig. 4.17a pour \mathcal{F} valant environ 0,094 indique une profondeur affectée plus faible comparée à celle de la nuance A-37, ce qui corrobore les analyses expérimentales. Toutefois, si seule la variation d'architecture pour une valeur de \mathcal{F} similaire à celle de la nuance A-37 est prise en compte, la variation de la profondeur affectée n'est pas justement reproduite. Ceci indique donc que la similarité des réactivités des fibres et de la matrice de la nuance D $_{\beta}$ -32 joue un rôle majeur dans la réduction de δ_a . Dans le cas de la nuance D $_{\alpha}$ -11, une valeur de \mathcal{F} de 0,02 est arbitrairement choisie afin de se placer en-dessous d'un contraste de réactivité nul et de représenter une situation où les fibres sont moins résistantes à l'oxydation que la matrice. Ici encore, la prévision analytique de la Fig. 4.17b corrobore les observations expérimentales. Toutefois, dans le cas de la nuance D $_{\alpha}$ -11, les morphologies après essais ont montré des puits de matrice creusés par la disparition des fibres. Or, le modèle analytique est établi pour une morphologie après essai où les fibres sont dénudées de la matrice. Ainsi, la prévision de la Fig. 4.17b, et plus globalement l'interprétation de comportements équivalents à des contrastes de réactivité inférieurs à $\mathcal{F} = 0,094$, doivent être considérées avec précaution.

4.4.1.3 Étude de la réactivité effective et de la vitesse de recul en fonction des taux de phases et du contraste de réactivité

D'après les évolutions présentées par la Fig. 4.18, il semble que la réactivité k_{eff} augmente lorsque le contraste de réactivité diminue. Ce comportement est logique uniquement si le contraste de réactivité est réduit par augmentation la réactivité hétérogène de la phase la plus résistante. Dans le cas contraire où la réactivité de la phase la plus faible est diminuée, ce comportement ne semble pas réaliste. Cette aberration peut provenir du fait qu'une valeur de réactivité hétérogène de la matrice est déjà fixée dans l'équation de k_{eff} et automatiquement entraîne la variation de \mathcal{F} , comme si seule la réactivité hétérogène de la fibre variait. Des constatations similaires sont réalisées quant à l'évolution de la vitesse de recul en Fig. 4.19.

Il est donc délicat d'apporter des conclusions quant à l'impact de la modulation du contraste de réactivité pour prévoir les valeurs potentielles de réactivités effectives et de vitesses de recul pour les nuances de la texture D, tout comme d'interpréter les variations relatives identifiées expérimentalement. Cette constatation est confortée puisque l'augmentation de la vitesse de recul avec la décroissance du contraste

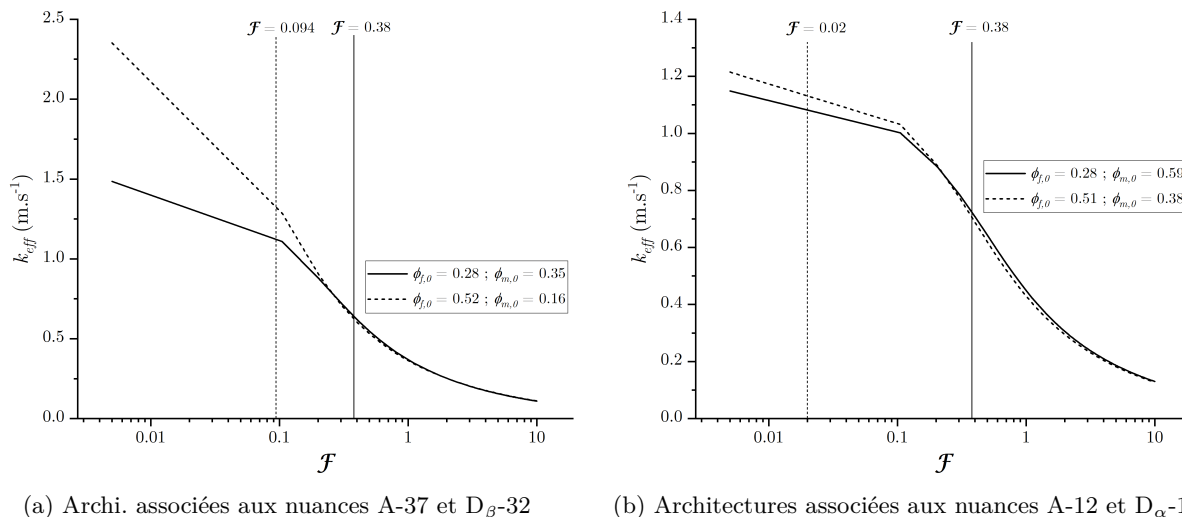


FIGURE 4.18 – Évolutions de la loi analytique de k_{eff} avec $\mathcal{F} = 0,38$ pour les fractions solides de fibres et de matrice correspondant aux nuances (a) A-37 et D $_{\beta}$ -32, et (b) A-12 et D $_{\alpha}$ -11.

de réactivité n'est pas en accord avec les observations expérimentales. Il est donc possible d'envisager qu'on se heurte ici à la limite de l'exploitation du modèle lorsque les architectures fibreuses sont trop différentes et qu'un manque certain d'indications concernant la cinétique des différentes phases existe. Toutefois, les Figs. 4.18 et 4.19 ont le mérite de souligner le fait que pour un contraste de réactivité similaire à celui de la texture A, les augmentations de fractions de fibres et diminutions de fractions de matrice associées entraînent une très légère diminution de la réactivité effective et de la vitesse de recul. Ce résultat de calcul est en accord avec les observations expérimentales de la Section 3.4.2.3.

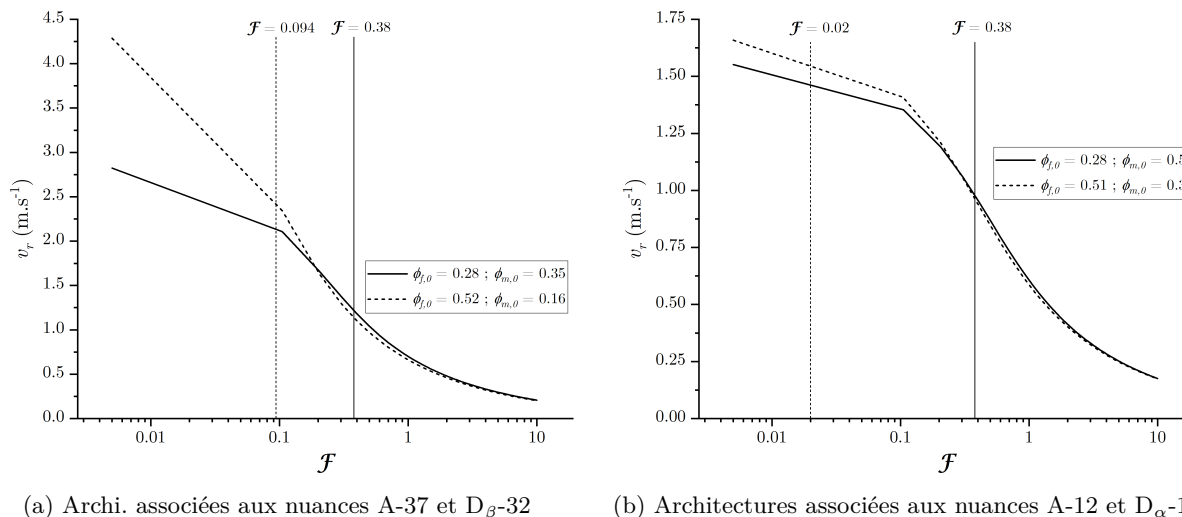


FIGURE 4.19 – Évolutions de la loi analytique de v_r avec $\mathcal{F} = 0,38$ pour les fractions solides de fibres et de matrice correspondant aux nuances (a) A-37 et D $_{\beta}$ -32, et (b) A-12 et D $_{\alpha}$ -11.

4.4.1.4 Conclusion sur l'interprétation du comportement de la texture D

De manière générale, l'interprétation du comportement à l'oxydation des nuances de la texture D sur la base seule de la variation des fractions solides de fibres et de matrice pour un contraste de réactivité similaire à celui de la texture A corrobore les observations expérimentales en démontrant des profondeurs affectées susceptibles d'être plus faibles, ainsi que des réactivités effectives et vitesse de recul abaissées.

D'autre part, l'extrapolation du modèle analytique jusqu'à l'interprétation de la texture D permet de donner des axes d'optimisation du comportement à l'oxydation en jouant sur les contrastes cinétiques.

En effet, il semblerait que la fragilisation de la surface composite exposée puisse être réduite en diminuant les contrastes de réactivité entre constituants.

Enfin, la confrontation de ce modèle aux deux nuances distinctes de la texture D souligne une nouvelle fois la nécessité d'obtenir une description analytique adaptée à l'architecture considérée mais également aux caractéristiques morphologiques après oxydation (fibres en aiguilles ou puits de matrice).

4.5 Conclusion

Au bilan, une méthodologie analytique a été établie et validée par l'expérience permettant d'une part, de décrire la relation structure-réactivité d'un C/C poreux, d'autre part d'identifier des cinétiques hétérogènes. Ce modèle constitue alors un outil correct de prévision du comportement à l'oxydation de matériaux C/C (d'architecture A) dans lesquels la matrice est plus réactive que les fibres. Son utilisation a également été étendue à d'autres architectures, plus ou moins proches, à la suite des observations expérimentales afin d'évaluer l'impact de différents paramètres (architecturaux et cinétiques) sur le comportement. Une partie de cette méthode analytique fait appel à une reconstruction numérique des conditions proches paroi par une approche CFD. Il semble que cette approche numérique constitue la limitation majeure de la démarche analytique globale.

Une perspective évidente de ce travail serait alors d'améliorer la représentativité de la reconstruction numérique par CFD à hautes températures en régime de réaction limité par la transport de masse. D'autre part, pour aller plus loin dans la validation, il serait intéressant de confronter les résultats analytiques à une approche numérique 3D basée image telle que décrite dans les travaux de Lachaud *et al.* [97] et Vignoles *et al.* [188]. De plus, une extension de ce modèle analytique se devrait d'être envisagée afin qu'il soit adapté à tous types de morphologie après oxydation, tels que des puits de matrice lorsque les fibres sont plus réactives. La considération d'une interface, de réactivité différente de celles des fibres et de la matrice, pourrait également être une voie d'amélioration, ce qui aboutirait un modèle quadriphasique.

À l'instar de ce qui a été proposé en conclusion du Chapitre 3, l'identification de la réactivité hétérogène de matrices pyrocarbonées d'autres natures (LRé, LL, LS, I), via cette méthode analytique, est possible. Enfin, l'identification de réactivités hétérogènes de fibres et de matrice sous d'autres atmosphères telles que H₂O et CO₂ via la démarche analytique détaillée ici est envisageable. L'identification de tels paramètres semble plus facile dans un régime d'oxydation stationnaire limité par le transport de masse, car les morphologies de surface sont davantage définies ce qui permet de limiter les incertitudes. Or, sous H₂O et CO₂ un tel régime ne peut être atteint que pour des températures supérieures à 1400°C (irréalisable dans cette ATG). Ici encore, le développement d'un moyen d'oxydation en limite réactionnelle détaillé dans le Chapitre 6 prend sens.

Dans le Chapitre 5 de ce manuscrit, l'utilisation de cette démarche analytique comme outil d'aide à la conception de composites C/C poreux d'un point de vue industriel est envisagée. Une étude de sensibilité du comportement aux différents paramètres est d'abord présentée, suivie d'une proposition d'optimisation du comportement sur la base de deux descripteurs de comportement : la profondeur affectée par l'oxydation et la réactivité effective de la surface composite. Enfin, l'étude de la variation relative de quelques descripteurs de comportement essentiels en fonction de la fraction de matrice dans différents cas est exposée (simulant le gradient de matrice présent dans l'épaisseur d'un col de tuyère après densification et usinage).

Chapitre 5

Un modèle analytique comme outil de conception des C/C poreux de col de tuyère

Sommaire

5.1	Sensibilité du comportement aux paramètres architecturaux, cinétiques et environnementaux	214
5.1.1	Morphologies après essai	214
5.1.2	Réactivités hétérogènes	216
5.1.3	Vitesse de recul et réactivité effective	216
5.1.4	Conclusion sur la sensibilité aux paramètres	217
5.2	Démonstration analytique de l'optimisation du comportement à l'oxydation	218
5.2.1	Évolutions de la profondeur affectée δ_a	218
5.2.2	Évolution de la réactivité de la surface effective	220
5.2.3	Optimisation de la résistance à l'oxydation	222
5.2.4	Conclusion sur la démonstration analytique de l'optimisation de comportement	223
5.3	Comportement analytique à l'oxydation en modulation continue de la fraction de matrice	223
5.3.1	Analyse du comportement à l'oxydation à 1000°C sous air sec en modulation continue de la fraction de matrice	224
5.3.2	Caractérisation analytique du comportement à l'oxydation à hautes températures (2000°C, 3000°C) sous air sec en modulation continue de la fraction de matrice	226
5.4	Conclusion	228

Dans ce chapitre, les tendances obtenues précédemment vont être approfondies, interprétées et discutées en exploitant pleinement le modèle analytique, afin de s'en servir comme un outil d'appui à la conception. Dans un premier temps, une étude de sensibilité aux paramètres des descripteurs de comportement est abordée sur la base de l'essai A-37-1000.

Puis, les tendances majeures mises en évidence seront démontrées analytiquement pour toutes valeurs de fraction de fibres et de matrice définies, et toutes configurations cinétiques.

Enfin, dans l'objectif de pouvoir utiliser pratiquement ce modèle analytique comme aide à la prévision de comportement et à l'optimisation des C/C potentiellement poreux de col de tuyère, un autre type d'étude de sensibilité est établi. Les variations cinétiques et morphologiques que pourrait subir la surface composite d'un C/C dense de col de tuyère, engendrées par la fluctuation de la fraction de sa matrice dans la profondeur du col, seront estimées dans des configurations cinétiques d'intérêt.

5.1 Sensibilité du comportement aux paramètres architecturaux, cinétiques et environnementaux

Dans les sections précédentes, nous avons pu apprécier les diverses voies d'utilisation du modèle : (i) identification de réactivités hétérogènes à partir de morphologies d'oxydation ; (ii) prédiction du comportement à l'oxydation en connaissance des spécificités cinétiques des phases solides et de l'environnement oxydant. Nous proposons ici d'évaluer la sensibilité des différentes caractéristiques du comportement à l'oxydation aux paramètres architecturaux, cinétiques et environnementaux. Cette étude a pour objectif de cerner les principaux paramètres d'influence sur le comportement et d'appréhender leur ajustement pour répondre à un besoin précis.

Certaines expressions de la Section 4.2 ont été réarrangées afin de limiter l'inter-dépendance des paramètres. Ensuite, pour un descripteur de comportement considéré, explicité par une équation du modèle analytique, une variation de $\pm 10\%$ est successivement imposée à chacun des paramètres le décrivant. Nous nous intéressons à la variation relative entre la valeur résultante et sa valeur initiale. Le cas de base est celui de l'essai A-37-1000 portant sur la nuance de porosité intermédiaire A-37.

5.1.1 Morphologies après essai

5.1.1.1 Longueur affectée du matériau δ_a

Les Éqs. 4.15, 4.31 et 4.34 sont utilisées pour évaluer le degré de dépendance des paramètres sur le calcul de la profondeur affectée globale δ_a . La Fig. 5.1a présente les variations relatives.

En ce qui concerne les paramètres architecturaux, une augmentation de la fraction de fibres et/ou de matrice entraîne une diminution de la profondeur affectée. De manière générale, ceci signifie qu'un matériau moins poreux est moins affecté en profondeur par l'oxydation. Cette constatation a été faite expérimentalement en Section 3.2, avec l'augmentation de la fraction de matrice pour une fraction de fibres fixée de l'architecture A. En parallèle, cette observation permet d'apporter un argument supplémentaire dans l'interprétation du comportement de la texture D, vis-à-vis de l'augmentation du taux de fibres et de la réduction de la profondeur affectée identifiée expérimentalement. D'après la Fig. 5.1a, le taux de matrice semble avoir plus d'impact que le taux de fibres sur la protection du matériau en profondeur. En effet, une augmentation de 10% de la fraction de matrice entraîne une réduction de la profondeur affectée de presque 5%, contre 3% pour la même augmentation de la fraction de fibres. Le phénomène associé à la diminution de la profondeur affectée pour chacun de ces deux paramètres est cependant différent. Tandis qu'une augmentation de la fraction de matrice à fraction de fibres fixe permet de combler les porosités et limiter la diffusion en volume, une augmentation du taux de fibres (à taux de matrice fixé) permet d'augmenter la surface d'oxydation et de maintenir la réaction en extrême surface.

D'autre part, la longueur caractéristique associée à la matrice d_m^* n'influence que très peu la profondeur affectée par l'oxydation, contrairement à celle de la fibre. En effet, une augmentation de 10% de d_f^* conduit à une diminution de la profondeur affectée de presque 5%. En réalité, par construction du modèle selon l'Éq. 4.2a, la longueur caractéristique de la fibre d_f^* est directement liée à la taille moyenne des pores de la préforme fibreuse. Ainsi, plus le C/C poreux est susceptible de développer de larges porosités initiales, plus il sera affecté en profondeur par l'oxydation.

Dans le même registre, la réduction des capacités de diffusion des gaz oxydants dans le milieu poreux, via le paramètre D_p (Éq. 4.3 et Fig. 4.4) tend à diminuer fortement δ_a .

Enfin, il semble que la réactivité hétérogène de la fibre joue un rôle beaucoup plus important que celle de la matrice dans l'établissement de δ_a . Dans une configuration cinétique où les fibres sont plus résistantes que la matrice et se retrouvent dénudées, ce comportement est assez logique. En effet, la quantité et la vitesse de diffusion des espèces oxydantes vers les profondeurs du milieu poreux dépendront de la vitesse à laquelle elles seront consommées en premier lieu par la fibre. C'est pourquoi, une diminution (*resp.* augmentation) de la réactivité de la fibre entraîne une augmentation (*resp.* diminution) de la profondeur affectée totale du matériau.

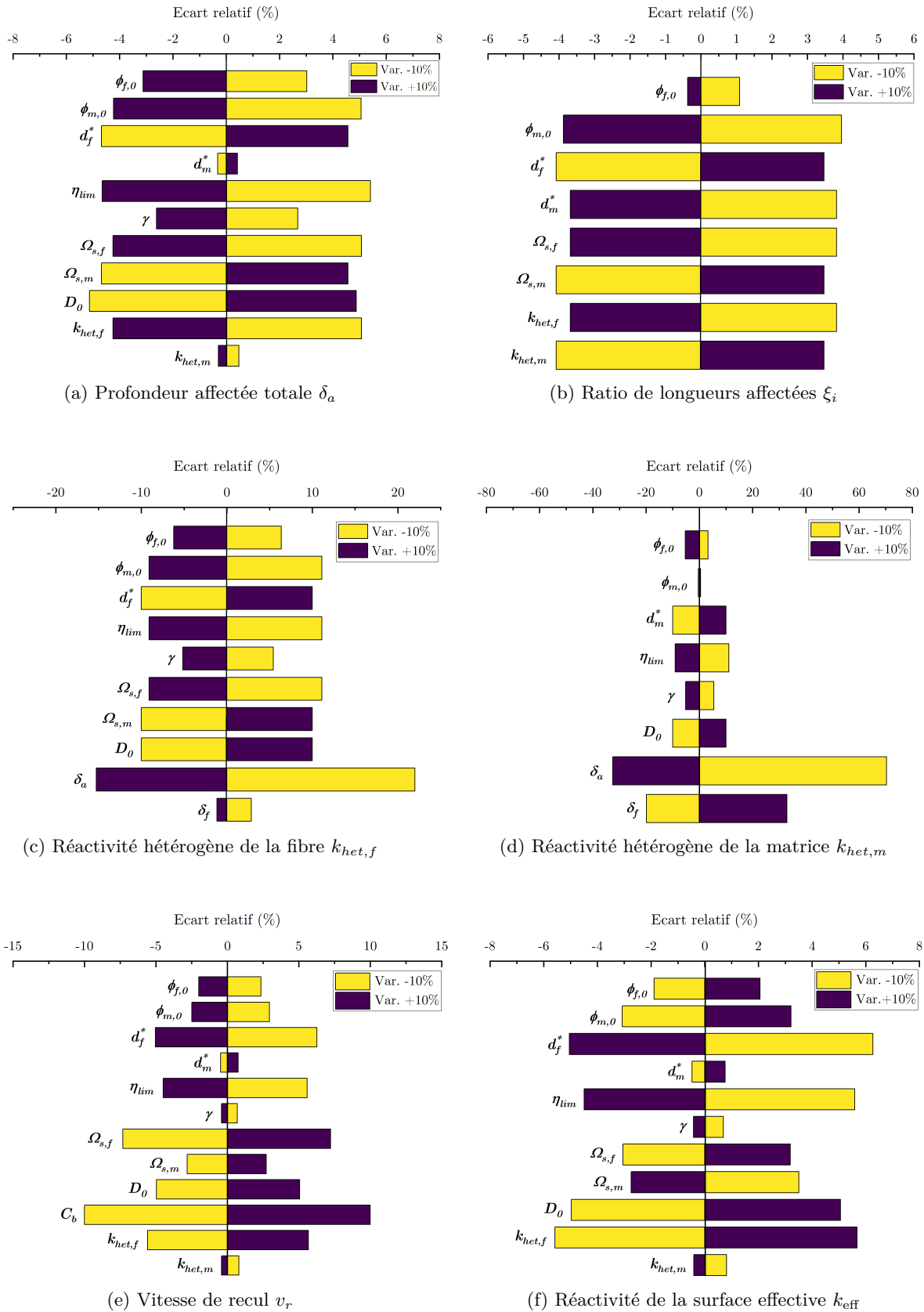


FIGURE 5.1 – Étude de sensibilité aux paramètres architecturaux, cinétiques et environnementaux sur les morphologies après essais, les réactivités hétérogènes et les vitesses de recul et effective à partir de l'essai A-37-1000.

5.1.1.2 Ratio de longueurs affectées ξ_i

À partir de l'Éq. 4.38 et de l'expression simplifiée de \mathcal{A} , la sensibilité aux paramètres du ratio de longueurs affectées ξ_i est déterminée. Précédemment, il a été montré qu'une augmentation de la fraction de matrice permet de diminuer δ_a . D'après la Fig. 5.1b, il semble qu'une augmentation similaire permette de réduire ξ_i . L'expression de ξ_i (Éq. 4.19) indique que δ_f décroît aussi par une augmentation du taux de matrice, et sa décroissance est plus rapide que celle de δ_a . En d'autres termes, augmenter la fraction de matrice permet de réduire davantage la longueur de fibre affectée par l'oxydation que la profondeur affectée totale de matériau.

Une tendance similaire (*i.e.* la diminution simultanée de δ_a et δ_f) est constatée en considérant la réactivité hétérogène de la fibre. Une augmentation de la réactivité des fibres conduit à réduire la longueur sur laquelle elles seront affectées, et simultanément à maintenir la réaction d'oxydation en surface du matériau.

Contrairement à la profondeur affectée δ_a , ξ_i est fortement dépendant de la réactivité hétérogène de la matrice. Une augmentation de cette dernière entraîne une augmentation de ξ_i , qui peut être reliée à une augmentation simultanée de δ_f et une diminution de δ_a , à cause de la consommation rapide de la matrice et sur une longueur moins grande.

5.1.2 Réactivités hétérogènes

Les Éqs. 4.28a, 4.28b, 4.31 et 4.38 sont combinées pour déterminer la sensibilité aux paramètres des réactivités hétérogènes $k_{het,f}$ et $k_{het,m}$. Les Figs. 5.1c et 5.1d montrent que le premier paramètre d'influence dans l'identification de $k_{het,f}$ et $k_{het,m}$, à partir de résultats expérimentaux, est la longueur d'affectation totale du matériau δ_a . Une sous-estimation de δ_a entraînerait une erreur d'un peu plus de 20% dans la détermination de $k_{het,f}$, et d'environ 70% dans celle de $k_{het,m}$.

Également, la mesure de la longueur affectée de la fibre constitue le deuxième paramètre d'influence dans l'identification de $k_{het,m}$, alors qu'il est le dernier paramètre d'influence pour $k_{het,f}$.

Et plus globalement, la variation des paramètres architecturaux ($\phi_{f,0}$, $\phi_{m,0}$, d_f^* , d_m^*) et de diffusion (D_p) a un impact plus important sur les réactivités hétérogènes que sur les profondeurs affectées. Il semble ainsi que les erreurs soient plus grandes lorsque le modèle est utilisé comme outil d'identification de cinétiques hétérogènes que comme outil de prédiction des morphologies post-test, où les erreurs ne semblent pas dépasser les 6%.

5.1.3 Vitesse de recul et réactivité effective

5.1.3.1 Vitesse de recul

Afin d'évaluer la sensibilité aux paramètres de la vitesse de recul moyenne v_r , les Éqs. 4.34, 4.38 et 4.39 sont combinées et la Fig. 5.1e présente les évolutions associées.

Comme indiqué en Section 4.3.4.2, v_r dépend au premier ordre de C_b , puisqu'une variation de 10% de la concentration entraîne immédiatement une variation de 10% de la vitesse de recul. De manière assez surprenante, les seconds paramètres d'influence de v_r ne sont pas les fractions solides de fibres et de matrice. Cependant, les tendances observées pour ces paramètres sont conformes aux résultats expérimentaux de la Section 3.2 : une augmentation de la fraction de matrice pour une fraction de fibres fixée entraîne la diminution de v_r .

Le descripteur v_r semble aussi très sensible aux caractéristiques de la fibre. En effet, la diminution du volume molaire de la fibre (qui n'est pourtant pas un paramètre supposé présenter beaucoup de variations, mais qui est inversement corrélé à la disponibilité de carbone) entraîne une augmentation non négligeable de la vitesse de recul. D'autre part, une augmentation de d_f^* conduit à une diminution de v_r , et une augmentation de $k_{het,f}$ contribue à augmenter v_r . Enfin, augmenter le taux de fibres $\phi_{f,0}$ contribue à réduire la vitesse de recul. Cette observation vient conforter l'interprétation des résultats expérimentaux de la texture D. Elle a aussi été démontrée dans ceux de Liu *et al.* [119] portant sur le comportement à l'ablation sous torche oxyacétylénique d'un composite 3D tissé à taux volumique de fibres variable.

De manière assez surprenante, augmenter la réactivité de la matrice conduit à une très légère diminution de la vitesse de recul moyenne. Cette observation peut être corrélée à la diminution de la profondeur affectée totale et à l'augmentation de la longueur affectée de la fibre, du fait augmentation de la réactivité hétérogène de la matrice, conduisant (en moyenne) à une surface exposée plus faible.

D'autre part, la Fig. 5.1e montre que diminuer les capacités de diffusion des gaz dans le volume poreux (D_p) permet de diminuer la vitesse de recul moyenne. Les travaux de Liu *et al.* [119] ont montré un comportement similaire : réduire la largeur des porosités par l'augmentation du taux de fibres conduit à réduire la diffusion de l'espèce oxydante et permet de diminuer la vitesse de recul.

5.1.3.2 Réactivité effective

La sensibilité aux paramètres de la réactivité effective est déduite de la relation $k_{\text{eff}} = \frac{v_r}{v_c}$. Ainsi, k_{eff} ne dépend plus de la concentration de paroi du fait de la définition de v_c (Éqs. 4.12 et 4.13). En revanche, les fractions solides de fibres et de matrice influent dans les mêmes proportions sur k_{eff} que sur v_r (en valeurs absolues), mais en valeurs opposées (Figs. 5.1e et 5.1f). En effet, alors qu'une augmentation des fractions solides conduit à réduire la vitesse de recul moyenne, elle tend à augmenter la réactivité effective (correspondance aux observations réalisées en Section 4.3.4), puisque la quantité de phase réactive est augmentée. La Fig. 5.1f souligne qu'une augmentation de la fraction de matrice, dans cette situation, aura plus d'impact sur la réactivité effective que la fraction de fibres. Une augmentation de la longueur caractéristique de la fibre entraîne une augmentation de la porosité initiale moyenne et une diminution de la réactivité de la surface effective du composite. Ainsi, un C/C poreux présentera une réactivité effective plus faible qu'un C/C dense, mais une vitesse de recul plus importante. Un choix doit être fait entre optimiser la vitesse de recul moyenne ou la réactivité effective du composite.

L'influence des réactivités hétérogènes sur k_{eff} est similaire à leur effet sur la vitesse de recul peuvent être faites. Également, une diminution des capacités de diffusion des gaz dans le milieu poreux permet de réduire la réactivité effective du matériau.

5.1.4 Conclusion sur la sensibilité aux paramètres

Les sensibilités calculées sur les différents paramètres traduisant le comportement à l'oxydation d'un C/C poreux à l'oxydation sont cohérentes avec les tendances expérimentales. Ces sensibilités évaluées pour une variation arbitraire de $\pm 10\%$ permettent de cerner les facteurs majeurs d'influence sur le comportement à l'oxydation, mais également d'apporter des indications sur l'élaboration du matériau afin d'en maîtriser et d'en optimiser certains aspects.

Cette étude met en évidence que la surface exposée d'un composite C/C (à porosité résiduelle) sera d'autant moins fragilisée face à l'oxydation (*i.e.* une faible profondeur affectée globale et une faible longueur affectée de fibres) que ses fractions de phases solides seront grandes. En effet, augmenter la fraction de matrice permet de protéger les fibres, et accroître le taux de fibres permet de maintenir la réaction en surface. D'autre part, diminuer la réactivité hétérogène de la phase cinétiquement dominante (*i.e.* la matrice) semble fortement contribuer à la réduction de la fragilisation de la surface exposée.

En revanche, augmenter les fractions solides des différentes phases dans le but de diminuer les profondeurs affectées se fait au détriment de la cinétique de la surface effective (mais permettra de diminuer la vitesse de recul). En effet, cette étude met en lumière le fait que la vitesse de recul moyenne et la réactivité de la surface effective ne peuvent être optimisées simultanément sur la base des fractions solides de fibres et de matrice. Il est alors nécessaire de s'interroger sur le descripteur à optimiser en fonction de l'application, et de l'impact que pourraient avoir les autres descripteurs non optimisés sur celui d'intérêt. Si la profondeur affectée est, par exemple, le descripteur à minimiser, en jouant sur la fraction de matrice, la vitesse de recul sera également réduite, constituant un avantage. En contrepartie, la réactivité de la surface du composite est susceptible d'être fortement augmentée. Or, afin de limiter la diffusion à cœur (*i.e.* la profondeur affectée), augmenter la réactivité en surface pour y maintenir la réaction semble être nécessaire. Ainsi, dans cette optique d'optimisation de la profondeur affectée, l'augmentation de la réactivité effective ne semble plus être si détrimentaire. Toutefois, l'optimisation de la réactivité effective par la réduction des réactivités hétérogènes (en particulier celle de la fibre), par exemple, pourraient dans l'ensemble conduire à une diminution de la vitesse de recul, mais à une augmentation des profondeurs

affectées.

Cette analyse de sensibilité aux paramètres prouve analytiquement l'effet bénéfique de la diminution des capacités de diffusion des gaz oxydants dans le milieu poreux sur la résistance à l'oxydation, via le coefficient de diffusion effectif.

Enfin, cette étude montre que l'utilisation de ce modèle en tant qu'outil de prédiction de morphologies et cinétiques effectives engendrerait moins d'erreur que de l'utiliser comme outil d'identification de cinétiques hétérogènes. Ici, seuls les écarts relatifs individuels à la variation d'un paramètre ont été considérés, mais une variation simultanée de plusieurs paramètres pourrait engendrer davantage d'erreurs.

5.2 Démonstration analytique de l'optimisation du comportement à l'oxydation

5.2.1 Évolutions de la profondeur affectée δ_a

Les Éqs. 4.34 et 4.38 sont réarrangées comme suit :

$$\lambda_m^2 Sh_m = \frac{\Sigma_m}{\Phi_0(1 - \xi_i)} \quad (5.1)$$

avec $(1 - \xi_i)$ étant une fonction de \mathcal{F} d'après les Éqs. 4.37 et 4.38, lui-même étant une fonction des paramètres cinétiques et structuraux (Éqs. 4.31 et 4.36). Par conséquent, pour une valeur de \mathcal{F} fixée, l'Éq. 5.1 indique que $\frac{\delta_a}{d_m^*}$, étant la profondeur affectée par l'oxydation comparée à la longueur caractéristique de la matrice (Éq. 4.16), dépend directement du nombre de Sherwood de la matrice (Éq. 4.15), de la combinaison du contraste cinétique et des paramètres architecturaux. Les deux cas limites suivants sont identifiés, permettant de simplifier l'expression de δ_a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\mathcal{F} \rightarrow 0} \lambda_m^2 Sh_m = \frac{1}{\Phi_0} \left(\Sigma_m + \frac{9}{8} \mathcal{F} \right) \end{array} \right. \quad (5.2a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\mathcal{F} \rightarrow \infty} \lambda_m^2 Sh_m = \frac{3\mathcal{F}}{\Phi_0} \end{array} \right. \quad (5.2b)$$

La Fig. 5.2 montre l'évolution de $\lambda_m^2 Sh_m$ dans trois situations cinétiques distinctes (fonction du paramètre \mathcal{F}). Pour toute valeur de \mathcal{F} , $\frac{\delta_a^2}{d_m^{*2}}$ décroît pour des fractions solides $\phi_{f,0}$ et/ou $\phi_{m,0}$ croissantes. Ceci suggère que la profondeur affectée totale du matériau peut être réduite en abaissant la porosité (à d_m^* fixée). Les valeurs minimales de $\frac{\delta_a^2}{d_m^{*2}}$ seraient obtenues pour un composite non poreux avec le taux de fibres maximum pour toutes valeurs de \mathcal{F} . Cependant, comme δ_a n'est jamais égale à 0 (Fig. 5.2), une profondeur affectée résiduelle non négligeable doit toujours être attendue, même pour le matériau le plus dense. De plus, comme mentionné précédemment dans l'analyse de sensibilité paramétrique de la Fig. 4.7, ξ_i est décroissante avec la fraction de matrice, pour une fraction de fibres fixée. Ceci signifie que la profondeur affectée des fibres (δ_f) diminue également avec la fraction de matrice. Ces conclusions sont similaires à celles réalisées en Section 5.1.

Concernant l'évolution en fonction de \mathcal{F} , la Fig. 5.2c suggère que la profondeur affectée adimensionnée est bien moins sensible à la fraction de fibres qu'à celle de matrice quand \mathcal{F} est grand (*i.e.* quand la matrice est beaucoup plus réactive que la fibre). Ceci est également un résultat avancé par l'analyse de sensibilité de la Section 5.1.

Des résultats similaires sont obtenus en prenant les fibres comme références, plutôt que la matrice. Sachant que $\xi_i(4 - \frac{5}{2}\xi_i) = \frac{V}{\delta_a^2}$, l'Éq. 4.33a est réarrangée comme suit :

$$\lambda_f^2 Sh_f = \frac{9}{2} \frac{v_m}{v_f} \frac{1}{\xi_i(4 - \frac{5}{2}\xi_i)} \Phi_0^{-1} \quad (5.3)$$

où ξ_i est toujours une fonction de \mathcal{F} . De même que précédemment, deux cas limites sont identifiés :

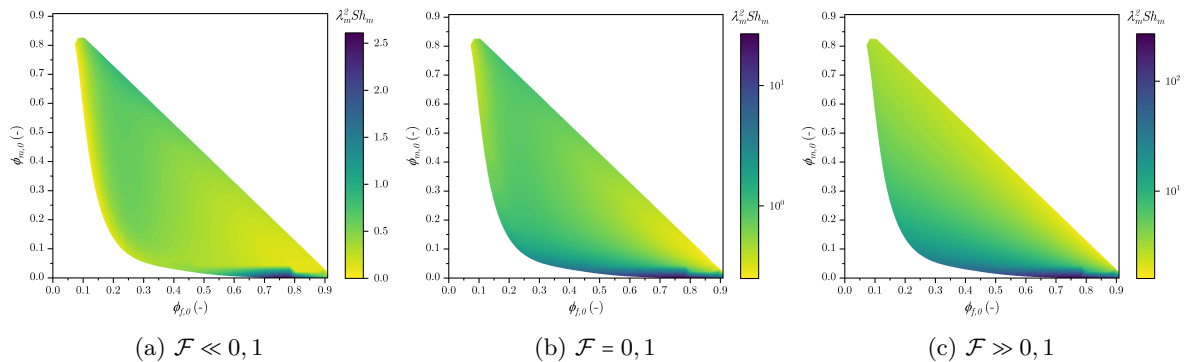


FIGURE 5.2 – Graphiques correspondant à l'Éq. 5.1 pour trois valeurs de \mathcal{F} dans le domaine défini $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\mathcal{F} \rightarrow 0} \lambda_f^2 Sh_f = \frac{v_m}{v_f} \frac{1}{\Phi_0} \left(\frac{\Sigma_m}{\mathcal{F}} + \frac{9}{8} \right) \end{array} \right. \quad (5.4a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\mathcal{F} \rightarrow \infty} \lambda_f^2 Sh_f = 3 \frac{v_m}{v_f} \frac{1}{\Phi_0} \end{array} \right. \quad (5.4b)$$

La Fig. 5.3 illustre $\lambda_f^2 Sh_f$ dans trois cas cinétiques distincts. La quantité relative aux fibres évolue assez logiquement comme celle de la matrice, divisée par le contraste de réactivité étendu \mathcal{F} , comme démontré par les Éqs. 5.2a, 5.2b, 5.4a et 5.4b. Les comportements de $\lambda_m^2 Sh_m$ et de $\lambda_f^2 Sh_f$ diffèrent seulement par leur ordre de grandeur.

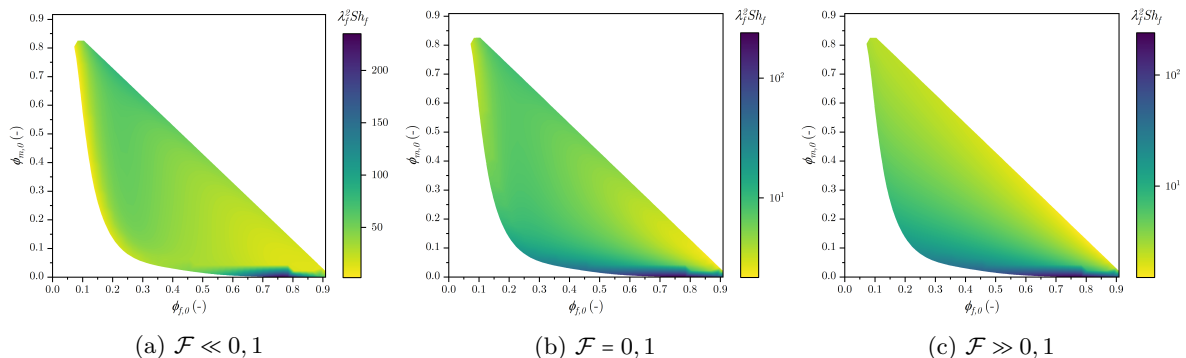


FIGURE 5.3 – Graphiques correspondant à l'Éq. 5.3 pour trois valeurs de \mathcal{F} dans le domaine défini $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$.

La Fig. 5.4 résume les évolutions de $\lambda_i^2 Sh_i$ ($i \in \{f; m\}$) avec \mathcal{F} pour trois combinaisons singulières de $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ à une fraction solide totale commune de 0,7. Quand \mathcal{F} est petit (*resp.* grand), $\lambda_f^2 Sh_f$ (*resp.* $\lambda_m^2 Sh_m$) varie fortement, signifiant que le comportement cinétique du système est logiquement contrôlé par les fibres (*resp.* matrice) avec une pente de $-\frac{v_m}{v_f} \frac{\Sigma_m}{\Phi_0}$ (*resp.* $\frac{3}{\Phi_0}$) (Éq. 5.4a (*resp.* 5.2b)). Alors que

dans les autres domaines, $\lambda_f^2 Sh_f$ et $\lambda_m^2 Sh_m$ restent constants avec une valeur de $3 \frac{v_m}{v_f} \Phi_0^{-1}$ et de $\Sigma_m \Phi_0^{-1}$

respectivement (Éqs. 5.4b et 5.2a). D'après la Fig. 5.4, avec les combinaisons de fractions solides choisies, il semble que le comportement du matériau soit plus sensible aux paramètres architecturaux dans le domaine cinétiquement contrôlé par les fibres ($\mathcal{F} < 0,1$), que dans le domaine contrôlé par la matrice ($\mathcal{F} > 0,1$). En effet, $\lambda_i^2 Sh_i$ apparaît comme davantage réduit quand le taux de fibres (*resp.* matrice) augmente (*resp.* diminue) pour de faibles valeurs de \mathcal{F} , que pour de fortes valeurs de \mathcal{F} . Il est toutefois important de rappeler que le modèle analytique a été élaboré à l'origine dans une configuration cinétique où la matrice prédomine. Ainsi, les conclusions réalisées ici, dans un cas où la cinétique de consommation des fibres est supérieure à celle de la matrice, sont à relativiser.

D'autre part, la valeur de \mathcal{F} pour laquelle la transition du comportement du matériau intervient diminue quand la fraction de fibres (*resp.* matrice) augmente (*resp.* diminue), indiquant que la délimitation des

domaines de contrôle cinétique n'est pas seulement dépendante du contraste de réactivité, mais également des paramètres architecturaux ($\phi_{f,0}$ et $\phi_{m,0}$).

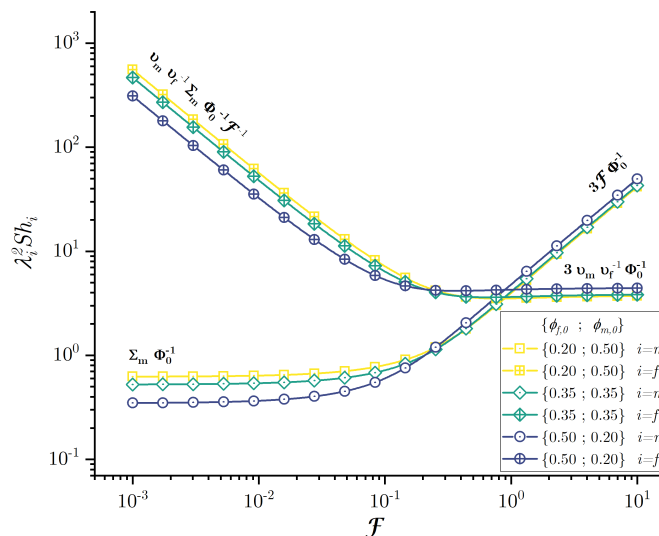


FIGURE 5.4 – Graphique correspondant aux Éqs. 5.1 et 5.3 pour trois combinaisons de $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ fixées.

Les équations et figures exposées dans cette section peuvent alors être utilisées pour déterminer les combinaisons optimales de $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ minimisant la profondeur affectée par l'oxydation totale du matériau (δ_a) dans des conditions physico-chimiques précises.

5.2.2 Évolution de la réactivité de la surface effective

La même méthode est utilisée pour évaluer l'évolution de la réactivité effective de la surface du composite.

Un nombre de Sherwood pour le composite est défini comme $Sh_c = \frac{k_{\text{eff}} \eta_{\text{lim}} d_m^*}{D_0}$. La combinaison des Éqs. 4.40 et 5.1 vérifie :

$$\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}} \left(= \frac{k_{\text{eff}}}{k_{\text{het},m}} \frac{\eta_{\text{lim}} d_m^*}{D_0} \right) = 2 \sqrt{\frac{\Phi_0}{\Sigma_m \xi_i + \frac{\Phi_0}{3} \frac{v_c}{v_m} (4 - \xi_i)}} \sqrt{(1 - \xi_i)} \quad (5.5)$$

$\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}}$ représente alors le ratio de la réactivité effective du composite avec la réactivité de la matrice, à un facteur architectural près $\left(\frac{\eta_{\text{lim}} d_m^*}{D_0} \right)$. Il permet d'évaluer la représentativité de la réactivité du composite par rapport à la phase en question, ici la matrice (détail donné par la suite dans le cas de la fibre), et de chercher à minimiser cette dépendance dans le domaine de prédominance de la phase. De la même manière que précédemment, deux cas limites sont mis en avant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\mathcal{F} \rightarrow 0} \frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{\Sigma_m \Phi_0}} \frac{v_m}{v_c} \\ \lim_{\mathcal{F} \rightarrow \infty} \frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}} = \frac{2 \sqrt{\Phi_0 \Sigma_m}}{1 + \frac{v_c}{v_m} \Phi_0} \mathcal{F}^{-1} \end{array} \right. \quad (5.6a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\mathcal{F} \rightarrow 0} \frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{\Sigma_m \Phi_0}} \frac{v_m}{v_c} \\ \lim_{\mathcal{F} \rightarrow \infty} \frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}} = \frac{2 \sqrt{\Phi_0 \Sigma_m}}{1 + \frac{v_c}{v_m} \Phi_0} \mathcal{F}^{-1} \end{array} \right. \quad (5.6b)$$

La Fig. 5.5 illustre l'Éq. 5.5 dans trois domaines cinétiques distincts (selon \mathcal{F}). Pour de faibles valeurs de \mathcal{F} (domaine de prédominance cinétique de la fibre), Sh_c peut s'avérer proportionnellement beaucoup plus grand que $\sqrt{Sh_m}$, puisque dans ce domaine la réactivité de la matrice est faible. Ce comportement est d'autant plus marqué quand $\phi_{m,0}$ est petit et que $\phi_{f,0}$ grand. Ceci signifie que la cinétique du composite est fortement dépendante du comportement des fibres et qu'elle décroît drastiquement dès qu'une faible

quantité de matrice est ajoutée : la réactivité des fibres est diluée dans celle de la matrice. Quand \mathcal{F} augmente pour des valeurs supérieures à 0,1 (domaine de prédominance cinétique de la matrice), la dépendance de $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}}$ à $\phi_{m,0}$ est inversée : la valeur du rapport augmente avec $\phi_{m,0}$ puisque la matrice est la phase la plus réactive. Cette tendance est en accord avec l'étude de sensibilité réalisée sur k_{eff} . Or, ici la Fig. 5.5 permet d'ajouter un élément à l'analyse (pour $\mathcal{F} \gg 0,1$) : la réactivité effective du composite est toujours inférieure à celle de la matrice, puisque les valeurs du rapport $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}}$ sont inférieures à 1. De plus, augmenter la fraction solide de fibres dans cette situation cinétique semble réduire la dépendance de Sh_c à $\sqrt{Sh_m}$ (Fig. 5.5c). Les fibres moins réactives semblent avoir un effet inhibiteur de la cinétique effective.

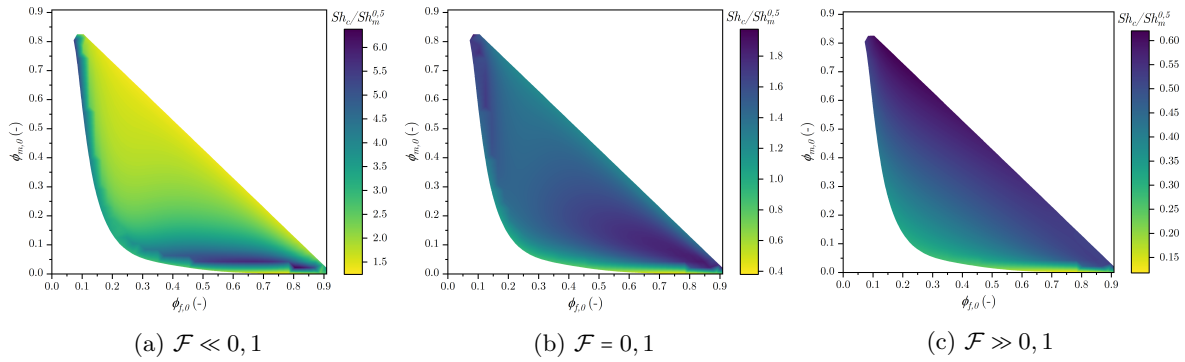


FIGURE 5.5 – Graphiques correspondant à l'Éq. 5.5 pour trois valeurs de \mathcal{F} dans le domaine défini $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$.

La réactivité effective du composite peut aussi être définie par : $Sh_c = \frac{k_{\text{eff}} \eta_{\text{lim}} d_f^*}{D_0}$ et l'Éq. 5.5 peut être réarrangée en combinant le nombre de Sherwood des fibres, l'expression de \mathcal{A} et le ratio des longueurs caractéristiques associées aux fibres et à la matrice :

$$\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_f}} \left(= \frac{k_{\text{eff}}}{k_{\text{het},f}} \frac{\eta_{\text{lim}} d_f^*}{D_0} \right) = 2 \sqrt{\frac{A \Phi_0}{\Sigma_m}} \sqrt{\frac{d_f^*}{d_m^*}} \sqrt{\frac{v_f}{v_m}} \frac{\sqrt{(1 - \xi_i)}}{\xi_i + \frac{\Phi_0}{3} \frac{v_c}{v_m} (4 - \xi_i)} \quad (5.7)$$

Les cas limites suivants sont distingués :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\mathcal{F} \rightarrow 0} \frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_f}} = \frac{9}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{d_f^*}{d_m^*}} \frac{\sqrt{\Omega_{s,f} \Omega_{s,m}}}{\Omega_{s,c}} \frac{\sqrt{\mathcal{F}}}{\sqrt{\Phi_0} \Sigma_m} \\ \lim_{\mathcal{F} \rightarrow \infty} \frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_f}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{d_f^*}{d_m^*}} \sqrt{\frac{v_f}{v_m}} \frac{\sqrt{\Phi_0}}{\Phi_0 \frac{v_c}{v_m} + 1} \mathcal{F}^{-\frac{1}{2}} \end{array} \right. \quad (5.8a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{\mathcal{F} \rightarrow 0} \frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_f}} = \frac{9}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{d_f^*}{d_m^*}} \frac{\sqrt{\Omega_{s,f} \Omega_{s,m}}}{\Omega_{s,c}} \frac{\sqrt{\mathcal{F}}}{\sqrt{\Phi_0} \Sigma_m} \\ \lim_{\mathcal{F} \rightarrow \infty} \frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_f}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{d_f^*}{d_m^*}} \sqrt{\frac{v_f}{v_m}} \frac{\sqrt{\Phi_0}}{\Phi_0 \frac{v_c}{v_m} + 1} \mathcal{F}^{-\frac{1}{2}} \end{array} \right. \quad (5.8b)$$

L'Éq. 5.7 est illustrée par la Fig. 5.6 en fonction de \mathcal{F} . Les tendances de $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_f}}$ sont similaires à celles de $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}}$ (Fig. 5.5), mais logiquement inversées en fonction de \mathcal{F} , du fait de la dépendance ici aux

caractéristiques de la fibre. Le facteur de proportionnalité $\sqrt{A} \sqrt{\frac{d_f^*}{d_m^*}} \sqrt{\frac{\Omega_{s,f}}{\Omega_{s,m}}}$ est également à prendre en compte. En accord avec ce qui a été énoncé précédemment, pour des valeurs croissantes de \mathcal{F} , la sensibilité de la réactivité effective du matériau varie avec les taux de phases solides.

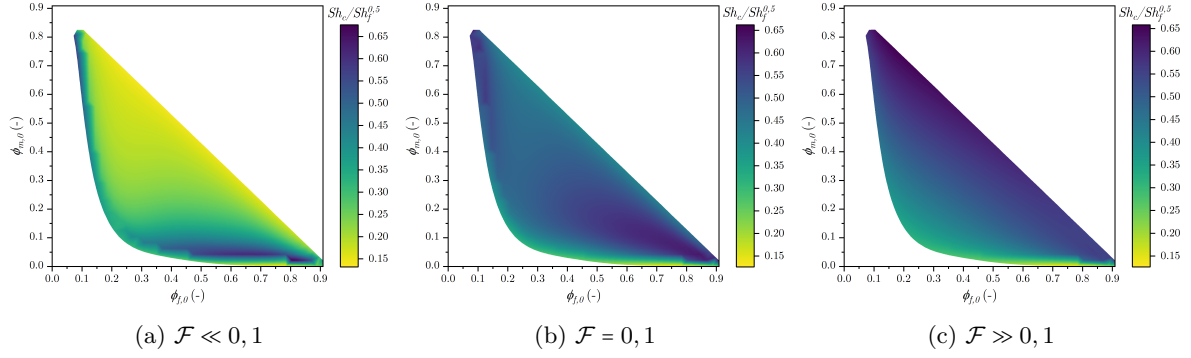


FIGURE 5.6 – Graphiques correspondant à l'Éq. 5.7 pour trois valeurs de \mathcal{F} dans le domaine défini $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$.

La Fig. 5.7 résume l'évolution de $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_i}}$ ($i \in \{f; m\}$) avec \mathcal{F} pour trois combinaisons de $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ fixées.

Comme mentionné précédemment pour l'évolution de $\lambda_i^2 Sh_i$, $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_i}}$ varie fortement dans le domaine où la phase concernée domine et reste constant dans l'autre domaine.

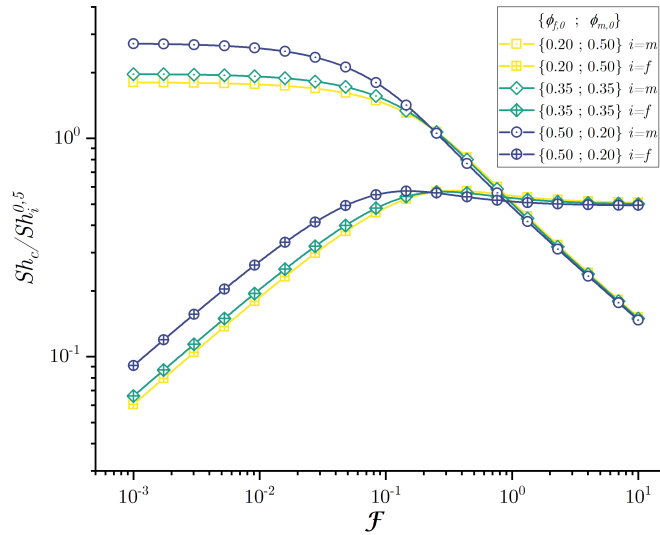


FIGURE 5.7 – Graphique correspondant aux Éqs. 5.5 et 5.7 pour trois combinaisons de $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ fixées.

5.2.3 Optimisation de la résistance à l'oxydation

La profondeur affectée δ_a est minimisée quand les fibres et la matrice présentent des réactivités proches : quand \mathcal{A} est proche de 1 et \mathcal{F} proche de 0,1, dans le cas précis de ce matériau (Fig. 5.4). En effet, les courbes de $\lambda_f^2 Sh_f$ et de $\lambda_m^2 Sh_m$ varient symétriquement avec les pentes précédemment identifiées par les Éqs. 5.4a et 5.2b autour de la valeur de transition de \mathcal{F} .

En revanche, $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_f}}$ et $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}}$ augmentent tous les deux symétriquement autour de la valeur de transition de \mathcal{F} (Fig. 5.7). Ceci signifie que lorsque les fibres et la matrice ont à peu près la même réactivité, la réactivité effective de la surface du composite est maximale, pour les combinaisons de fractions solides choisies. Ceci ne représente donc pas une situation optimale, contrairement à ce qui a été conclu concernant la profondeur affectée.

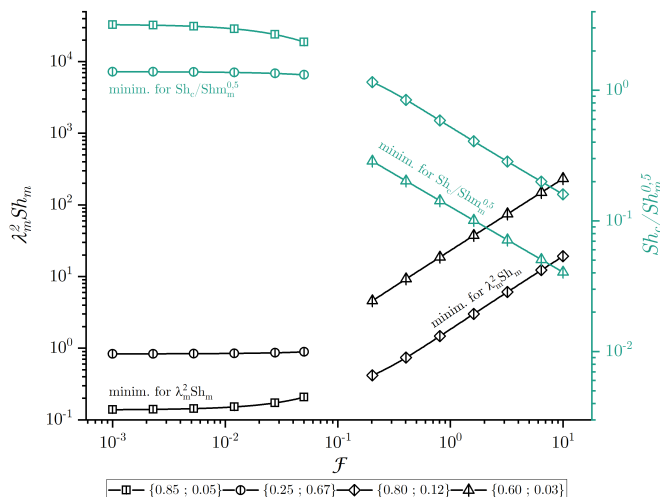


FIGURE 5.8 – Graphique correspondant aux Éqs. 5.1 et 5.5 avec \mathcal{F} pour des combinaisons spécifiques de $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$. [*minim.* = *minimisation.*]

De sorte à évaluer dans quelle mesure l'efficacité du matériau est dépendante des conditions extérieures, les combinaisons de fractions solides $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ permettant de minimiser séparément $\lambda_m^2 Sh_m$ et $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}}$, dans deux domaines cinétiques extrêmes, sont sélectionnées à partir des Figs. 5.2 et 5.5. Les courbes correspondantes sont données par la Fig. 5.8.

Pour $\mathcal{F} < 0,1$ et $\mathcal{F} > 0,1$, la combinaison de fractions solides qui minimise la profondeur affectée totale ne conduit pas à la plus petite valeur possible de $\frac{Sh_c}{\sqrt{Sh_m}}$ mais, au contraire, elle l'augmente d'un facteur 4 au maximum. D'un autre côté, si on choisit la combinaison de $\{\phi_{f,0}; \phi_{m,0}\}$ qui permet de minimiser la réactivité de la surface effective, la profondeur affectée est plus grande que sa valeur optimisée d'un facteur 3,5 au maximum. Ce résultat fait écho à la conclusion donnée à l'analyse de sensibilité aux paramètres : chercher à diminuer la profondeur affectée (*i.e.* maintenir la réaction en surface) requiert d'augmenter la cinétique de surface. De plus, les différences sont accentuées dans le domaine contrôlé par la matrice (*i.e.* $\mathcal{F} > 0,1$).

5.2.4 Conclusion sur la démonstration analytique de l'optimisation de comportement

Le détail analytique présenté dans cette section a conduit à la simplification d'équations de comportement dans des cas limites de cinétique (*i.e.* $\mathcal{F} \rightarrow 0$ et $\mathcal{F} \rightarrow \infty$). Il a surtout permis :

(i) de prouver, pour toutes valeurs de \mathcal{F} (*i.e.* toutes valeurs de réactivités de fibre et de matrice), certaines des tendances mises en avant par l'étude de sensibilité et l'interprétation des résultats expérimentaux (par exemple l'effet d'un contraste de réactivité faible) ;

(ii) en particulier, de démontrer que la profondeur affectée et la réactivité de la surface effective du composite, ne peuvent être optimisées simultanément ;

(iii) de mettre en évidence le rôle majeur de la présence des fibres résistantes à l'oxydation dans un composite dense, via la dilution de la cinétique de la matrice (lorsqu'elle est la phase dominante) dans la réactivité effective, et le maintien de la réaction en surface (*i.e.* réduction de la profondeur affectée globale).

5.3 Comportement analytique à l'oxydation en modulation continue de la fraction de matrice

L'étude de sensibilité de la Section 5.1 a été réalisée dans l'objectif d'évaluer l'intensité de la dépendance des descripteurs de comportement à la variation (positive ou négative) des paramètres architectu-

raux, cinétiques et environnementaux. Pour cela, le cas expérimental A-37-1000 a été choisi comme base de travail puisqu'il représente un cas intermédiaire en termes de fraction de matrice.

L'étude réalisée dans cette section est d'une dimension plus complexe puisqu'elle est directement axée sur l'aide à la conception et à la prévision d'un comportement réel. La situation initiale est celle d'un C/C de col de tuyère d'architecture A : (i) de densité initiale $\rho_{géo}^{ini} = 1,75 \text{ g.cm}^{-3}$; (ii) de fraction de matrice initiale $\phi_{m,0} = 0,59$; (iii) le plus dense possible en surface exposée dans la veine ; (iv) dont la fraction de matrice décroît linéairement dans l'épaisseur du col. L'objectif est d'évaluer l'évolution des descripteurs de comportement en fonction de la décroissance de la fraction de matrice (*i.e.* de la densité). Pour cela à chaque décrement de fraction de matrice, la variation relative $\% \Delta X$ ($\%$) accusée par le descripteur de comportement X par rapport à l'état précédent est calculée de la manière suivante :

$$\% \Delta X = \frac{X(\phi_{m,0}^{n-1}) - X(\phi_{m,0}^n)}{X(\phi_{m,0}^{n-1})} \times 100 \quad (5.9)$$

où $X(\phi_{m,0}^n)$ et $X(\phi_{m,0}^{n-1})$ représentent respectivement la valeur du descripteur de comportement pour la fraction de matrice actuelle (état n) et la fraction de matrice de l'état précédent (état $n-1$) (*i.e.* plus grande). Les dits descripteurs de comportement représentés par X sont : la profondeur affectée totale δ_a , le ratio de longueurs affectées ξ_i , la longueur affectée de la matrice δ_m , la longueur affectée de la fibre δ_f , la vitesse de recul v_r et la réactivité effective k_{eff} .

5.3.1 Analyse du comportement à l'oxydation à 1000°C sous air sec en modulation continue de la fraction de matrice

Dans un premier temps, la configuration cinétique de l'oxydation 1000°C sous air sec (pour $\mathcal{F} = 0,38$) est ré-évaluée selon les hypothèses exposées précédemment. La variation relative des descripteurs de comportement décrite par l'Éq. 5.9 est reproduite en Fig. 5.9 en trait plein, en même temps que l'évolution simple en trait pointillé, en fonction de la fraction de matrice du descripteur.

La Fig. 5.9a montre que la variation relative de la profondeur affectée avec $\phi_{m,0}$ (en partant du composite le plus dense) est croissante et non linéaire. Ceci signifie que l'augmentation de la profondeur affectée s'accélère avec la diminution de fraction de matrice, et que la sensibilité (supposée) à l'érosion mécanique devrait croître d'autant plus vite que l'oxydation avance dans l'épaisseur de ce col fictif. Un premier changement de comportement intervient autour d'une masse volumique de $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$, correspondant à une fraction de matrice de 0,45, soit une porosité de 27%. Cependant, la situation la plus détrimentale semble intervenir lorsque le taux de matrice $\phi_{m,0}$ atteint 0,30 et que la densité devient inférieure à $\rho_{géo}^{ini} = 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ avec une augmentation de la pente.

La Fig. 5.9b quant à elle indique que la variation relative de la longueur affectée par l'oxydation de la fibre δ_f est quasi-constante autour de +5% à partir de l'état initial jusqu'à une densité d'environ $1,35\text{-}1,45 \text{ g.cm}^{-3}$ (*i.e.* $\phi_{m,0} = 0,40\text{-}0,45$). Elle augmente progressivement à partir de densités inférieures à $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ (*i.e.* $\phi_{m,0} = 0,30$). En d'autres termes, plus l'oxydation progresse dans cette épaisseur de matériau de porosité croissante, plus les fibres sont dénudées rapidement et plus la surface exposée est fragilisée. La dénudation des fibres est couplée à l'augmentation de la profondeur affectée globale. Ainsi, l'analyse des différentes phases d'évolution de δ_a et de δ_f montre que la sensibilité à l'érosion mécanique de la surface exposée ne cesserait d'augmenter au cours de la propagation de l'oxydation dans l'épaisseur du col, avec un changement de comportement critique à partir d'une densité de $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$ (*i.e.* $\phi_{m,0} = 0,45$). Parallèlement, la Fig. 5.9d, relative à l'évolution de δ_m , montre un profil logiquement opposé, avec une vitesse de décroissance constante dans un premier temps, puis qui augmente doucement à partir de $\phi_{m,0} = 0,40$, et fortement après $\phi_{m,0} = 0,30$. Enfin, d'après la Fig. 5.9c, la variation de ξ_i affiche un profil complémentaire aux évolutions de δ_f et δ_m , avec une vitesse de variation positive mais décroissante jusqu'à une densité de $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$, puis quasiment constante.

Les évolutions des variations relatives de v_r et k_{eff} en fonction de l'évolution de la fraction de matrice reproduites, sur les Figs. 5.9e et 5.9f, présentent des tendances similaires mais avec des valeurs opposées. Comme précédemment, la vitesse de recul augmente lorsque la fraction de matrice décroît, mais la vitesse associée à cette augmentation a globalement tendance à diminuer. En effet, un premier changement de comportement est notable pour une densité d'environ $1,60 \text{ g.cm}^{-3}$ avec une première diminution de la vitesse d'augmentation. Puis un second changement de comportement intervient autour

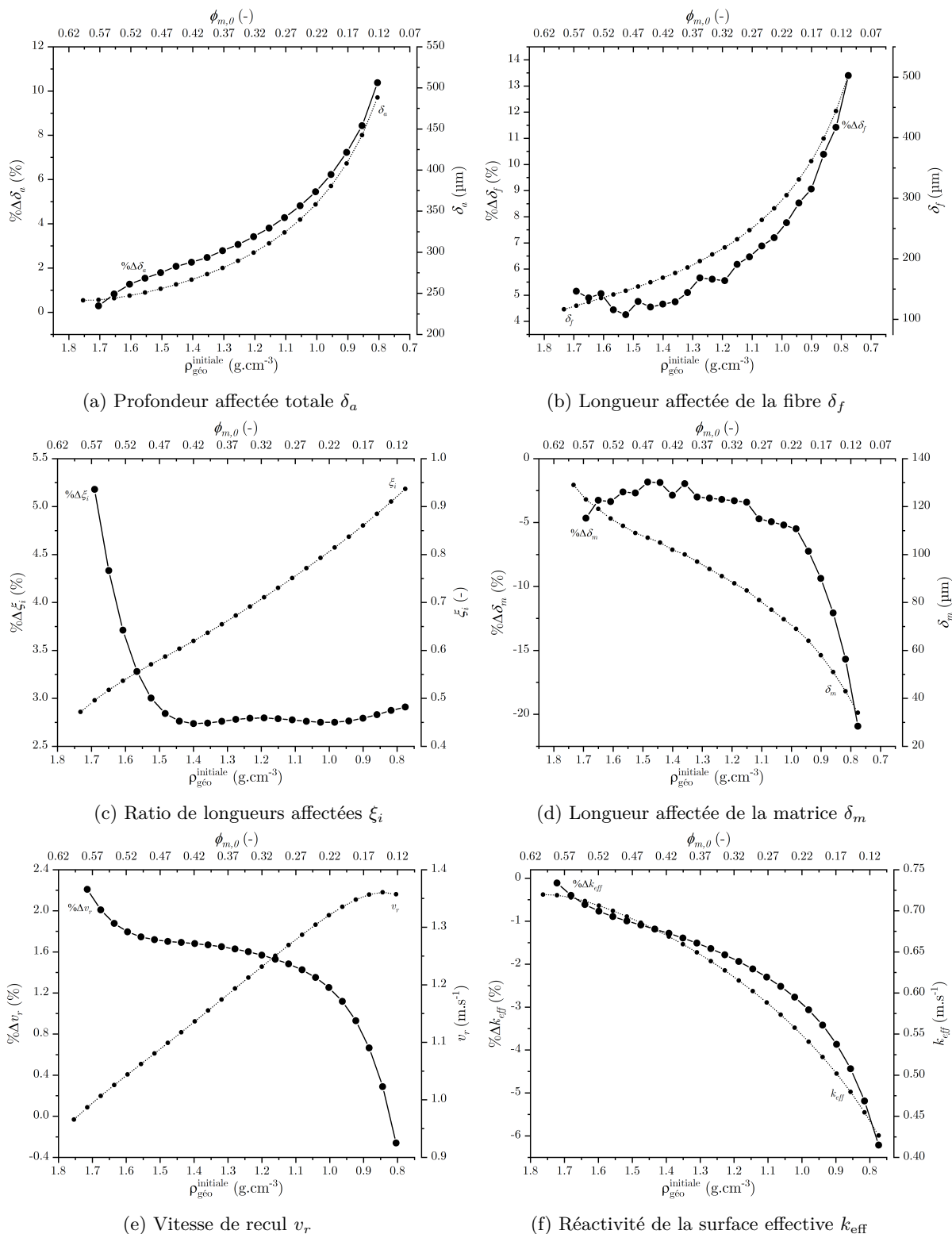


FIGURE 5.9 – Étude de sensibilité du comportement à l'oxydation comme aide à la conception d'un C/C de fraction de matrice évolutive, sur la base des essais en ATG à 1000°C pour $\mathcal{F} = 0,38$.

de $\rho_{géo}^{ini} = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$. D'un autre côté, la réactivité effective diminue avec la fraction de matrice, mais sa vitesse de décroissance augmente de manière générale, dans les mêmes gammes de masse volumique que la vitesse de recul. Ceci signifie que le taux d'augmentation de la vitesse de recul sera de moins en moins important au fur et à mesure de la progression de l'oxydation dans l'épaisseur du C/C poreux, et donc de moins en moins détrimentaire pour le matériau, tandis que la réactivité effective sera quant à elle de

plus en plus réduite. Enfin, il est à noter que l'accélération de la vitesse à laquelle k_{eff} diminue en-dessous de $\phi_{m,0} = 0,25-0,30$ (*i.e.* $\rho_{\text{géo}}^{\text{ini}} = 1,05-1,15 \text{ g.cm}^{-3}$) est aussi associée à l'augmentation de la dénudation des fibres et à la réduction de la longueur affectée de la matrice.

Alors que les tendances brutes de comportement détaillées en Sections 5.1 et 5.2 ont montré l'impossibilité de minimiser simultanément la profondeur affectée globale et la longueur affectée de la fibre avec la réactivité effective de la surface du composite, à partir d'un état architectural et cinétique fixé, cette étude permet de relativiser les tendances. En effet, optimiser la réduction des profondeurs affectées par augmentation de la fraction de matrice dans une application col de tuyère ne se fait peut être pas autant au détriment de la réactivité effective, puisque celle-ci aura tendance à décroître rapidement lorsque le matériau de porosité croissante va reculer. D'autre part, en considérant qu'il est inévitable que le matériau présente une variation de fraction volumique de matrice dans la profondeur, une fraction limite égale à $\phi_{m,0} = 0,45$ seulement (*i.e.* $\varepsilon = 0,27$ et $\rho_{\text{géo}} = 1,45 \text{ g.cm}^{-3}$), a été identifiée pour laquelle les variations morphologiques du composite commencent à devenir détritimentaires pour son intégrité dans le cadre d'une application col de tuyère.

La configuration cinétique employée ici n'en est qu'une parmi beaucoup d'autres (en rapport avec la température). Dans la suite, l'impact de la température est évalué sur les vitesses de variation de ces descripteurs de comportement.

5.3.2 Caractérisation analytique du comportement à l'oxydation à hautes températures (2000°C, 3000°C) sous air sec en modulation continue de la fraction de matrice

L'étude du cas représentant l'essai de comportement à l'oxydation sous air sec à 1000°C en ATG, semble trop restrictive dans le cas d'une application de type col de tuyère. L'objectif de cette section est d'extrapoler à hautes températures les lois analytiques de comportement à l'oxydation de la texture A, ainsi que leur variation de proche en proche, en fonction de la fraction de matrice.

Pour cela, les cinétiques hétérogènes des fibres et de la matrice ont été extrapolées à 2000°C et 3000°C, grâce aux paramètres cinétiques déterminés dans le Tableau 4.6 via la loi d'Arrhenius. Les contrastes de réactivité \mathcal{A} et \mathcal{F} ont été ré-évalués en conséquence, de même que les coefficients de diffusion selon la corrélation de Massman [126]. La concentration proche de la paroi C_b à ces températures n'étant pas connue, le paramètre v_r/C_b ($\text{m}^4.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) sera considéré afin de s'en affranchir.

La Fig. 5.10 présente l'évolution des six descripteurs de comportement considérés en fonction de la fraction de matrice. En accord avec les tendances expérimentales exposées en Section 4.3, les Figs. 5.10a, 5.10b et 5.10d montrent que les profondeurs et longueurs affectées δ_a , δ_f et δ_m décroissent quand la température d'oxydation augmente. Elles sont mêmes fortement réduites à 2000°C et à 3000°C de facteurs environ 100 et 1000 respectivement, par rapport au cas de référence à 1000°C. D'un autre côté, le rapport des longueurs affectées ξ_i exposé en Fig. 5.10c augmente avec la température en accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, les Figs. 5.10e et 5.10f indiquent que la vitesse de recul et la réactivité effective augmentent logiquement avec l'accroissement de la température, principalement à cause de l'activation des cinétiques d'oxydation des différents constituants.

Les graphes de la Fig. 5.10 présentent en parallèle l'évolution de $\% \Delta X$ de chacun des descripteurs de comportement avec la fraction de matrice. La variation de température n'a que très peu d'impact (voire aucun) sur la vitesse de variation des longueurs affectées de la fibre et de la matrice. Une variation est toutefois constatée pour la profondeur affectée δ_a , avec une forte augmentation de la vitesse de variation en fonction de la fraction de matrice, pour des densités supérieures à $\rho_{\text{géo}}^{\text{ini}} = 1,45 \text{ g.cm}^{-3}$. En-deçà, les vitesses de variation deviennent inférieures au cas de référence à 1000°C. D'un autre côté, la diminution de la vitesse d'augmentation de ξ_i avec la température est significative, avec des domaines de variation similaires à celui du cas de référence. Les changements dans les vitesses de variation de v_r et k_{eff} sont d'autant plus intéressants. En effet, la vitesse d'augmentation de v_r est notablement réduite avec la température, si bien que la première variation de comportement identifiée pour une masse volumique de $\rho_{\text{géo}}^{\text{ini}} = 1,60 \text{ g.cm}^{-3}$ dans le cas de référence semble s'effacer à 2000°C et 3000°C. La vitesse d'augmentation de v_r est ainsi quasiment constante avec la fraction de matrice entre $\rho_{\text{géo}}^{\text{ini}} = 1,75 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{géo}}^{\text{ini}} = 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$. La vitesse v_r semble en effet évoluer linéairement avec la fraction de matrice (*i.e.* la masse volumique), jusqu'à la densité limite de $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$. Ce changement de comportement est directement associé à l'augmentation de la limitation par la diffusion en surface du matériau (*et évidemment*

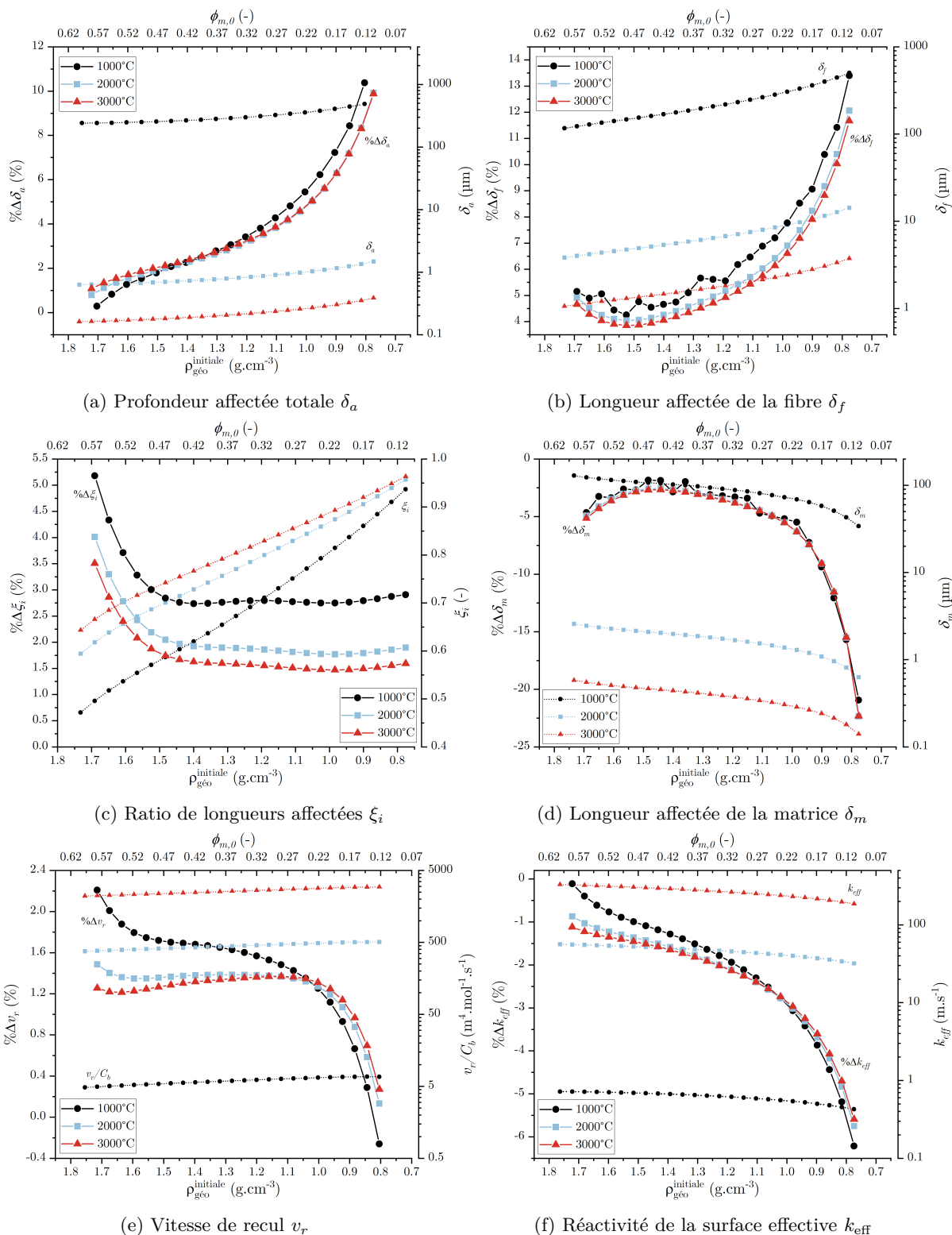


FIGURE 5.10 – Étude de sensibilité du comportement à l'oxydation en fonction de la fraction de matrice pour différentes températures.

dans son volume poreux) entraînant la réduction des profondeurs et longueurs affectées. La vitesse de recul moyenne est, en quelque sorte, affranchie des effets diffusion en volume et des évolutions morphologiques en profondeur (*i.e.* qui ne seraient pas en extrême surface du matériau). Elle est alors associée à des phénomènes d'extrême surface seulement, proportionnels à la disponibilité de la phase la plus réactive (*i.e.* la matrice). C'est la raison pour laquelle, la Fig. 5.10e indique qu'à partir de 2000°C, la vitesse de

recul semble être une fonction linéaire de la fraction de matrice seule. Enfin, la Fig. 5.10f montre que la vitesse de réduction de k_{eff} augmente avec la température entre $\rho_{\text{géo}}^{\text{ini}} = 1,75 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{géo}}^{\text{ini}} = 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$.

Pour conclure, cette étude de comportement dans la profondeur d'un col de tuyère fictif (*i.e.* en fonction de la fraction décroissante de matrice) montre que la fragilisation de la surface exposée du matériau décroît lorsque le système est amené vers de hautes températures d'oxydation. En contrepartie, la cinétique d'oxydation du matériau, représentée par la réactivité effective de la surface du composite et la vitesse de recul, est largement augmentée à cause de l'activation cinétique des constituants. D'autre part, la limitation de la réaction par la diffusion est tellement accrue et les rugosités développées par les constituants sont si faibles, que la vitesse de recul par l'oxydation devient quasiment entièrement proportionnelle à la fraction de matrice. Sa vitesse d'augmentation au fur et à mesure de la propagation de la réaction dans l'épaisseur du col est donc constante. Toutefois, il est important de noter que bien que la vitesse de recul par l'oxydation dans ces conditions soit proportionnelle à la masse volumique, et que son augmentation soit constante, les rugosités de surface responsables de la fragilisation de la surface exposée sont, quant à elles, toujours présentes et augmentent au fur et à mesure de l'évolution dans l'épaisseur du col. Ainsi, la vitesse d'ablation à proprement parler, prenant en compte des effets mécaniques et des impacts de particules n'est probablement pas linéaire dans l'épaisseur du col.

5.4 Conclusion

Les tendances et résultats extraits de l'exploitation du modèle analytique dans ce chapitre soulignent l'apport de cette approche dans l'aide à : (i) la compréhension du comportement à l'oxydation de C/C poreux ; et (ii) l'optimisation de leur résistance face à l'oxydation via leur conception.

Pour ce type de matériau, il est établi que la profondeur affectée par l'oxydation diminue en augmentant les fractions solides de matrice et/ou de fibres, donc en réduisant la porosité effective. Ce comportement a été montré par l'expérience, suggéré par l'étude de sensibilité, puis démontré par l'utilisation du modèle pour différentes valeurs de fractions solides et de situations cinétiques. Il a aussi été mis en évidence que, pour ce type de matériau, dans l'espace de définition de fractions solides donné, la profondeur affectée par oxydation n'est jamais nulle, même pour un matériau très dense, et qu'une légère longueur d'affectation est toujours attendue. Ceci a également été montré par l'expérience pour une forte fraction de matrice.

Ce modèle analytique a aussi permis de mettre en avant le fait qu'augmenter la fraction solide de la phase la plus cinétiquement active a davantage d'impact sur la réduction de la profondeur affectée, puisque la réaction sera maintenue en extrême surface et la diffusion des espèces dans le matériau sera réduite.

Bien que ce modèle ait été constitué pour évaluer l'impact de la fraction de matrice sur le comportement à l'oxydation, il a également permis de mettre en évidence l'impact d'autres paramètres cinétiques et environnementaux sur la profondeur affectée. Ainsi, il a été démontré qu'un contraste de réactivité faible entre constituants permet de minimiser la profondeur affectée. En parallèle, augmenter les réactivités hétérogènes individuelles contribuent également à réduire la profondeur affectée en maintenant la réaction en extrême surface. Enfin, la réduction des capacités de diffusion des gaz oxydants dans le volume poreux a été montrée bénéfique pour l'ensemble des descripteurs de comportement, en particulier pour la profondeur affectée.

En revanche, les recommandations qui peuvent être faites concernant la réduction de la profondeur affectée, sont généralement détrimentales pour la réactivité de la surface effective. En effet, cette étude approfondie montre qu'augmenter la fraction de la phase réactive, que ce soit dans le domaine de contrôle cinétique de la fibre ou dans celui de la matrice, conduit à augmenter la réactivité de la surface du composite. Par contre, l'ajout en lui-même d'une seconde phase fortement résistante à l'oxydation dans une première phase très réactive permet d'en diluer la réactivité, et de rendre la réactivité effective de la surface du composite inférieure à celle de la phase dominante. Pour compléter ces observations, l'analyse de sensibilité aux paramètres a montré qu'augmenter la réactivité de la phase la plus faible, ici la fibre, avait un effet néfaste plus important sur les cinétiques effectives qu'augmenter la réactivité de la matrice. En revanche, la réduction des capacités de diffusion des gaz oxydants a aussi été montrée bénéfique pour la réduction de la réactivité effective.

Il a été démontré que la profondeur affectée par l'oxydation et la réactivité effective de la surface

du composite ne peuvent être minimisées simultanément. Une combinaison commune de fractions solides ne peut être trouvée, satisfaisant simultanément la réduction de ces deux descripteurs de comportement à l'oxydation. Cette étude a également permis d'estimer l'erreur commise par rapport à la plus petite valeur pouvant être obtenue. En effet, comme Sh_m ne varie pas quand \mathcal{F} est fixé, la profondeur affectée δ_a vaut 3,5 fois sa valeur optimisée quand c'est la réactivité effective de la surface qui est minimisée. Dans le cas de Sh_c , ce facteur vaut alors 4. La perte d'optimisation semble alors équivalente pour la profondeur affectée et la réactivité effective.

Ainsi, selon l'application dans laquelle le C/C est impliqué, un choix (ou un compromis) doit être réalisé concernant le paramètre à optimiser. Pour une application de type col de tuyère, où les effets mécaniques sont tout aussi importants que les effets cinétiques, il serait alors préférable de s'intéresser à l'optimisation de la profondeur affectée, quitte à augmenter légèrement la réactivité de la surface effective (permettant par ailleurs de maintenir la réaction en surface). En effet, ceci permettrait de limiter le développement de rugosités (réduire la fragilisation de surface du matériau) et de limiter une intensification de l'érosion de surface par effets mécaniques, qui serait plus détrimentaire pour la durée de vie du composite qu'une augmentation de la réactivité de sa surface.

Pour terminer, l'analyse de la variation des descripteurs de comportement en fonction de la fraction de la matrice a apporté des aspects complémentaires et essentiels à l'optimisation du comportement dans l'épaisseur d'un col de densité variable. Pour commencer, la réduction des profondeurs affectées par augmentation de la fraction de matrice ne se fait pas complètement au détriment de la réactivité effective puisqu'elle décroît d'autant plus vite que le matériau est oxydé. Ensuite, la fragilisation de la surface exposée du matériau est d'autant plus faible lorsque le système est amené vers de très hautes températures d'oxydation puisque les cinétiques d'oxydation sont si élevées que les rugosités sont très faibles. Ainsi, la vitesse de recul de la surface exposée du matériau devient quasiment linéaire et proportionnelle à la fraction de matrice, ce qui permettrait de simplifier l'expression de sa loi de comportement (jusqu'à une certaine densité limite).

Une fraction limite de matrice d'environ $\phi_{m,0} = 0,45$ a été identifiée (correspondant à une densité de $\rho_{géo}^{ini} = 1,45 \text{ g.cm}^{-3}$ et une porosité globale du composite de 27%) à partir de laquelle les vitesses de variations des descripteurs morphologiques commencent à augmenter. Un second palier, à partir duquel ces variations semblent réellement détrimentales pour l'intégrité du matériau et pour les performances de l'application, est estimé pour une masse volumique de $\rho_{géo}^{ini} = 1,05\text{-}1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ (i.e. $\phi_{m,0} = 0,25\text{-}0,35$) soit une porosité globale de 42-47%.

Cette dernière analyse permet ainsi de compléter les études de sensibilité précédentes et de faciliter la prise de décision sur les paramètres à optimiser. Les graphes de comportement et de vitesse de variation tracés dans cette section peuvent être adaptés à toute situation architecturale et cinétique afin de prévoir les variations des descripteurs dans la profondeur d'un col présentant un gradient de matrice.

Chapitre 6

Vers un moyen d'oxydation hautes températures en limite réactionnelle ?

Sommaire

6.1	Le Four à Images d'Arc	232
6.1.1	Généralités et caractéristiques techniques	232
6.1.2	Matériau et préparation des échantillons	233
6.1.3	Configuration expérimentale	233
6.1.4	Contrôle et homogénéité de la température de l'échantillon	234
6.1.5	Conditions expérimentales des essais d'oxydation	236
6.1.6	Traitement des données cinétiques	236
6.2	Exposition de l'enjeu à travers le comportement à l'oxydation d'un graphite de référence	236
6.2.1	Acquisition des cinétiques d'oxydation en ATG	236
6.2.2	Limite réactionnelle et prévision de l'apport en espèces oxydantes	237
6.3	Résultats et discussion des essais d'oxydation en FIA	238
6.3.1	Évolution de la perte de masse selon l'apport en espèces oxydantes et la température	238
6.3.2	Comparaison avec le potentiel d'oxydation en ATG	239
6.3.3	Déplacement des régimes d'oxydation et maintien du RLR ?	240
6.4	Perspectives et enjeux du développement	244
6.4.1	Maîtrise des champs thermiques et écoulements	244
6.4.2	Homogénéité en température au-delà de 1200°C	244
6.4.3	Contrôle de la température par pyrométrie au-delà de 1600°C	245
6.5	Conclusion	246

Introduction succincte

Les conclusions apportées au Chapitre 3 et au Chapitre 4 ont montré la nécessité de disposer d'un moyen de caractérisation du comportement à l'oxydation pouvant simultanément atteindre des températures supérieures à 1400°C (limite technique de l'ATG) et permettre un apport d'espèces oxydantes suffisamment important pour déplacer la frontière entre les différents régimes d'oxydation vers les hautes températures.

Dans cette optique, une première approche a été réalisée dans les travaux de Zancanaro [199], dans lesquels la cinétique d'oxydation de fibres de carbone a été déterminée sous air dans un four tubulaire avec un débit de 4 500 sccm, par comparaison à leur comportement dans la même ATG que cette étude avec un débit de 33 sccm. Un déplacement en température de la limite réactionnelle de 80°C et une augmentation des performances d'un facteur 10 ont été constatés, grâce à l'augmentation de l'apport en espèces oxydantes.

Cependant, dans ce projet, il s'ajoute la volonté de pouvoir atteindre de très hautes températures jusqu'à environ 2500°C, largement supérieures à celle de l'ATG et du four tubulaire. Les besoins sont doubles. Il s'agit d'une part d'identifier des cinétiques intrinsèques en régime limité par la réaction à des températures largement supérieures que 500°C grâce au déplacement en température de cette limite réactionnelle, pour éventuellement identifier des mécanismes d'oxydation différents. Idéalement, la température visée serait de 1000°C. D'autre part, il s'agit de déterminer des cinétiques intrinsèques via l'utilisation de la méthode analytique en régime stationnaire d'oxydation limité par le transport de masse dans des atmosphères où les cinétiques sont plus lentes qu'en air sec, telles que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Ainsi, ces conditions permettraient de se rapprocher des conditions thermochimiques d'un col de tuyère.

6.1 Le Four à Images d'Arc

6.1.1 Généralités et caractéristiques techniques

Le Four à Images d'Arc (FIA), ou Four à Zone Optique Flottante de modèle *FZ-T-12000-X-VPO-LC* de l'entreprise japonaise *Crystal Systems Corporation* [39], est un moyen expérimental usuellement destiné à l'étude de la croissance de cristaux et à l'établissement de diagrammes de phase. Il se compose de quatre lampes à arc électrique au Xénon d'une puissance électrique maximale respective de 3 kW, d'après les données du constructeur. La gamme d'émission principale en longueurs d'onde des lampes s'étend de 0,3 μm à 1,2 μm , bien que des raies spectrales individuelles intenses existent jusqu'à 4 μm . Chacune des lampes est accompagnée d'un miroir parabolique, au foyer principal duquel elle est placée, formant un système lampe-miroir. La Fig. 6.1 illustre cette configuration.

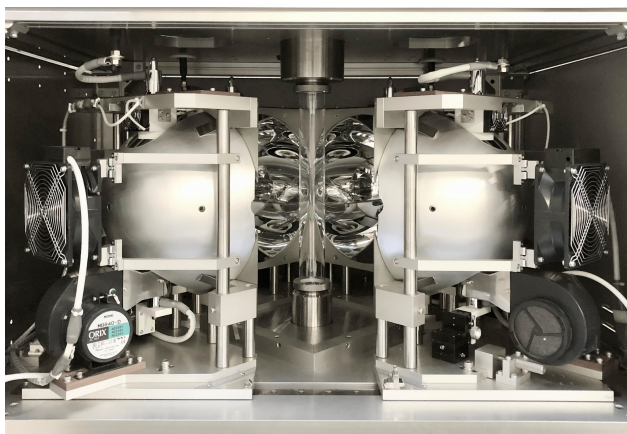


FIGURE 6.1 – Photographie de l'intérieur du four à images d'arc avec les deux lampes frontales en position ouverte.

Les quatre systèmes sont placés aux angles de l'enceinte parallélépipédique de manière à ce que le foyer image des miroirs coïncide en un même point, au centre de l'enceinte, appelé zone de chauffe, où se trouve l'échantillon d'intérêt (Fig. 6.2). À cet endroit, l'image de l'arc des lampes a la forme d'une tâche allongée. La puissance de la chauffe est induite par l'intensité aux bornes des lampes, dont la valeur est contrôlée par un système de régulation classique : une commande d'entrée exprimée en volt (entre 4

V et 10 V) est proportionnelle à l'intensité aux bornes des lampes. D'après les données constructeurs, des températures jusqu'à 3000°C pourraient être atteintes. En réalité, cela dépend du matériau et de la configuration expérimentale. Un tube de quartz, vertical, amovible, d'un diamètre interne de 40 mm et d'une longueur de 400 mm, permet de créer une enceinte étanche autour de l'échantillon et d'en contrôler l'atmosphère. En position basse du tube se trouve l'arrivée des gaz, dont les mélanges et débits sont contrôlés via un panneau de gaz et un contrôleur volumique. En position haute du tube se trouve la sortie. La circulation des gaz se fait donc de bas en haut de l'enceinte comme indiqué sur les Figs. 6.2 et 6.3c. Les gaz considérés ici sont l'argon (Ar) et le dioxygène. La capacité maximale des débitmètres est respectivement 10 000 sccm et 1000 sccm.

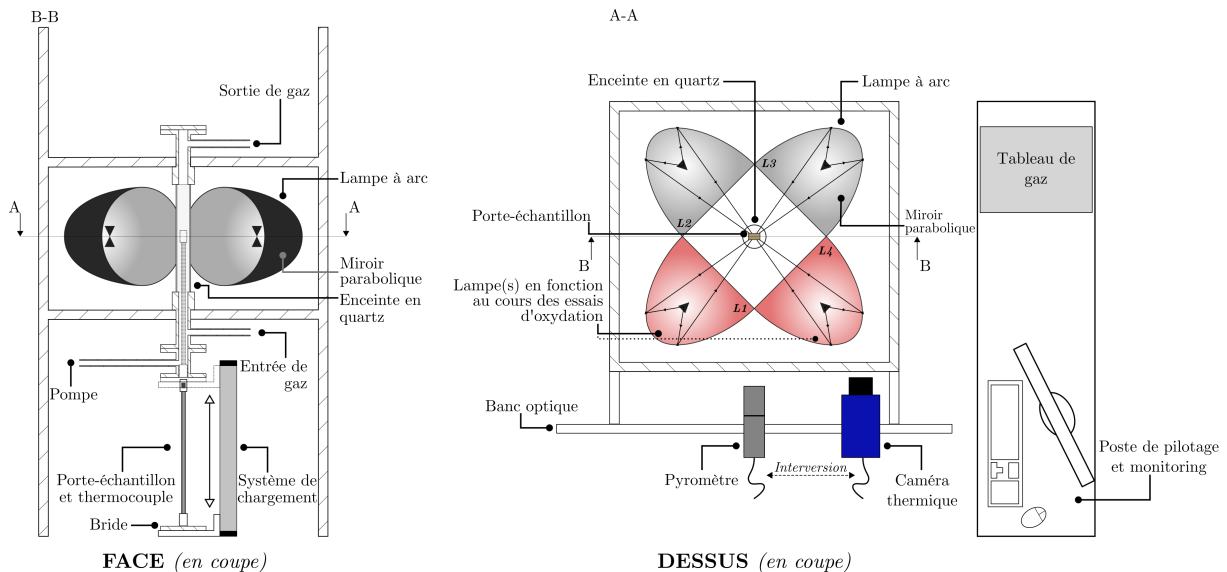


FIGURE 6.2 – Schéma de la configuration expérimentale du four à images d'arc.

6.1.2 Matériau et préparation des échantillons

Un matériau modèle, de type carbone « monolithique », a été choisi afin de s'affranchir de certaines contraintes que présentent les C/C, telles que l'hétérogénéité de surface et les volumes poreux non négligeables. Ce matériau est un graphite commercial *Mersen* de référence *2318-PT*, hautement purifié, d'une densité de $1,86 \text{ g.cm}^{-3}$ et présentant une porosité résiduelle de 7%.

Les échantillons fournis par *Mersen* sont de forme rectangulaire de dimensions $15 \times 10 \times 5 \text{ mm}$. La face avant, d'une surface moyenne de $150 \pm 5 \text{ mm}^2$, est la seule exposée à l'oxydation (Fig. 6.3a). Elle est au-préalable polie manuellement sur des disques SiC à $150 \text{ tours.min}^{-1}$. Après nettoyage en bain à ultrason d'éthanol, les échantillons sont placés en étuve à 110°C pendant une dizaine d'heures pour faciliter l'évaporation des solvants. Leur masse initiale est mesurée par la balance *Precisa XR 205SM-DR* d'une précision de $\pm 10^{-5} \text{ g}$.

Pour des raisons détaillées dans la Section 6.1.3 suivante, les autres faces de l'échantillon non exposées à l'oxydation sont recouvertes d'une peinture de carbure de silicium (SiC) *Aremco Pyro-Paint*. Un orifice circulaire de 1,75 mm de diamètre et 13 mm de haut est percé à l'intérieur de l'échantillon à 2 mm de la surface exposée pour permettre le passage d'un thermocouple (Fig. 6.3a).

6.1.3 Configuration expérimentale

La configuration expérimentale habituellement usitée le domaine de la croissance cristalline a du être reconsidérée pour répondre aux attentes de ce projet. Ainsi, un travail de design en amont a été réalisé concernant : la forme de l'échantillon, son maintien, son exposition à l'atmosphère gazeuse et aux rayonnements, ainsi que son isolation thermique. Dans la configuration expérimentale choisie, seules les lampes *L1* et *L4* servent à la chauffe, individuellement ou simultanément (Fig. 6.2). Un porte-échantillon, illustré en Fig. 6.3, a été spécialement conçu pour permettre d'une part le maintien de l'échantillon dans la zone de chauffe, d'autre part pour assurer l'isolation thermique et l'homogénéité en température de sa

surface exposée (voir Section 6.1.4). Il est constitué d'une tête en alumine avec un creuset principal fixe et un creuset secondaire amovible dans lequel est placé l'échantillon. Le choix de l'alumine est double : (i) assurer la résistance thermique des parties exposées au rayonnement des lampes et la résistance à l'atmosphère oxydante à hautes températures ; et (ii) favoriser l'isolation thermique des faces non exposées qui sont sujettes aux pertes thermiques par rayonnement et convection. Une couche de feutre de zircon de très faible conductivité thermique est aussi ajoutée entre les cinq faces non exposées et le creuset secondaire. Les faces en question sont recouvertes au-préalable d'une couche de peinture de SiC afin de limiter le contact avec l'atmosphère oxydante. Le corps du porte-échantillon est en inox jusqu'au système de fixation à la bride en aval de l'enceinte. Cette même bride est fixée à l'extérieur de l'enceinte à un système de chargement (voir Fig. 6.2) permettant d'introduire et de retirer le porte-échantillon dans le tube. La longueur totale du porte-échantillon est de 500 mm. Un passage spécifique dans les deux tiges en inox et alumine à l'avant, ainsi qu'un passage étanche dans la bride, ont été réalisés pour permettre l'insertion d'un thermocouple dans l'échantillon, comme illustré sur la Fig. 6.3.

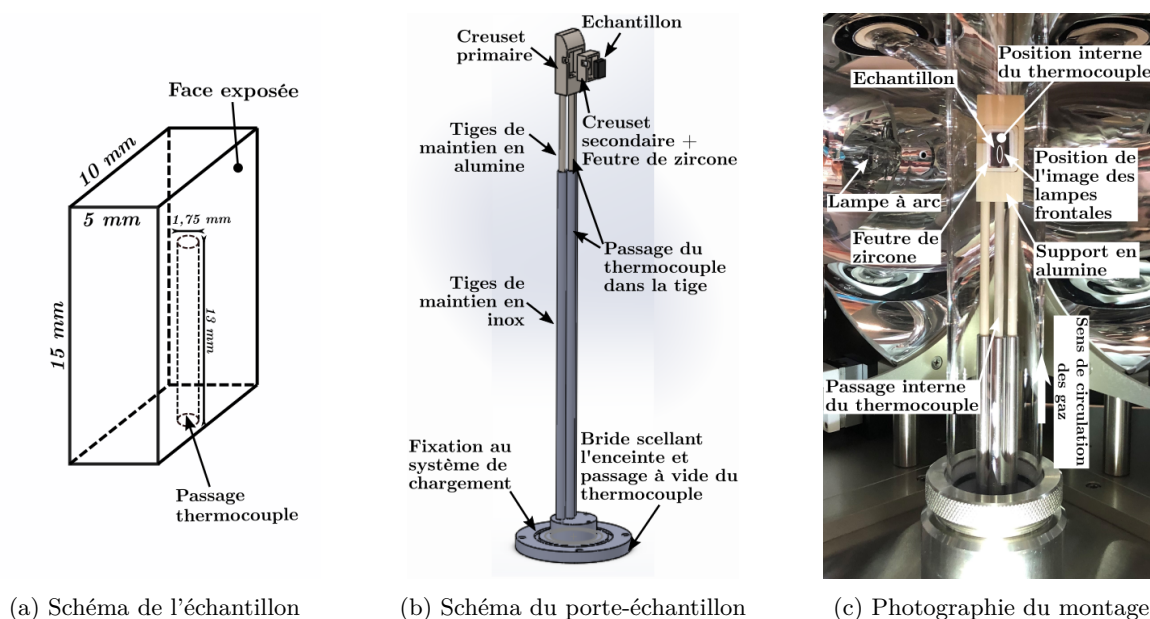


FIGURE 6.3 – Illustrations de l'échantillon et du porte-échantillon utilisés lors des essais d'oxydation en FIA.

6.1.4 Contrôle et homogénéité de la température de l'échantillon

Le suivi et le contrôle de la température se font grâce à un thermocouple de type S dont la résistance à l'oxydation est approuvée jusqu'à 1600°C. Il est introduit par l'orifice créé à cet effet. Un modèle numérique simplifié de la thermique de l'échantillon a été réalisé sur le solveur CFD *ANSYS Fluent* (non détaillé ici) permettant de montrer que l'écart de température entre la surface de l'échantillon et la position du thermocouple, ainsi que l'incertitude sur la mesure de température de manière générale, sont de l'ordre de $\pm 20^\circ\text{C}$.

Une caméra thermique *FLIR SC7000*, placée perpendiculairement à la surface de l'échantillon (voir Fig. 6.2), a permis de vérifier l'homogénéité de la température en surface. Une capture réalisée en atmosphère neutre pour la lampe frontale **L1** en fonctionnement est présentée en Fig. 6.4a. La surface de l'échantillon est homogène en température à environ 800°C. Un fort gradient de température est visible dans le feutre de zircon attestant de ses capacités d'isolation thermique pour l'échantillon et permettant de maintenir l'alumine à de basse température. L'image de la lampe en fonctionnement est visible en rose sur la bordure gauche de l'échantillon. Elle est décentrée de l'axe principal de l'échantillon. La Fig. 6.4b présente, quant à elle, la cartographie de surface en température de l'échantillon lors du fonctionnement de la lampe **L4** pour une température de surface similaire aux alentours de 800°C. L'image de l'arc de la lampe correspond à la tâche de forte intensité en rouge et rose, et est quasiment positionnée au centre de l'échantillon. Hormis la position de la tâche de forte intensité à cause du rayonnement, la température en surface de l'échantillon est homogène. Dans la suite des essais, seule la lampe **L4** sera utilisée pour la chauffe de l'échantillon.

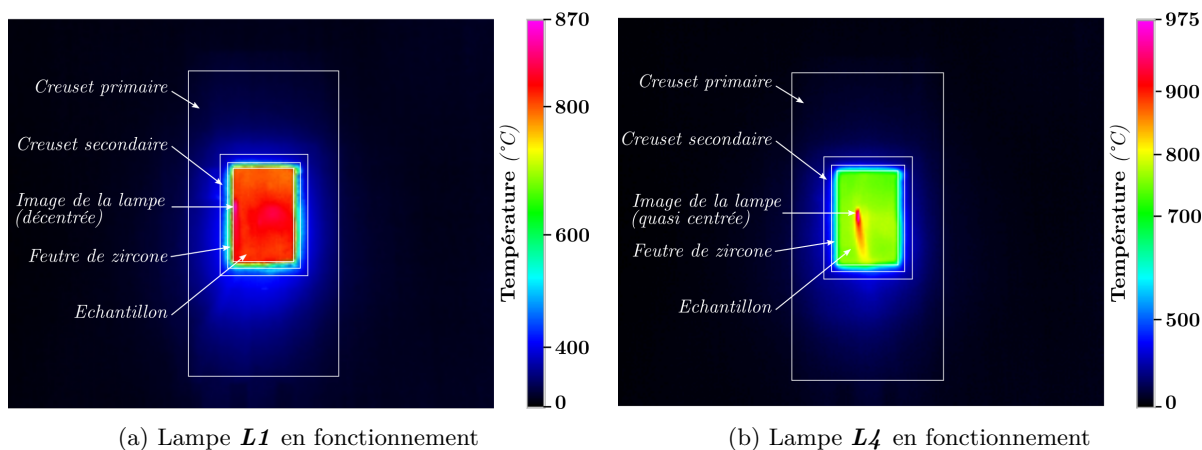


FIGURE 6.4 – Cartographie en température par caméra thermique de la surface de l'échantillon pour un débit en Ar de 1000 sccm sous le rayonnement de la lampe (a) **L1** et (b) **L4**.

La Fig. 6.5 représente la température de surface de l'échantillon par suivi thermocouple en fonction de la commande de contrôle de la lampe **L4** entre 4,15 V et 6,3 V. Les valeurs affichées ici correspondent à un palier de température stable et stationnaire.

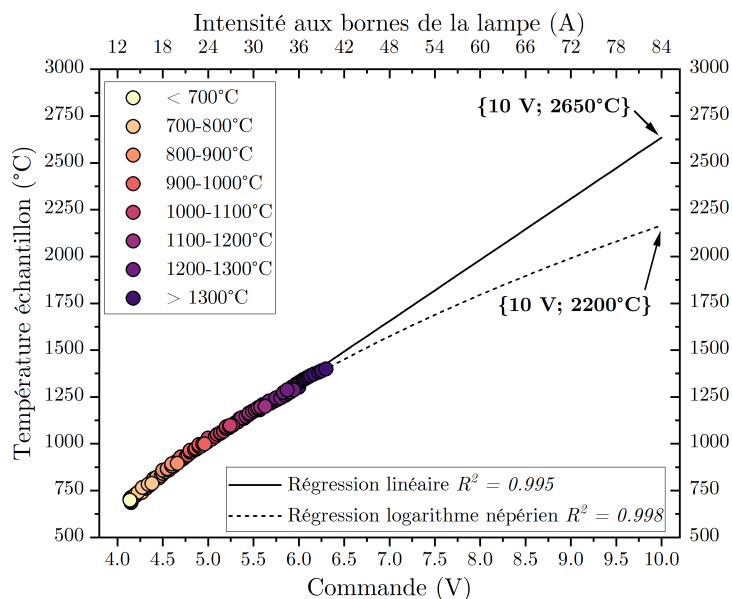


FIGURE 6.5 – Évolution de la température de surface de l'échantillon en fonction de la commande de la lampe **L4** pour un débit en Ar de 1000 sccm.

Ce graphe constitue la courbe de fonctionnement de la configuration expérimentale choisie. Étant donné la limite technique de 1600°C du thermocouple, des valeurs de commande plus élevées correspondant à de plus hautes températures n'ont pas pu être directement testées. Toutefois, un total de 120 points de fonctionnement a été recueilli permettant d'extrapoler le comportement pour des valeurs de commande supérieures à 6,3 V. Une régression linéaire et une régression par un logarithme népérien ont été testées, toutes deux avec un très bon coefficient de corrélation indiqué sur la Fig. 6.5. L'extrapolation linéaire prévoit qu'il est possible d'atteindre plus de 2600°C en surface de l'échantillon, contre 2200°C par l'extrapolation par le logarithme népérien, pour le débit de gaz considéré. Une augmentation du débit est susceptible de réduire la température de l'échantillon pour une même valeur de commande à cause d'effets convectifs. Il est important de noter qu'une seule lampe frontale sur les deux disponibles est en fonctionnement dans cette configuration, laissant une large marge de progression en température avec deux lampes en fonctionnement.

6.1.5 Conditions expérimentales des essais d'oxydation

La chauffe est réalisée sous gaz inerte jusqu'à obtenir l'homogénéité et la stabilité de l'échantillon à la température d'oxydation souhaitée. Afin de conserver une atmosphère oxydante de type air sec similaire à celle de l'ATG, un mélange gazeux entre le dioxygène (20% en pression partielle) et l'argon (80% en pression partielle) est utilisé. Le choix de l'argon comme gaz inerte n'est pas anodin, puisqu'en raison des très hautes températures à atteindre, le diazote serait susceptible de provoquer une réaction parasite de nitruration avec le carbone à partir de 1400°C. Une palette de débits O₂/Ar est sélectionnée dans le Tableau 6.1. Trois températures d'oxydation sont choisies : 850°C, 1000°C et 1200°C. Les durées d'oxydation sont répertoriées dans le Tableau 6.1. Les incertitudes sur les durées d'oxydation sont évaluées en prenant en compte d'une part le chemin parcouru par le gaz lors des changements d'atmosphères (neutre/oxydant, oxydant/neutre), et d'autre part en considérant un temps de renouvellement de l'atmosphère dans l'enceinte. L'ensemble étant dépendant du débit imposé.

Durée	Débit O ₂ /Ar (q_{total})					
	sccm					
s	150/600 (750)	300 / 1200 (1500)	500/2000 (2500)	700/2800 (3500)	900 / 3600 (4500)	
T (°C)	850 ± 20	1800 ± 61	1800 ± 31	1800 ± 18	1200 ± 13	900 ± 10
	1000 ± 20	1800 ± 61	900 ± 31	1500 ± 18	900 ± 13	600 ± 10
	1200 ± 20	900 ± 61	300 ± 31	720 ± 18	480 ± 13	300 ± 10

TABLEAU 6.1 – Conditions expérimentales d'oxydation en FIA.

6.1.6 Traitement des données cinétiques

Le flux de perte de masse par unité de surface géométrique exposée $j_{exp}^{géo}$ (mg.m⁻².s⁻¹) est calculé comme suit :

$$j_{exp}^{géo} = \frac{m_0 - m_u}{S_{géo}} \times \frac{1}{t_{ox}} \quad (6.1)$$

où m_0 et m_u sont les masses initiale et finale respectivement de l'échantillon (mg), $S_{géo}$ (m²) est la surface géométrique de la surface exposée dont la valeur est donnée en Section 6.1.2 et t_{ox} (s) est la durée de l'oxydation. Une incertitude globale à 95% est calculée à partir des incertitudes individuelles des différents termes de l'Éq. 6.1 détaillées précédemment.

6.2 Exposition de l'enjeu à travers le comportement à l'oxydation d'un graphite de référence

6.2.1 Acquisition des cinétiques d'oxydation en ATG

Le comportement à l'oxydation du graphite de référence est préalablement caractérisé en ATG afin de permettre un comparatif avec le moyen expérimental développé ici. Pour rappel, le débit en dioxygène dans le mélange gazeux est de 6,67 sccm, pour un débit total de 33,33 sccm (soit 20% de O₂).

La Fig. 6.6a présente l'évolution du flux de perte de masse par unité de surface géométrique du graphite sous air sec entre 450°C et 1200°C. De 450°C à 600°C, un régime contrôlé par la cinétique de réaction est constaté avec un ratio de consommation R_0 inférieur à un 1% (Fig. 6.6b). Une cinétique intrinsèque est établie sur les données en RLR à basses températures. Les paramètres cinétiques correspondants indiqués sur la Fig. 6.6a sont cohérents avec les valeurs de la littérature obtenues sur différents types de matériaux carbonés détaillées dans le Tableau 1.9. De 800°C à 1200°C, le flux de perte de masse est quasi constant avec la température. Ceci témoigne d'une saturation de la consommation et de la présence d'un régime d'oxydation limité par le transport de masse.

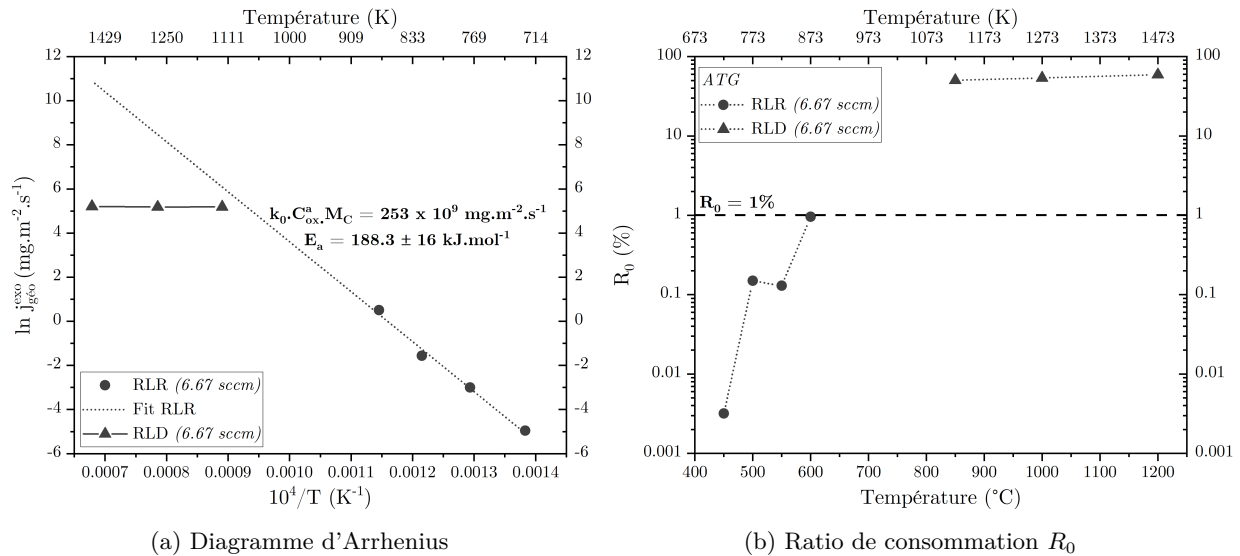


FIGURE 6.6 – Diagramme d'Arrhenius et ratio de consommation du graphite de référence entre 450°C et 1200°C en atmosphère air sec ($P_0, O_2 = 20$ kPa) en ATG.

6.2.2 Limite réactionnelle et prévision de l'apport en espèces oxydantes

La loi cinétique précédemment déterminée et l'expression de R_0 (Éq. 2.21, Section 2.1.5.5) permettent d'évaluer, pour chaque température, le débit de dioxygène minimum permettant la présence du RLR (*i.e.* $R_0 \leq 1\%$). Pour des températures inférieures à 700°C, il faut considérer l'équation de réaction Éq. R1 pour réaliser le calcul (formation de CO_2), sinon il s'agit de l'équation de réaction Éq. R2 (formation de CO) (Section 1.3.1). La courbe d'évolution en fonction de la température pour les deux équations de réaction, représentée en Fig. 6.7, constitue en réalité une frontière entre deux zones distinctes. À gauche, se situe le domaine d'oxydation purement limité par la réaction, valable jusqu'à la courbe frontière. Au passage de cette courbe, le RLR ne peut plus exister et de premiers effets de limitation par le transport de masse apparaissent. Le domaine de droite est un domaine de réaction en régime mixte et/ou RLD selon les valeurs de débit et de température. Par ailleurs, la Fig. 6.7 souligne qu'à partir de 625°C, la limite RLR n'est plus assurée avec un débit de O_2 de 6,67 sccm (conformément aux résultats expérimentaux) et qu'un débit minimum de 10 000 sccm de dioxygène serait requis pour déplacer la RLR jusqu'à 1000°C.

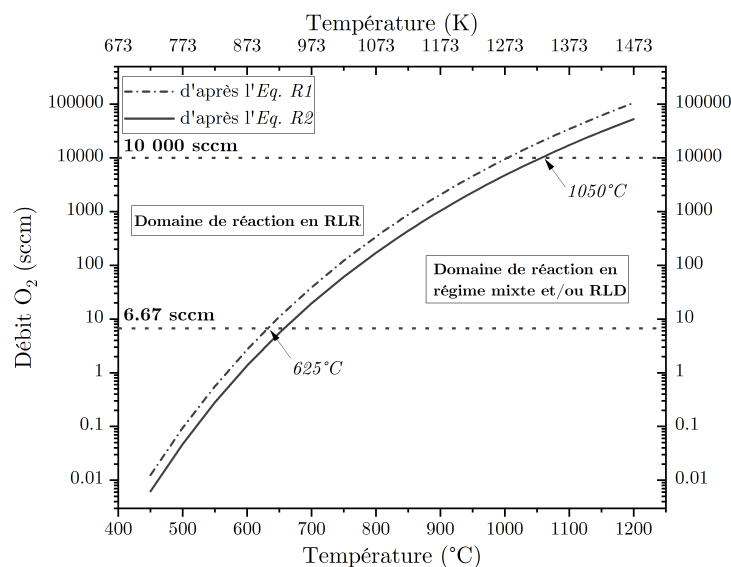


FIGURE 6.7 – Débit minimum de dioxygène requis pour maintenir un régime d'oxydation contrôlé par la cinétique en fonction de la température dans le cas du graphite commercial sous air sec ($P_0, O_2 = 20$ kPa).

Les limites techniques évoquées précédemment (débits, températures) incitent à s'orienter vers des moyens d'oxydation différents. Les moyens hauts flux d'oxydation/ablation présentés dans le Chapitre 1, tels que les torches plasma ou oxyacétyléniques, ne remplissent pas les attentes citées en introduction de ce chapitre, à savoir le respect de conditions douces où le régime d'oxydation en limite réactionnelle est assuré, bien qu'ils soient en capacité d'atteindre des températures supérieures à celles d'une ATG classique.

Il est ainsi nécessaire de s'orienter vers un moyen d'essai : (i) générant des flux de chaleur suffisamment importants en s'affranchissant d'effets convectifs, donc par rayonnement et/ou conduction, et (ii) alimenté par des débits d'espèces oxydantes suffisants pour décaler en température les limites des régimes d'oxydation sans créer d'effets mécaniques à la surface de l'échantillon. Le FIA apparaît comme un candidat potentiel pour remplir ces objectifs. Dans la suite de ce chapitre, les capacités d'oxydation du FIA par rapport à celles de l'ATG sont présentées, ainsi que la possibilité de déplacer en température les limites des régimes (en particulier celle du RLR). Le graphite de référence, dont le comportement a été caractérisé en ATG, est utilisé de nouveau ici.

6.3 Résultats et discussion des essais d'oxydation en FIA

6.3.1 Évolution de la perte de masse selon l'apport en espèces oxydantes et la température

L'évolution de flux de perte de masse en FIA en fonction de la température pour chaque débit de O_2 considéré est présentée en Fig. 6.8a en comparaison des données obtenues en ATG. Le net accroissement de la perte de masse avec la température pour chaque débit souligne la dépendance de l'apport en espèces oxydantes avec le débit sur les vitesses d'oxydation. L'absence de saturation de la perte de masse prouve également le déplacement en température des transitions entre les régimes d'oxydation : une limitation totale par le transfert de masse n'est pas atteinte, contrairement à l'ATG. La plus grande augmentation des capacités d'oxydation pour chaque température intervient avec le débit le plus élevé, *i.e.* 900 sccm (Fig. 6.8b). Dans le cas de l'ATG, très peu d'évolutions sont constatées puisque le système est saturé et limité par le transport de masse.

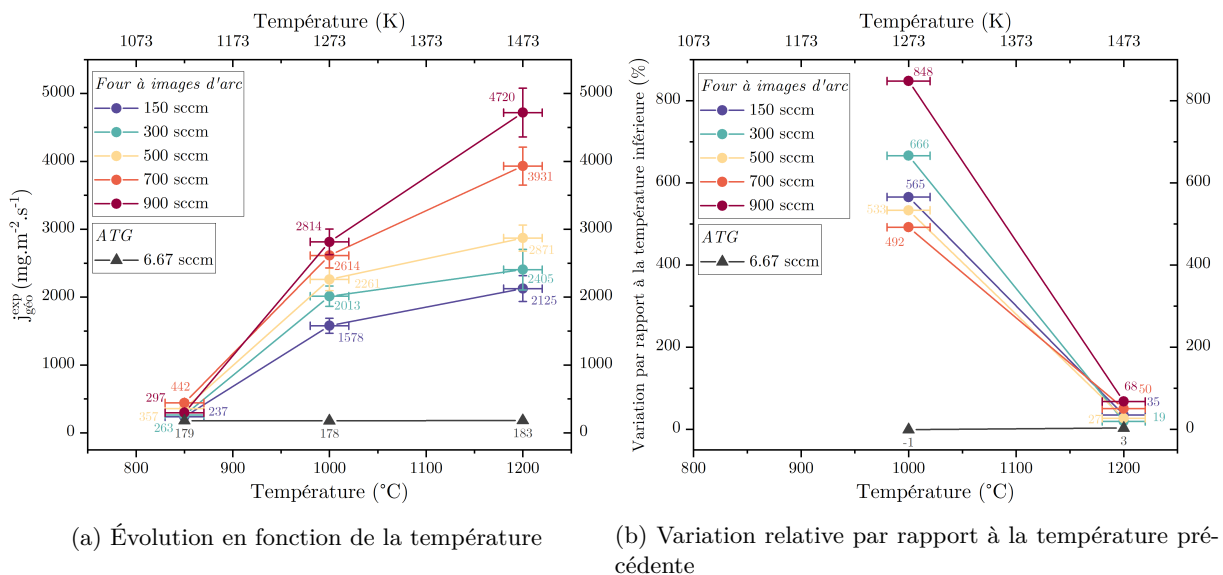


FIGURE 6.8 – Évolution du flux de perte de masse par unité de surface géométrique en fonction de la température pour chaque débit entrant de dioxygène ($P_0, O_2 = 20$ kPa) en ATG et FIA et variation relative par rapport au débit précédent.

Une particularité mérite d'être soulignée sur la Fig. 6.8a : à 850°C, la perte de masse correspondant à un débit de O_2 de 900 sccm n'est pas la plus élevée. Pour visualiser ce comportement il est nécessaire de s'intéresser à la Fig. 6.9a, illustrant l'évolution de la perte de masse en fonction du débit de O_2 et à la Fig. 6.9b présentant la variation relative par rapport au débit précédent. Pour chaque température, une augmentation de l'apport en espèces oxydantes à la surface exposée accroît constamment et significativement la perte de masse (Fig. 6.9b). Ceci témoigne du déplacement de la frontière du régime de limitation

par le transport de masse avec les températures plus élevées et avec l'augmentation du débit en espèces oxydantes. Une exception est constatée : à 850°C, à partir d'un débit de O₂ de 900 sccm (*i.e.* 4500 sccm de débit total), la perte de masse décroît par rapport aux états précédents. Plusieurs hypothèses sont émises concernant cette diminution. La première concerne l'apparition d'un effet de convection à l'extrême surface de l'échantillon à cause de l'augmentation de la vitesse des gaz pouvant engendrer un refroidissement local et conduire à une diminution de la vitesse d'oxydation. Or, ceci semble peu probable puisque la température est contrôlée par un thermocouple à 2 mm de la surface exposée et est ajustée en conséquence. Une seconde hypothèse provient des travaux de Zancanaro [199] dans lesquels il est fait état d'un échauffement préalable des gaz en amont de la surface, qui deviendrait moins intense avec l'augmentation du débit. Enfin, la dernière hypothèse s'appuie sur les travaux de Thrower et Marx [178] dans lesquels il est fait état d'une diminution de la cinétique de réaction d'un graphite à 893°C sous CO₂ lors du passage d'un débit total de 828 sccm à un débit de 918 sccm. Afin d'expliquer ce déclin de la cinétique, un changement de la rugosité de la surface de l'échantillon impactant la circulation du flux d'espèces oxydantes est supposé, sans davantage d'explications. Toutefois, il est en effet possible de supposer une modification du mode d'écoulement du fluide de laminaire à turbulent dans la couche de diffusion proche de la paroi de l'échantillon entre 700 sccm (*i.e.* 3500 sccm de débit total) et 900 sccm (*i.e.* 4500 sccm). Pour vérifier cela, il serait nécessaire d'évaluer les nombres de Reynolds correspondants. L'apparition de zones de recirculation créées par la géométrie même de l'échantillon est également envisageable. Ces deux phénomènes, qui semblent les plus probables dans la configuration expérimentale de cette étude, auraient alors pour conséquence de diminuer la pression partielle de O₂ disponible à la surface de l'échantillon.

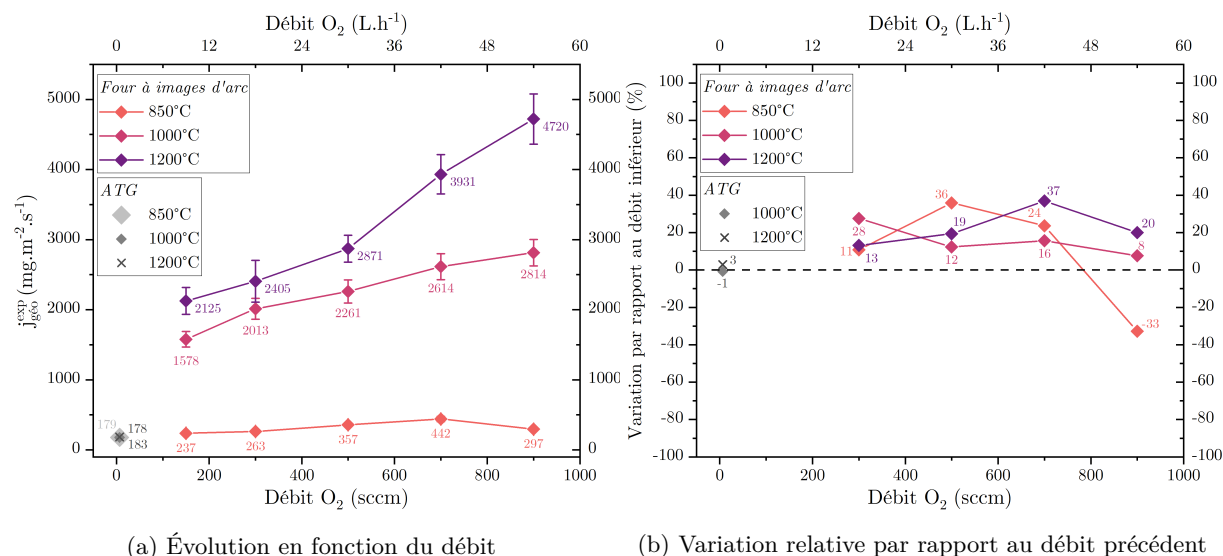


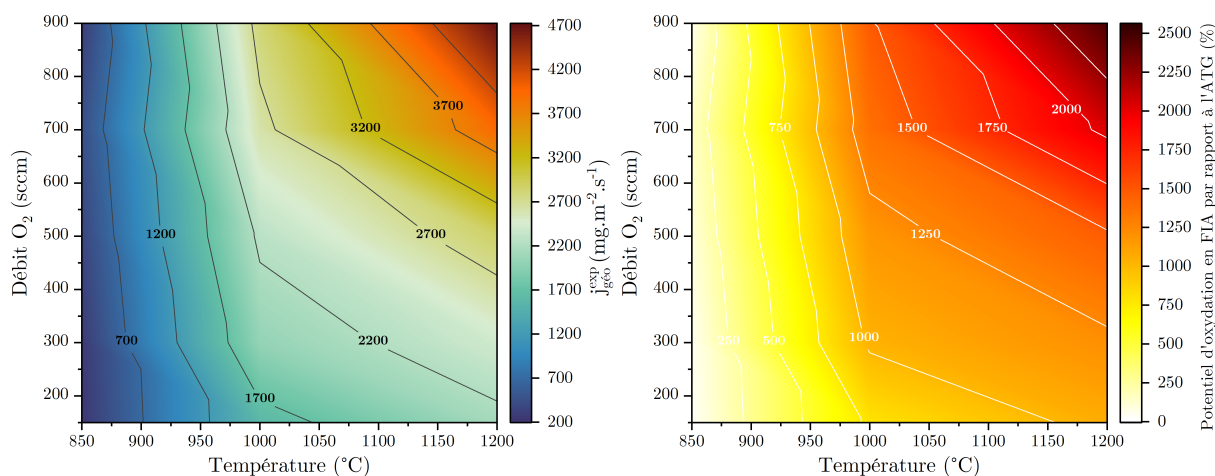
FIGURE 6.9 – Évolution du flux de perte de masse par unité de surface géométrique en fonction du débit entrant de dioxygène ($P_0, O_2 = 20$ kPa) pour les essais d'oxydation en ATG et FIA et variation relative par rapport au débit précédent.

Toutefois, dans l'hypothèse où de tels phénomènes parasites n'interviendraient pas, il serait attendu de constater un palier de flux de perte de masse à partir d'un certain débit, signifiant l'atteinte de la limite réactionnelle dans laquelle l'espèce oxydante est en excès et le matériau la consomme au maximum de sa capacité. Dans ce cas, la perte de masse associée à l'essai mené à 850°C pour un débit de O₂ de 900 sccm s'approcherait de celle de l'état précédent, soit environ 440 mg.m⁻².s⁻¹, au lieu de 297 mg.m⁻².s⁻¹. Pour conclure, les Figs. 6.8b et 6.9b montrent que la perte de masse varie davantage en fonction de la température qu'en fonction du débit, sur les valeurs considérées dans cette étude.

6.3.2 Comparaison avec le potentiel d'oxydation en ATG

Les Figs. 6.8a et 6.9a ont permis de mettre en évidence les améliorations apportées sur la capacité d'oxydation du FIA par rapport à l'ATG, en fonction de la température et du débit d'espèces oxydantes séparément. La Fig. 6.10a regroupe ces deux évolutions sous la forme d'un contour de comportement débit-température. À l'instar des commentaires réalisés précédemment, la perte de masse la plus élevée en FIA est obtenue à 1200°C pour un débit de O₂ de 900 sccm. Cette variation plus intense en fonction

de la température qu'en fonction du débit signifie une nouvelle fois que le régime d'oxydation n'est pas limité par le transport de masse.



(a) Évolution de la perte de masse en fonction du débit et de la température (b) Potentiel d'oxydation en FIA par rapport à l'ATG

FIGURE 6.10 – Contours d'évolution du flux de perte de masse par unité de surface géométrique en fonction du débit et de la température en FIA et de la variation relative par rapport au potentiel en ATG ($P_0, O_2 = 20$ kPa).

La Fig. 6.10b présente la variation relative par rapport aux pertes de masse obtenues en ATG pour un débit de 6,67 sccm. Étant donné que la perte de masse en ATG est saturée autour d'une valeur de $180 \text{ mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, l'allure du contour est évidemment similaire à celui de la Fig. 6.10a. Cependant, il permet de montrer que de 850°C à 1200°C pour des débits en espèces oxydantes de 150 sccm à 900 sccm, soit 23 à 135 fois supérieurs à celui de l'ATG, les capacités d'oxydation ont été augmentées d'un peu plus de 30% à 2500%, dans un régime d'oxydation non complètement limité par le transport de masse. Il reste désormais à confirmer le déplacement et le maintien de la limite réactionnelle elle-même dans ces conditions.

6.3.3 Déplacement des régimes d'oxydation et maintien du RLR ?

Dans cette section, une synthèse est faite sur le déplacement en température dans le FIA de la limite du régime RLR. Dans un premier temps, les débits de O_2 considérés en FIA ont été ajoutés à la Fig. 6.11, étant une extension de la Fig. 6.7. D'après ces prévisions, il semble possible de séjourner en limitation par la cinétique, dans le FIA à 850°C seulement, pour un débit de O_2 supérieur ou égal à 500 sccm. Pour vérifier expérimentalement ces hypothèses, seuls trois des cinq débits sélectionnés sont considérés : 500 sccm, 700 sccm et 900 sccm.

La Fig. 6.11 montre qu'avec les débits à disposition, il ne serait pas nécessaire de viser des températures supérieures à 850°C pour prouver le déplacement en température de la limite réactionnelle.

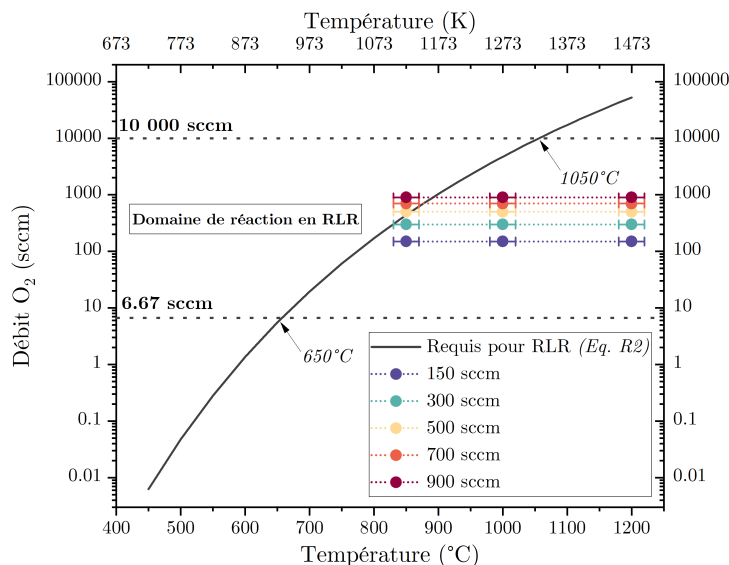


FIGURE 6.11 – Débits de dioxygène choisis pour l'étude du comportement à l'oxydation en FIA ($P_{O_2} = 20$ kPa).

6.3.3.1 Ratio de consommation

Dans un premier temps, le déplacement de la limite RLR dans le FIA est évalué d'un point de vue du ratio de consommation. La Fig. 6.12a est un complément de la Fig. 6.6b, avec les données de comportement à l'oxydation en FIA. Pour les trois débits considérés, les essais menés à 850°C présentent des ratios de consommation nettement inférieurs à 1%, confirmant les prévisions de la Fig. 6.11. Ceci prouve l'établissement d'un régime cinétique à 850°C, à partir de 500 sccm dans le FIA, *sur la base du ratio de consommation*. Afin de valider pleinement le RLR, il est nécessaire de comparer les flux de pertes de masse obtenus aux flux « théoriques » qui ont été extrapolés via la loi d'Arrhenius, elle-même obtenue à plus basses températures en RLR dans l'ATG.

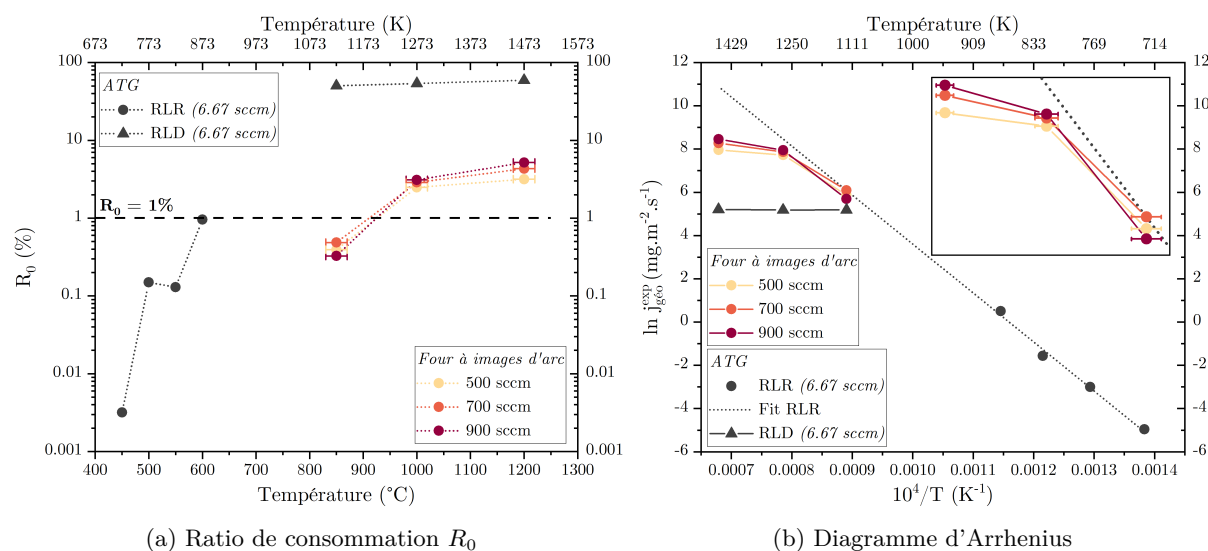


FIGURE 6.12 – Diagramme d'Arrhenius et ratio de consommation du graphite de référence en atmosphère air sec ($P_0, O_2 = 20$ kPa) en ATG et en FIA.

Par ailleurs, les essais correspondants aux autres températures d'oxydation (*i.e.* 1000°C et 1200°C) ne sont visiblement pas en RLR, avec des ratios de consommation supérieurs à 1%, en accord avec la prévision de la Fig. 6.11. Étant donné les valeurs de R_0 inférieures à 10%, un régime complètement limité par le transport de masse est peu probable : un régime mixte est donc supposé. Des effets de limitation par le transport de masse sont donc attendus sur les cinétiques déterminées pour ces essais, sans pour

autant observer une saturation de la perte de masse. Ceci sera aussi évalué dans la Section 6.3.3.2 suivante.

Enfin, la Fig. 6.12a permet de souligner que, pour des températures d'oxydation similaires, les ratios de consommation déterminés en FIA sont nettement inférieurs à ceux de l'ATG : jusqu'à 160 fois plus faibles à 850°C et 900 sccm par exemple. Ceci atteste de l'effet positif de l'augmentation du débit sur les cinétiques d'oxydation. Il serait toutefois nécessaire d'augmenter encore les débits pour conserver un RLR aux températures supérieures à 850°C, pour lesquelles il n'est actuellement pas établi. Un débit minimum de O_2 de 10 000 sccm a été identifié précédemment (soit 50 000 sccm de débit total à $P_{O_2} = 20$ kPa en entrée) pour conserver un RLR à 1000°C. Il est toutefois nécessaire de s'interroger quant à l'utilisation de tels débits, à la fois du point de vue technique, mais également d'un point de vue des phénomènes thermomécaniques à la surface de l'échantillon qui pourraient en découler et remettre en question l'établissement de conditions douces et maîtrisées. En effet, à partir d'un débit de 10 000 sccm en O_2 , soit 50 000 sccm au total, les vitesses de gaz sont au moins égales à $\approx 0,66$ mm.s⁻¹ pour la section de l'enceinte considérée.

6.3.3.2 Cinétiques et performances

Dans cette section, les flux de perte de masse expérimentaux obtenus en FIA pour les trois débits considérés sont comparés aux flux « théoriques » extrapolés par la loi d'Arrhenius.

Ils sont reportés sur la Fig. 6.12b permettant, dans un premier temps, de les comparer avec les données acquises en ATG. La cinétique d'oxydation en FIA est en effet largement supérieure à celle de l'ATG, en accord avec les observations déjà données en Section 6.3.1.

D'autre part, alors que les conditions opératoires à 850°C et à 500 sccm, 700 sccm ou 900 sccm ont toutes trois été placées en RLR sur la base de leur ratio de consommation, les flux de perte de masse expérimentaux en Fig. 6.12b indiquent en réalité des cinétiques inférieures à la loi d'Arrhenius pour deux d'entre elles : (850°C, 500 sccm) et (850°C, 900 sccm). Seul le point (850°C, 700 sccm) présente un flux de perte de masse expérimental conforme à la prévision de la loi d'Arrhenius, caractéristique d'un régime limité par la réaction.

T (°C)	ATG		FIA		
	$q_{O_2} = 6,67$ sccm		$q_{O_2} = 500$ sccm		
	$j_{géo}^{exp ATG}$ mg.m ⁻² .s ⁻¹	$j_{géo}^{Arrhenius RLR}$ mg.m ⁻² .s ⁻¹	$j_{géo}^{exp FIA}$ mg.m ⁻² .s ⁻¹	$j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{ATG}$ -	$j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{Arrhenius RLR}$ -
850	179,5	440,6	357,2 ± 24	2,0	0,81
1000	178,1	4743,9	2260,7 ± 165	12,7	0,48
1200	183,3	53 127,1	2870,7 ± 192	15,7	0,05

TABLEAU 6.2 – Récapitulatif et comparatif des cinétiques d'oxydation entre 850°C et 1200°C sous air sec ($P_0, O_2 = 20$ kPa) en ATG pour un débit de O_2 de 6,67 sccm et en FIA un débit de O_2 de 500 sccm.

Les Tableaux 6.2, 6.3 et 6.4 présentent un comparatif des performances du FIA pour les trois débits de O_2 considérés, à la fois avec les données brutes de l'ATG ($j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{ATG}$) et aussi avec l'extrapolation de la loi d'Arrhenius ($j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{Arrhenius RLR}$). Pour l'essai mené à 850°C et sous 700 sccm de O_2 , le Tableau 6.3 atteste d'une bonne correspondance de la cinétique en FIA avec la prévision extrapolée de la loi d'Arrhenius avec une valeur de $j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{Arrhenius RLR} = 1$. Pour les deux autres essais menés sous des débits de O_2 de 500 sccm et 900 sccm, les Tableaux 6.2 et 6.4 soulignent une différence de flux de perte de masse de 19% et 33% respectivement avec la loi extrapolée.

T (°C)	ATG		FIA		
	$q_{O_2} = 6,67$ sccm		$q_{O_2} = 700$ sccm		
	$j_{géo}^{exp ATG}$ $mg.m^{-2}.s^{-1}$	$j_{géo}^{Arrhenius RLR}$ $mg.m^{-2}.s^{-1}$	$j_{géo}^{exp FIA}$ $mg.m^{-2}.s^{-1}$	$j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{ATG}$	$j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{Arrhenius RLR}$
850	179,5	440,6	441,6 ± 38	2,5	1,00
1000	178,1	4743,9	2614,2 ± 185	14,7	0,55
1200	183,3	53 127,1	3931,0 ± 280	21,4	0,07

TABLEAU 6.3 – Récapitulatif et comparatif des cinétiques d’oxydation entre 850°C et 1200°C sous air sec ($P_0, O_2 = 20$ kPa) en ATG pour un débit de O_2 de 6,67 sccm et en FIA un débit de O_2 de 700 sccm.

Pour expliquer ces différences, alors que les ratios de consommation indiquent la présence d’un RLR, deux hypothèses sont envisagées. Dans un premier temps, l’incertitude de $\pm 20^\circ C$ sur la mesure de température se doit d’être considérée. En effet, selon la loi extrapolée, le flux de perte de masse attendu à 830°C serait d’environ 307 $mg.m^{-2}.s^{-1}$. En considérant cette borne basse d’incertitude ($-20^\circ C$), l’essai réalisé à 500 sccm se situe alors en RLR (Fig. 6.12b).

Dans un second temps, les effets de rugosités et/ou de changement de régime d’écoulement, mis en avant en Section 6.3.1, semblent être principalement responsables du déclin de la perte de masse dans le cas de l’essai mené à 900 sccm. En effet, les turbulences créées dans l’écoulement et la diminution de la pression partielle en O_2 à l’extrême surface de l’échantillon ne permettraient pas d’atteindre la cinétique maximale d’oxydation d’environ 440 $mg.m^{-2}.s^{-1}$, bien que le régime semble toujours être en RLR pour une pression partielle théorique en oxydant de $P_{O_2} = 20$ kPa.

T (°C)	ATG		FIA		
	$q_{O_2} = 6,67$ sccm		$q_{O_2} = 900$ sccm		
	$j_{géo}^{exp ATG}$ $mg.m^{-2}.s^{-1}$	$j_{géo}^{Arrhenius RLR}$ $mg.m^{-2}.s^{-1}$	$j_{géo}^{exp FIA}$ $mg.m^{-2}.s^{-1}$	$j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{ATG}$	$j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{Arrhenius RLR}$
850	179,5	440,6	296,9 ± 23	1,7	0,67
1000	178,1	4743,9	2813,7 ± 190	15,8	0,59
1200	183,3	53 127,1	4719,7 ± 359	25,7	0,09

TABLEAU 6.4 – Récapitulatif et comparatif des cinétiques d’oxydation entre 850°C et 1200°C sous air sec ($P_0, O_2 = 20$ kPa) en ATG pour un débit de O_2 de 6,67 sccm et en FIA un débit de O_2 de 900 sccm.

En s’intéressant toujours à la Fig. 6.12b, une inflexion des courbes est observée à partir de 1000°C. Cette inflexion est caractéristique d’un début de limitation de la réaction par le transport de masse, en accord avec les ratios de consommation de la Fig. 6.12a. Cependant, aucune saturation du flux de perte de masse n’est constatée, ce qui permet d’affirmer la présence d’un régime mixte. Toutefois, les écarts avec la prévision « théorique » de la cinétique croissent avec l’augmentation de la température. Les Tableaux 6.3 et 6.4 indiquent à 1000°C des pertes de masses étant 45% plus faibles pour un débit de 700 sccm et 40% pour un débit de 900 sccm que la théorie. À 1200°C, ces écarts atteignent 93% et 91%.

Bien qu’en régime mixte et manifestement affectées par des effets de transport de masse, les cinétiques à 1000°C et 1200°C sont nettement supérieures à celles déterminées en ATG. Les valeurs de $j_{géo}^{FIA} / j_{géo}^{ATG}$ indiquent en effet des coefficients multiplicatifs d’au moins 15 et au maximum 26, correspondant à l’augmentation relative tracée sur la Fig. 6.10b.

Pour conclure, la présence d’un régime d’oxydation limité par la réaction dans le FIA, sans effet du transport de masse, a été suggérée jusqu’à 850°C pour un débit minimum de 500 sccm avec une incertitude sur la température, et validée à 700 sccm. De ce fait, la capacité du FIA à déplacer en température le RLR est prouvée. Cependant, les contraintes techniques que cela soulève semblent importantes. En effet, pour déplacer cette limite réactionnelle de 625°C à 850°C (seulement 225°C d’écart), il a été nécessaire de multiplier le débit de O_2 (et le débit total) d’un peu plus d’un facteur 100. Pour décaler encore cette limite jusqu’à 1000°C, il est nécessaire d’accroître le débit d’un facteur 1500 par rapport à celui de l’ATG.

6.4 Perspectives et enjeux du développement

Les différentes étapes détaillées ci-dessus (instrumentation, développement du procédé, essais préliminaires) visent à établir le FIA, moyen non conventionnel, en moyen d'oxydation à hautes températures en conditions cinétiques. Elles ont souligné la nécessité d'apporter diverses adaptations pour poursuivre son développement.

6.4.1 Maîtrise des champs thermiques et écoulements

Dans un premier temps, les effets de rugosités de surface et le changement du mode d'écoulement du fluide évoqués précédemment conduisent à s'interroger sur la connaissance et la maîtrise de la circulation des gaz, à la fois à la surface de l'échantillon, mais également dans l'ensemble de l'enceinte. La géométrie du porte-échantillon pose question sur son rôle ainsi que sur la présence de points chauds et/ou froids susceptibles d'entraîner des changements de densité du gaz et des recirculations. Pour apporter un premier élément de réponse, la surface externe du tube de quartz dans l'environnement proche de l'échantillon a été cartographiée en différents points à l'aide d'un thermocouple en fonction de la température réelle de l'échantillon entre 750°C et 1100°C. Les résultats, exposés en Fig. 6.9, montrent que le quartz ne reste évidemment pas froid au cours de l'essai à cause du rayonnement de l'échantillon et de l'ensemble de l'enceinte, et que la différence de température entre les différents points peut atteindre plus de 250°C. Le point le plus chaud est (logiquement) sur le chemin de l'image de l'arc (point (6) de la Fig. 6.9). Ces contrastes thermiques sont susceptibles de s'accroître pour de plus hautes températures que celles considérées ici.

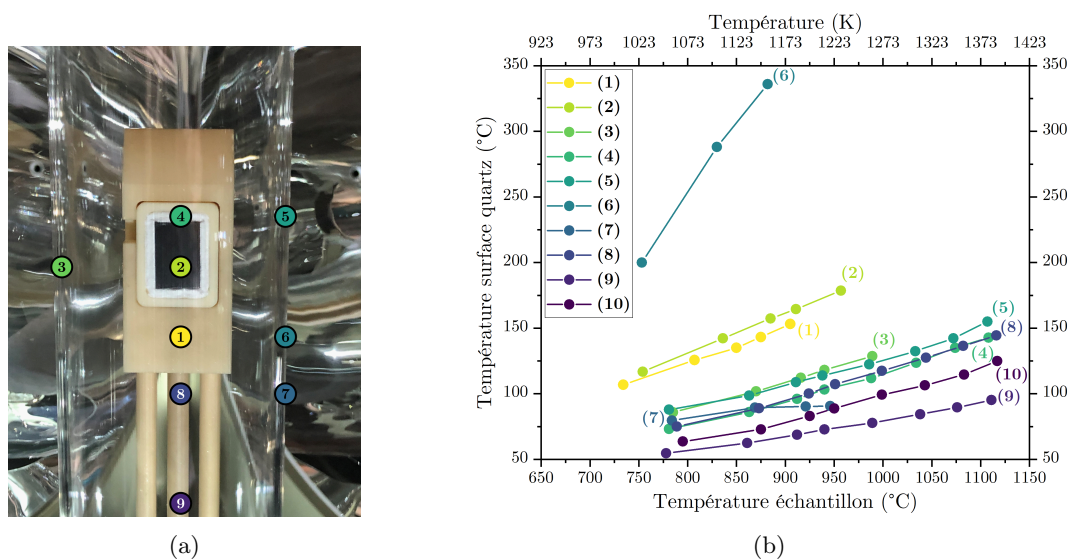


FIGURE 6.13 – Cartographie en température de la surface externe du tube de quartz en fonction de la température de l'échantillon pour un débit en Ar de 1000 sccm. [(10) : non visible, centre arrière du porte échantillon diamétralement opposé à (2).]

Il semble alors crucial de maîtriser l'écoulement et la thermique autour du porte-échantillon, mais également en aval et en amont de celui-ci afin de contrôler l'ensemble des conditions opératoires. L'établissement d'une reconstruction numérique complète de l'essai semble opportune pour de futurs travaux de recherches, dont l'alimentation en amont nécessite un complément expérimental important. Une telle modélisation permettrait alors de pouvoir retrouver l'environnement proche paroi de l'échantillon, à l'instar de ce qui a été réalisé pour l'ATG.

6.4.2 Homogénéité en température au-delà de 1200°C

D'autre part, bien que l'homogénéité en température de la surface de l'échantillon ait été montrée par imagerie thermique pour des débits totaux jusqu'à 4500 sccm, il est possible de s'interroger quant à l'homogénéité en température de la surface de l'échantillon pour des débits bien supérieurs permettant

de repousser la limite réactionnelle jusqu'à 1000°C. Une modélisation numérique de l'essai pourrait aider à anticiper l'évolution de la thermique de l'échantillon.

6.4.3 Contrôle de la température par pyrométrie au-delà de 1600°C

Dans la méthode présentée jusqu'ici, la température de l'échantillon est contrôlée par un thermocouple de type S dont la capacité en environnement oxydant est limitée à 1600°C. Pour de plus hautes températures, il est nécessaire de pouvoir contrôler la température par un autre biais. L'option qui s'offre est la pyrométrie par l'usage d'un pyromètre et/ou d'une caméra thermique.

Dans les deux cas, la gamme de détection de ces deux moyens ne doit pas être parasitée par : (i) la gamme d'émission des lampes ($\lambda = 0,3-1,2 \mu\text{m}$, voire $4 \mu\text{m}$); et (ii) la gamme d'absorption du quartz dont le coefficient d'absorption n'est plus constant au-delà de $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$. D'autre part, l'émissivité de l'échantillon de graphite doit être connue. Pour un carbone, des valeurs entre 0,6 et 0,9 sont communément admises [153]. Cependant, cette valeur seule ne suffit pas, car le chemin optique entre la surface même de l'échantillon et le détecteur est complexe (atmosphères, enceinte en quartz). Dans cette configuration, c'est la notion d'« émissivité effective » qui est employée et cette valeur est inconnue. Il serait possible de s'en affranchir par l'utilisation d'un pyromètre bi-chromatique. Or, d'une part, des travaux antérieurs sur ce moyen utilisant un pyromètre bi-chromatique ont montré qu'une des gammes de détection est parasitée par le rayonnement des lampes, pour le pyromètre choisi [22]. D'autre part, l'existence d'un pyromètre bi-chromatique dont les gammes de détection ne chevauchent pas les gammes de longueurs d'onde à éviter, identifiées précédemment, n'a pu être établie. Le pyromètre monochromatique *Lumasense IGA 5 MB30*, dont la gamme de détection est $\lambda = 1,48-1,8 \mu\text{m}$, est choisi.

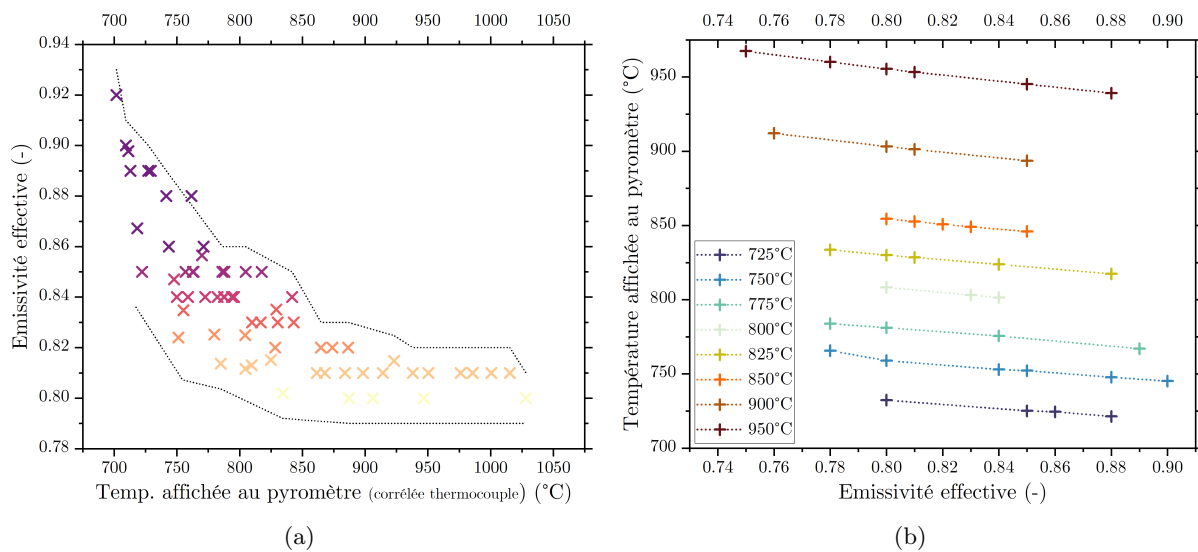


FIGURE 6.14 – Caractérisation de la corrélation entre température mesurée par thermocouple, mesure affichée par le pyromètre et émissivité effective pour un débit en Ar de 1000 sccm : (a) évolution des valeurs d'émissivité effective en fonction de la température affichée par le pyromètre et corrélée à la mesure du thermocouple, (b) évolution de la température affichée par le pyromètre en fonction de la valeur d'émissivité effective pour des valeurs de températures mesurées au thermocouple.

Une calibration préliminaire sous atmosphère neutre est réalisée, par correspondance avec les valeurs du thermocouple, dans le but de déterminer l'émissivité effective du chemin optique (Fig. 6.14a). Cette calibration met en évidence la forte dispersité des valeurs d'émissivité effective pour une température donnée (et corrélée au thermocouple). Elle souligne aussi l'inconstance de l'émissivité effective avec la température. Il semble alors impossible de définir une valeur d'émissivité effective (ou une évolution en fonction de la température) sans une grande incertitude. D'autant plus que la température affichée par le pyromètre varie fortement en fonction de la valeur d'émissivité effective choisie (Fig. 6.14b) pour une température fixée et stable mesurée par thermocouple. Quelques éléments pouvant être responsables de ces effets sont suggérés : (i) l'évolution avec la température de l'émissivité d'une surface carbonée, largement détaillée dans la littérature [153]; (ii) le rayonnement provenant de l'échantillon se reflétant dans les miroirs de l'enceinte pouvant parasiter la mesure directe; et (iii) une variation dans la zone de

visée pyrométrique à la surface de l'échantillon peut introduire une incertitude. Les graphes de la Fig. 6.14 soulignent ainsi la difficulté à assurer un suivi par pyrométrie dans ces conditions. Les conclusions seraient similaires en considérant la caméra thermique, dont la gamme de détection se situe entre 3 μm et 5 μm . En supplément à cette difficulté, la calibration de la Fig. 6.14a s'est avérée invalide en atmosphère oxydante. La principale explication attribuée à ce comportement est un changement du chemin émissif : (i) à cause du changement d'atmosphère, et (ii) du fait de l'oxydation de la surface de l'échantillon et de l'apparition de micro-, voire de nano-, rugosités.

6.5 Conclusion

Sur le principe, la configuration expérimentale développée sur le Four à Images d'Arcs semble constituer un moyen d'oxydation adapté pour travailler en limite réactionnelle à hautes températures : (i) de hautes températures aux alentours de 2200°C au minimum sont susceptibles d'être atteintes ; et (ii) le décalage en température des régimes d'oxydation a été démontré par l'augmentation drastique de l'apport en espèces oxydantes permettant l'identification directe de cinétiques hétérogènes en régime cinétique ou via la méthode analytique détaillée dans le Chapitre 4 en régime limité par le transport de masse.

Toutefois, des limites techniques et des perspectives d'amélioration du développement ont été identifiées. D'une part, la nécessité d'utiliser des débits totaux supérieurs à 50 000 sccm à $P_{O_2} = 20$ kPa (*i.e.* $\approx 0,66$ mm.s⁻¹) pour assurer une cinétique d'oxydation en régime limité par la réaction au-delà de 1000°C pose question. L'utilisation de tels débits doit être techniquement assurée sur ce type de moyen car elle pourrait remettre en question la notion de « conditions cinétiques » lorsque les vitesses de gaz sont trop élevées. D'autre part, un fort besoin de compléter le suivi et la maîtrise des champs thermiques et écoulements a été mis en avant. Cela devant passer à la fois par la mise en place d'instrumentation expérimentale adaptée et par le développement d'un modèle numérique validé.

Dans une optique de caractérisation du comportement matériau pour une application de type col de tuyère, la suite logique de ces travaux serait d'une part de changer l'atmosphère air sec en atmosphère H₂O et CO₂, et d'autre part d'envisager des C/C poreux à la place du graphite, une fois que les points sensibles exposés précédemment auront été maîtrisés.

Conclusion générale

Conclusions

Les objectifs de ce travail étaient au nombre de quatre :

- identifier les phénomènes impliqués dans l'oxydation des composites C/C poreux de col de tuyère présentant une fraction de matrice variable ;
- caractériser les évolutions morphologiques, topologiques et cinétiques qui en découlent en fonction du taux de porosité ;
- modéliser le comportement afin d'en extraire les paramètres clés ;
- évaluer l'impact de l'oxydation dans le phénomène d'ablation global.

En effet, les composites C/C constituant les cols de tuyère de moteurs à propergol solide sont densifiés par CVI, ce qui induit un gradient de matrice dans leur épaisseur, et donc un gradient de porosité. Ces gradients sont susceptibles de modifier le transport de masse et la vitesse d'oxydation du matériau, avec le risque d'aboutir à la dégradation des performances du lanceur. Les divers objectifs de l'étude ont été abordés par le biais de méthodes expérimentales traditionnelles, de techniques de caractérisation numériques novatrices et de méthodes analytiques éprouvées, qui se sont avérées à la fois fondamentales et complémentaires, avec la confrontation de matériaux C/C aux caractéristiques singulières.

Dans un premier temps, une large étude expérimentale a eu pour objectif de caractériser en amont le comportement à l'oxydation en ATG sous air sec de trois textures de C/C poreux, dont une de référence. Deux régimes distincts de limitation de l'oxydation ont été étudiés : par la réaction à 500°C et par le transport de masse à 1000°C (voir figure ci-dessous). Pour chaque texture, les évolutions cinétiques, morphologiques et topologiques ont été évaluées en fonction de la fraction initiale de matrice (*i.e.* la porosité) grâce à des méthodes traditionnelles, telles que la porosimétrie mercure, ou plus innovantes, comme la μ -CT et la corrélation d'images numériques, dont les emplois à ces fins constituent une nouveauté.

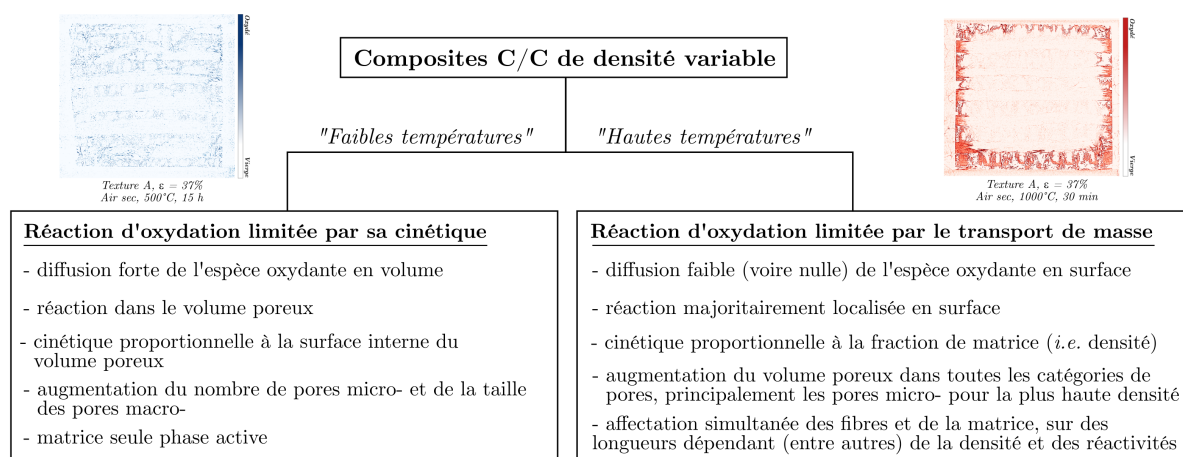


FIGURE - Résumé des principales conclusions de la caractérisation du comportement à l'oxydation de la texture de référence en régimes d'oxydation limité par la réaction et limité par la transport de masse.

Les essais d'oxydation en ATG sur la texture de référence ont montré que la cinétique de perte de masse est une fonction du régime d'oxydation via l'affectation des surfaces disponibles. La cinétique a été montrée proportionnelle à la surface interne du volume poreux en régime limité par la réaction, et proportionnelle à la fraction de matrice disponible en régime limité par le transport de masse. Les types de pores affectés sont aussi différents selon le régime. En limitation par la réaction, l'augmentation du volume occupé par les pores micro- et la diminution du volume des pores de la catégorie macro- attestent de la forte diffusion en volume. En limitation par le transport de masse, toutes les gammes de pores présentent une augmentation traduisant une consommation de surface du matériau, mais celle des pores macro- présente la plus forte augmentation du fait du recul des fils transversaux et longitudinaux. De plus, il a été prouvé qu'en régime d'oxydation limité par la réaction, pour des températures suffisamment faibles, seule la matrice est significativement sensible à l'oxydation. Ainsi, les cinétiques identifiées par rapport à la surface volumique sont intrinsèques à cette dernière. Ceci s'avère constituer l'unique moyen d'identification d'une cinétique hétérogène d'une matrice pyrocarbone déposée par CVI.

En approfondissant sur le régime d'oxydation limité par le transport masse, qui se rapproche davantage des conditions d'oxydation d'un col de tuyère, des tendances remarquables ont été mises en avant (voir figure ci-dessous). Ainsi, la profondeur de matériau affectée par l'oxydation et la vitesse de recul de sa surface exposée ont été montrées décroissantes avec la fraction de matrice initiale du matériau. Le caractère protecteur de la matrice pour les fibres a été mis en avant par la diminution de la longueur de dénudation de ces dernières lorsque le taux de matrice augmente. Par conséquent, il a été montré que l'ouverture de porosité par oxydation du matériau est décroissante avec la fraction initiale de matrice. Il en est de même concernant la surface spécifique : bien que sa valeur augmente du fait de l'oxydation, l'évolution est décroissante en fonction de la masse volumique initiale du matériau. Le volume occupé par chaque gamme de pores augmente du fait de l'érosion de surface, quelle que soit la densité initiale, mais le matériau le plus dense présente toujours le plus faible volume poreux ouvert après oxydation. Enfin, il a été montré que pour ce même C/C le plus dense, l'oxydation en régime limité par le transport de masse affecte principalement son volume de pores micro- correspondant à la porosité intra-fil.

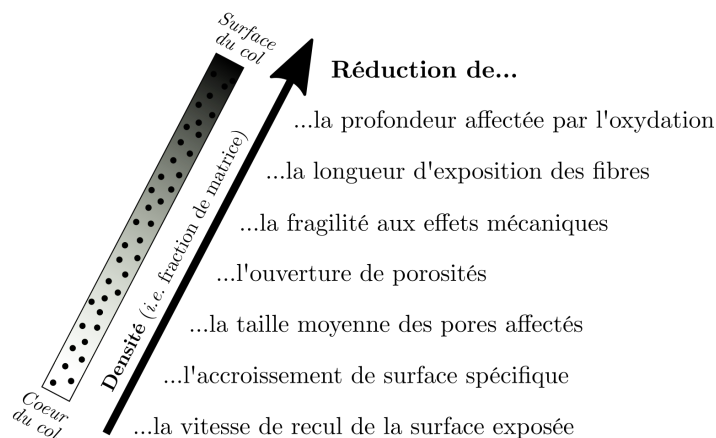


FIGURE - Résumé des principales conclusions du comportement à l'oxydation de la texture de référence en fonction de la densité en régime limité par la transport de masse.

Grâce à la comparaison du comportement de la texture de référence à d'autres types de C/C, l'impact de différents paramètres architecturaux et texturaux a été abordé. La complexité de la préforme, en particulier l'enchevêtrement des plis, la finesse du tissage, le faible écart inter-pli et le fort taux de fibres semblent permettre la diminution des profondeurs affectées par l'oxydation, la défragilisation de la surface exposée par une plus faible longueur de dénudation des fibres et la réduction de la cinétique d'oxydation globale. En contrepartie, elle s'avère augmenter l'épaisseur de recul locale de la surface. L'accroissement du degré de cristallisation de la matrice et de la fibre (*i.e.* la faible quantité de défauts turbostratiques), notamment après un traitement thermique à très hautes températures, conduit à de plus faibles cinétiques d'oxydation et vitesses de recul.

Pour conclure cette étude expérimentale, la cinétique intrinsèque d'oxydation de la matrice PyC LR a été déterminée sur une nuance très poreuse du matériau de référence, sous deux autres atmosphères : H_2O et CO_2 . Ceci a été permis grâce à l'absence de limitation par le transport de masse dans le volume

poreux et au fait que la matrice soit la phase cinétiquement dominante à ces « basses températures ».

À l'issue des caractérisations expérimentales et de l'identification des phénomènes impliqués, une modélisation analytique du comportement à l'oxydation de la texture de référence a été développée sur la base d'une approche déjà utilisée et approuvée sur des feutres de carbone (*i.e.* fibres et pores) et de C/C denses non poreux (*i.e.* fibres et matrice). Une troisième phase est alors ajoutée pour constituer le système d'intérêt : fibres, matrice et pores. Ce modèle repose sur l'établissement et la résolution d'expressions littérales décrivant les évolutions morphologiques et topologiques ainsi que les phénomènes physico-chimiques observés expérimentalement dans chaque phase solide, soit respectivement : (*i*) la description des architectures poreuses et leur évolution au cours de l'oxydation ; (*ii*) la réaction d'oxydation hétérogène gaz/solide dont la réactivité dépend de la phase considérée ; (*iii*) la diffusion des espèces oxydantes dans le milieu poreux et (*iv*) la compétition de ce phénomène avec la réaction d'oxydation. La force de ce modèle réside alors dans l'expression de plusieurs lois de comportement constituées d'un ensemble de paramètres distincts et complémentaires - architecturaux (porosité, fractions de phases solides initiales, paramètres géométriques de diffusion), morphologiques (profondeurs et longueurs affectées), cinétiques (réactivités hétérogènes des phases solides), et environnementaux (coefficient de diffusion, concentration à la paroi) - lui permettant d'être employé soit comme un modèle de prédiction de comportement, soit comme un moyen d'identification des cinétiques hétérogènes des constituants.

Ainsi, après validation par comparaison aux données expérimentales de la texture de référence et identifications de cinétiques hétérogènes vérifiées pour les fibres et la matrice, ce modèle a été utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux des autres textures de C/C singulières et évaluer les hypothèses émises. Cet emploi a permis d'affirmer l'influence positive de l'augmentation de la complexité de l'architecture du composite (via la fraction de fibres) sur ses capacités de résistance à l'oxydation, en particulier par rapport à la diminution de la cinétique effective et à la réduction de la fragilisation de la surface exposée. L'effet de la présence d'un faible contraste de réactivités hétérogènes entre les fibres et la matrice, en particulier pour des réactivités individuelles déjà faibles, a été révélé comme positif pour la réduction des profondeurs affectées.

Les analyses de sensibilité sur les paramètres du modèle analytique ont permis de faire ressortir de premières tendances essentielles. De manière générale, la réduction de la porosité effective par l'augmentation des fractions solides de matrice et/ou de fibres contribue à augmenter les capacités de résistance à l'oxydation (protection des fibres, maintien de la réaction en surface, dilution des cinétiques hétérogènes, etc.). En revanche, l'accent a été mis sur l'impossibilité à minimiser simultanément la réactivité effective à l'oxydation et la profondeur affectée de matériau en jouant simplement sur la fraction de matrice, alors que la vitesse de recul et la profondeur affectée peuvent être optimisées simultanément sur ce même critère. Il a également été démontré que la réduction des capacités de diffusion des espèces oxydantes dans le volume poreux permet de réduire simultanément la réactivité de la surface effective, sa vitesse de recul et la profondeur affectée par l'oxydation. Le rôle bénéfique d'un faible contraste de réactivité a également été mis en avant dans la réduction de la profondeur affectée. Ainsi, l'optimisation du comportement d'un C/C poreux semble être un équilibre complexe, qui peut être atteint en jouant sur divers paramètres architecturaux, cinétiques et environnementaux.

Afin de tendre encore davantage vers un outil d'aide à la compréhension et à l'optimisation du comportement d'un C/C de col de tuyère, l'utilisation du taux de variation des descripteurs de comportement morphologiques et cinétiques en fonction de la fraction de matrice a été proposée, dans différentes situations cinétiques. L'objectif était de simuler la propagation de l'oxydation dans la profondeur d'un col de tuyère réel présentant un gradient de matrice décroissant. Cette étude a montré que le taux de variation du descripteur de comportement est à considérer autant que sa valeur absolue. Certains de ces descripteurs peuvent voir leur caractère détrimentaire décroître au fur et à mesure de l'avancée dans le gradient, et d'autres, au contraire, le voient augmenter fortement. Par exemple, une densité (*resp.* fraction de matrice) critique d'environ $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$ (*resp.* 0,45) a été identifiée, à partir de laquelle le taux de variation des descripteurs de comportement morphologiques évolue drastiquement. Enfin, une description simplifiée de la vitesse de recul de la surface exposée a été proposée lorsque la limitation par la diffusion est totale. Ce cas se retrouve dans les conditions réelles d'un col de tuyère : elle est évolue proportionnellement et linéairement avec la fraction de matrice.

Pour terminer, un objectif sous-jacent de ce projet était d'estimer l'impact du comportement à l'oxydation de ces C/C poreux dans le phénomène d'ablation global se déroulant au col de tuyère. Dans cette

optique, les différentes tendances de comportement mises en lumière, à la fois par voies expérimentales et analytiques, n'ont pas permis d'apporter une réponse franche mais ont, au contraire, soulevé un même questionnement tout au long de ces travaux : quel est le descripteur de comportement qu'il est primordial d'optimiser afin de minimiser l'aspect détrimentaire de l'oxydation dans le phénomène d'ablation global ? De prime abord, face aux importants effets mécaniques engendrés par la composition des gaz et produits de combustion, la diminution de la fragilisation par l'oxydation de la surface exposée du composite, via la diminution des longueurs affectées, semble être un paramètre fondamental à prioriser afin de réduire autant que possible l'épaisseur totale susceptible d'être érodée.

Perspectives

Dans un premier temps, il semble que l'utilisation de la modélisation analytique comme outil d'aide à la compréhension du comportement à l'oxydation de cette texture spécifique de C/C poreux a montré un fort intérêt pour dégager des tendances, ainsi que le rôle des paramètres clés dans le comportement à l'oxydation et dans la conception de ces C/C. Cependant, si de divers types d'architectures et/ou natures de phase se devaient d'être testés de manière systématique, par exemple dans une démarche de renouvellement de matériaux, une méthode plus efficace devrait être envisagée. C'est pourquoi, la suite logique de ces travaux est de tendre vers une démarche numérique basée image efficace. L'utilisation du code d'érosion numérique *Ablation Marche Aléatoire* (AMA) [184] sur des images par micro-tomographies de C/C tri-phasés est une piste à explorer. Après validation avec les approches expérimentales et analytiques, cette méthode numérique permettrait, dans le futur, d'évaluer efficacement et rapidement les performances de résistance à l'oxydation de C/C poreux aux architectures fibreuses et/ou natures de phases diverses préalablement tomographiés dans des conditions physico-chimiques se rapprochant de celles d'un col de tuyère.

En conséquence de cette première remarque, adapter la démarche couplée expérimental-analytique développée dans ces travaux sur d'autres architectures de composites C/C serait une perspective intéressante afin d'en éprouver encore la solidité, en faisant varier quelques paramètres simples comme le taux de fibres, la réactivité des phases ou encore, par exemple, la complexité de l'architecture via les capacités de diffusion dans le milieu poreux. Dans une même optique, évaluer l'impact d'un traitement thermique, directement sur la texture de référence de cette étude, devrait aussi permettre d'apporter des réponses quant au bénéfice de la réduction des contrastes de réactivité sur le comportement global.

Deux autres perspectives d'extension du modèle analytique ont été abordées au cours de ces travaux. Dans un premier temps, la caractérisation du comportement à l'oxydation d'une texture de C/C, dont la matrice est plus résistante à l'oxydation que les fibres, a montré la nécessité d'adapter la construction du modèle à une morphologie post-test inversée par rapport à celle considérée jusque-là. Une seconde suggestion serait d'aller vers un modèle complet quadriphasique prenant en compte la présence d'une interface faible entre les fibres et la matrice, créée par les premières couches de dépôt au cours du processus de densification CVI.

Il serait également intéressant de tirer profit des deux méthodes distinctes d'identification de réactivités hétérogènes présentées dans ces travaux pour déterminer des cinétiques d'oxydation de différents types de pyrocarbones aux caractéristiques turbostratiques variables enfin d'en réaliser une base de référence. En effet, ces données sont rares dans la littérature et bien souvent le caractère intrinsèque des cinétiques n'est pas prouvé.

En lien avec ce qui précède, une ouverture à la fin de ces travaux est proposée, via le développement d'un Four à Images d'Arc comme un moyen original d'oxydation à hautes températures en régime limité par la réaction. L'objectif de cette étude était d'évaluer les capacités d'un moyen qui permettrait d'atteindre des températures représentatives d'un col de tuyère pour identifier les mécanismes chimiques correspondants, et de conserver le phénomène d'oxydation seul en s'affranchissant des effets mécaniques et convectifs que présentent les moyens hauts flux. Les résultats expérimentaux obtenus dans ce moyen sur un graphite de référence ont prouvé la possibilité d'atteindre des températures supérieures à celles d'une ATG, tout en déplaçant les limites en températures des régimes d'oxydation par l'augmentation de l'apport en espèces oxydantes. En particulier, la limite par la réaction a été déplacée d'environ 200°C. Cette étude reste une évaluation préliminaire des capacités globales du moyen et les pistes de travail sont nombreuses pour tendre vers un moyen d'oxydation hautes températures de C/C validé : maîtrise des écoulements, reconstitution numérique de l'essai, utilisation de composites poreux.

Annexes

Annexe A

Détails de la méthode de détermination automatique des morphologies : diamètre de fibre et épaisseur de matrice

Une méthode permettant d'évaluer expérimentalement et automatiquement les diamètres de fibre et d'estimer l'épaisseur maximum de matrice sur un grand nombre d'images a été développée au cours de ces travaux. L'objectif de cette méthode est de réduire les incertitudes de mesures de type A et B lors de l'estimation manuelle de ces paramètres sur des micrographies.

A.1 Mesure du diamètre de fibre

Les images en angle d'extinction acquises par microscopie optique à lumière polarisée, dont la méthode est détaillée en Section 2.1.4.1, présentent l'avantage de différencier naturellement en niveaux de gris les fibres de la matrice, ce qui peut être moins aisé en microscopie classique. Les images (i) et (iii) de la Fig. 2.25b illustrent ce phénomène. Cette différenciation n'étant cependant pas parfaite, chaque image doit faire l'objet d'un seuillage net dans lequel le domaine des fibres est noir et le reste de l'image, qui n'est pas d'intérêt, est en blanc. Or, la frontière fibre/matrice n'est pas franche au niveau de l'interphase. Il est ainsi choisi de réaliser plusieurs seuillages pour chaque image, dont le niveau de gris du niveau seuil varie dans une certaine plage, rendant compte de cette incertitude.

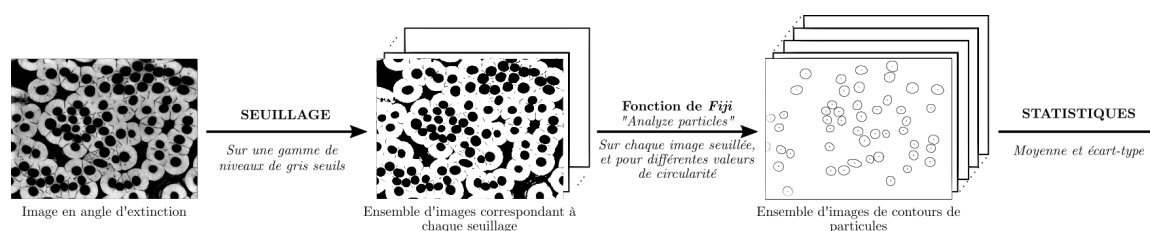


FIGURE A.1 – Illustration simplifiée de la méthode expérimentale et automatique de mesure du diamètre de fibre.

Ensuite, chaque image seuillée fait l'objet d'un traitement par la fonction *Analyze Particles* du logiciel de traitement d'images *Fiji* [168] permettant de détecter des contours fermés plus ou moins circulaires, et d'en évaluer différents paramètres tels que les diamètres de Féret minimum et maximum ainsi que la surface bidimensionnelle. Lors de ce traitement, une gamme de circularité à tester avec une circularité minimum est imposée dans l'objectif de prendre en compte l'incertitude sur la notion de circularité des fibres. Un autre avantage d'imposer une circularité minimum est de s'affranchir de formes résiduelles après seuillage ne correspondant pas au système étudié. L'ensemble des données morphologiques obtenues sont moyennées. Une incertitude globale est déterminée. Elle s'apparente ici à une incertitude de type A étant

réalisée sur un grand nombre de valeurs, mais elle contient en réalité une certaine incertitude de type B du fait de la variabilité des paramètres de seuillage et de circularité. Cette méthode peut être répétée sur un grand nombre d'images à différents endroits du matériau permettant ainsi de réduire l'incertitude par rapport à une mesure manuelle. La Fig. A.1 résume ce cheminement. Deux méthodes d'identification du diamètre ont été évaluées : soit via la surface « pseudo-circulaire » en remontant au diamètre par l'équation de l'aire d'un cercle ; soit via les diamètres minimum et maximum de Féret.  tant donn e une circularité moyenne estimée entre 0,85 et 0,87 et le fait que la moyenne des diamètres de Féret s'avère quasiment égale au diamètre déterminée par l'aire du cercle, la méthode de la surface « pseudo-circulaire » a été sélectionnée pour les valeurs présentées en Section 2.3.

A.2 Mesure du diamètre fibre+matrice

Afin d'évaluer l'épaisseur maximum de matrice déposée, une étape supplémentaire est nécessaire par la mesure du diamètre du système fibre+matrice. La méthode est identique à celle décrite précédemment, à la différence que la micrographie initiale est une micrographie par microscopie optique classique en niveaux de gris. Ainsi, le seuillage permet de différencier le système fibre+matrice en noir du reste de l'image en blanc. La Fig. A.2 détaille le processus. Dans cette méthode, il est important de localiser des systèmes fibre+matrice individuels, c'est-à-dire dissoci es d'un fil compact, afin de faciliter le seuillage et d'assurer la mesure d'une épaisseur de dépôt maximum .

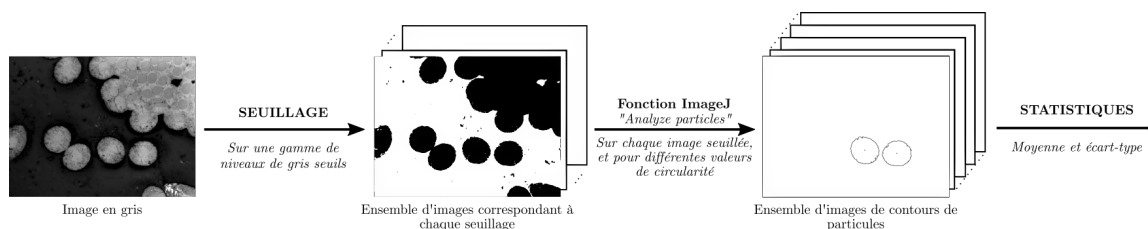


FIGURE A.2 – Illustration simplifiée de la méthode expérimentale et automatique de mesure du diamètre du système fibre+matrice.

A.3 Estimation de l'épaisseur maximale de matrice déposée

Grâce aux Sections A.1 et A.2, l'épaisseur maximale de matrice est estimée par soustraction du diamètre de fibre au diamètre du système fibre+matrice précédemment mesur es. Une incertitude de type A est donnée.

Annexe B

Analyse de l'environnement gazeux par spectrométrie de masse lors des essais d'oxydation sous air sec

B.1 Généralités et principe de fonctionnement de la spectrométrie de masse

La *spectrométrie de masse* est une technique d'analyse chimique permettant de déterminer la masse molaire d'espèces gazeuses et celle de leurs ions fragments, et de les quantifier [131, 150]. Le principe de fonctionnement est le suivant : les molécules sont ionisées via une source d'ionisation ou dans une chambre de collision ; les ions formés passent dans un champs électrique ou magnétique déviant leur trajectoire ; la vitesse et la trajectoire fournissent l'information du rapport de la masse molaire sur la charge de l'ion m/z . Le graphique donnant l'intensité relative du courant d'ionisation de chaque pic s'appelle un *spectre en barres*.

B.2 Objectifs de l'étude

Certains essais de comportement à l'oxydation en ATG en atmosphère air sec ont été suivis par spectromètre de masse. Il s'agit des essais menés à haute température à 1000°C puisque la réactivité étant faible et lente à 500°C, il n'est pas possible d'observer de différence fiable dans les courants d'ionisation par rapport à l'atmosphère air sec seule (*i.e.* le « blanc »). C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux essais à 1000°C qui présentent un enjeu supplémentaire par rapport à la recombinaison probable $\text{CO}_{(g)}$ en $\text{CO}_{2(g)}$.

Les objectifs sont les suivants : (1) analyser la nature des produits de la réaction d'oxydation en fonction de la température d'essai ; (2) évaluer le ratio de production $\text{CO}_{(g)}/\text{CO}_{2(g)}$; (3) estimer le taux de recombinaison selon l'Éq. R3 et la part de $\text{CO}_{2(g)}$ réellement produit par oxydation ; (4) déterminer le ratio de consommation réel de l'espèce oxydante, ici $\text{O}_{2(g)}$, qui peut être faussé en utilisant simplement l'Éq. 2.21 lors de la production et recombinaison du $\text{CO}_{(g)}$.

B.3 Équipement d'analyse

L'équipement utilisé est le spectromètre de masse *OmniStar Pfeiffer Vacuum* dont le système d'analyse est *PrismaPlus*. L'ionisation se fait grâce à un filament, la détection par un courant de type cavité de Faraday et l'analyseur est quadripolaire. La canne de prélèvement du spectromètre se situe en aval de l'échantillon dans le sens de la circulation des gaz comme illustré en Fig. 2.14. Le spectromètre est réglé en détection multi-ions MID, soit *Multiple Ions Detection*. Le courant ionique associé à chaque pic est mesuré en fonction du temps.

B.4 Traitement des données et hypothèses réalisées

B.4.1 Attribution des rapports m/z

Le Tableau B.1 répertorie les rapport m/z recherchés et les espèces auxquelles ils seront attribués, selon l'ion moléculaire et l'ion fragment. L'intensité de chacun des rapports est acquise au cours du temps à une fréquence dépendante de la durée totale de l'essai. La Fig. B.1a présente un exemple de courbe d'acquisition durant un « blanc » de l'atmosphère air sec.

Espèces chimiques	Pic ion moléculaire	Pic ion fragment
	m/z	m/z
O _{2(g)}	32	16
CO _{2(g)}	44	16
CO _(g)	28	NA
N _{2(g)}	28	14
Ar _(g)	40	NA
H ₂ O _(g)	18	16

TABLEAU B.1 – Association des rapports m/z aux espèces chimiques de l'atmosphère au cours d'un essai d'oxydation en ATG.

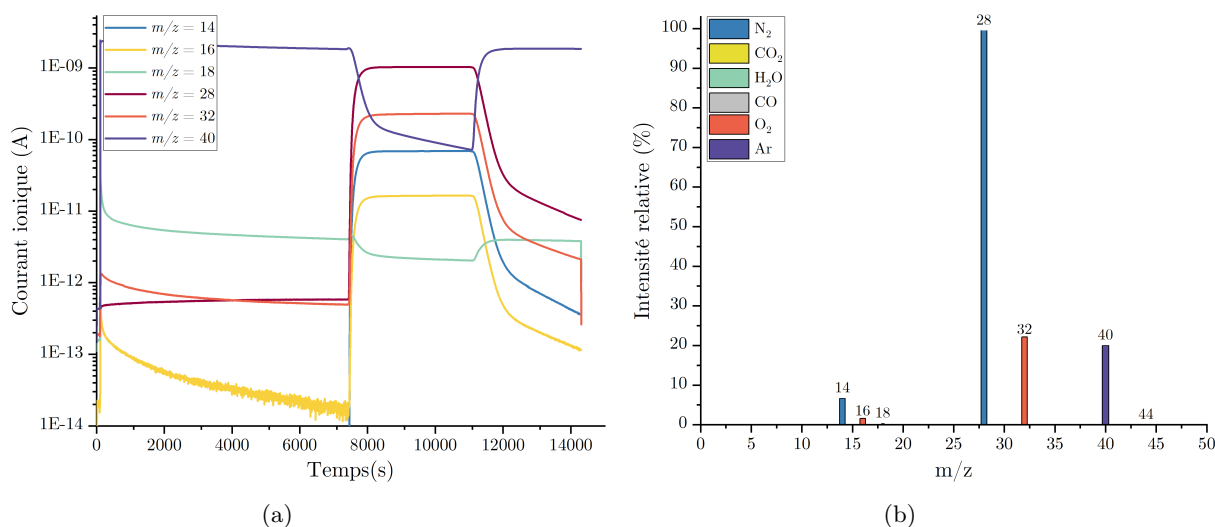


FIGURE B.1 – Courbe d'acquisition du blanc de l'atmosphère air sec et spectre en barres. (a) Évolution de l'intensité du courant ionique. (b) Spectre en barres m/z traité associé au blanc.

B.4.2 Hypothèses pour la mise en forme du traitement du spectre brut et l'interprétation des données

Un code de traitement des données brutes développé sur *Python* permet de moyenniser le signal sur la durée de l'essai d'oxydation, d'en déterminer l'incertitude et d'en tracer le spectre en barres. Il permet également d'attribuer pour chaque espèce les signaux, ou part(s) de signaux, correspondants. Un exemple est donné en Fig. B.1b sur le « blanc » de l'atmosphère air sec. Enfin, il permet le calcul de différents paramètres détaillés en Section B.4.3. Les hypothèses suivantes sont préalablement réalisées :

- le spectre de l'atmosphère air sec O_{2(g)}/N_{2(g)} est acquis afin d'obtenir un « blanc » (Fig. B.1) qui servira de ligne de base lors des essais d'oxydation, de vérifier les proportions du mélange et de contrôler la présence et la quantité d'éventuelles impuretés ;

- le dioxyde d'azote étant l'espèce la plus présente (et non consommée), son intensité est prise comme référence dans le « blanc ». Lors des essais d'oxydation, c'est l'intensité totale du pic à $m/z = 28$ qui est prise comme référence. Les autres intensités sont alors exprimées en rapport ;
- les ions moléculaires des espèces $N_{2(g)}$ et $CO_{(g)}$ présentent le même rapport m/z . La contribution de $N_{2(g)}$ à $m/z = 28$ est retirée sur les spectres d'oxydation pour obtenir celle de $CO_{(g)}$, en considérant qu'elle est constante puisqu'il s'agit d'un gaz non réactif. Pour cela, les blancs réalisés permettent d'évaluer la valeur et la stabilité du courant ionique ;
- l'intensité du courant d'ionisation associée à une espèce est proportionnelle au nombre d'atomes de cette espèce présents dans l'atmosphère ;
- les taux de contribution des espèces $H_2O_{(g)}$ et $O_{2(g)}$ à l'intensité du pic associé au rapport $m/z = 16$ (Tableau B.1) sont attribués suivant les données de référence du *NIST Chemistry WebBook* [143], et celui de $CO_{2(g)}$ est déduit par soustraction des précédentes contributions à l'intensité totale ;
- la proportion de consommation de $O_{2(g)}$ est estimée en retirant les contributions des pics $m/z = 16$ et 32 cumulées du spectre d'oxydation à celles cumulées du blanc ;
- hormis la réaction d'oxydation du carbone par l' $O_{2(g)}$ selon les Éqs. R1 et R2 et une possible recombinaison du $CO_{(g)}$ en $CO_{2(g)}$ selon l'Éq. R3, aucune autre réaction chimique n'est considérée ;
- le taux de recombinaison de $CO_{(g)}$ en $CO_{2(g)}$ est estimé d'après l'intensité des courants d'ionisation en faisant l'hypothèse d'un taux de production suivant la loi de Arthur [5] exprimée par l'Éq. 1.5.

B.4.3 Méthodes d'interprétation des données

Certaines hypothèses réalisées précédemment permettent d'interpréter davantage les résultats à partir de calculs opérés sur les intensités des courants d'ionisation.

Tout d'abord, il est possible d'estimer le ratio d' $O_{2(g)}$ consommé lors de l'essai de manière générale par rapport à sa quantité initiale, noté $R_{MS}^{tot.}$:

$$R_{MS}^{tot.} = \frac{I_{O_2}^{conso.}}{I_{O_2}^{blanc}} \quad (B.1)$$

où MS équivaut à l'anglicisme « Mass Spectrometer », pour Spectromètre de Masse en français. $I_{O_2}^{conso.}$ est l'intensité de courant d'ionisation associée à la quantité d' $O_{2(g)}$ consommée d'après les hypothèses de la Section B.4.2. $I_{O_2}^{blanc}$ est l'intensité associée à $O_{2(g)}$ dans le blanc de référence permettant de donner sa quantité initiale. Il diffère de R_0 (ou ζ) exprimé par l'Éq. 2.21 qui est basé sur la quantité de carbone consommée. Il apporte cependant une précision par rapport à R_0 quant à la quantité d' $O_{2(g)}$ réellement consommée dans l'environnement de l'échantillon, même en cas de recombinaison, puisque R_0 est généralement calculé dans l'approximation où seule la réaction d'oxydation produisant du $CO_{2(g)}$ décrite par l'Éq. R1 est présente.

Il est intéressant d'estimer le rapport des intensités de courant associées au $CO_{(g)}$ d'une part et au $CO_{2(g)}$ d'autre part pour évaluer le produit le plus présent, dans la chambre d'ionisation tout du moins :

$$\frac{N_{CO}^{MS}}{N_{CO_2}^{MS}} = \frac{I_{CO}^{prod. directe}}{I_{CO_2}^{prod. directe}} \quad (B.2)$$

où $I_{CO}^{prod. directe}$ et $I_{CO_2}^{prod. directe}$ sont les intensités associées au $CO_{(g)}$ et au $CO_{2(g)}$ respectivement mesurées par le spectromètre de masse.

Le ratio de conversion κ est défini par l'Éq. B.3. Il traduit la quantité d' $O_{2(g)}$ qui serait engagée dans les réactions d'oxydation des Éqs. R1 et R2 et converti en produits $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$, par rapport à la quantité totale consommée.

$$\kappa = \frac{0,5 \times I_{CO}^{prod. directe} + I_{CO_2}^{prod. directe}}{I_{O_2}^{conso.}} \quad (B.3)$$

Si ce rapport est proche de 1 alors la quantité d'O_{2(g)} consommée a été totalement et directement convertie en produits CO_(g) et CO_{2(g)} par réaction d'oxydation. S'il est au contraire supérieur à 1, ceci signifie que la quantité de produits directs représentée dans le numérateur de l'Éq. B.3 est sur-évaluée, et laisse présager une recombinaison du CO_(g) en CO_{2(g)}.

Il devient alors intéressant de pouvoir estimer la quantité de CO_(g) et de CO_{2(g)} réellement produits par la réaction d'oxydation, ainsi que les proportions recombinaison. Pour cela, la loi théorique de l'Éq. 1.5 donnant la quantité de CO_(g) produite par rapport à celle de CO_{2(g)} est utilisée pour estimer la quantité de CO_(g) directement produit à partir de la quantité d'O_{2(g)} consommée. Cependant, cette estimation est une majoration forte des quantités recherchées. En effet, en cas de recombinaison, la part d'O_{2(g)} associée à la réaction serait bien moindre que celle considérée via cette hypothèse. Il est ainsi important de noter que l'hypothèse réalisée sur cette méthode de calcul contient une marge d'erreur importante et ne reste qu'un moyen d'interprétation des résultats.

En notant $N_{CO}^{loi\ Arthur}$ le nombre de CO_(g) produits d'après cette loi pour 1 CO_{2(g)}, l'intensité du courant qui serait attendue pour une production directe de CO_(g) s'exprime de la façon suivante :

$$I_{CO}^{tot. supposée} = \frac{N_{CO/CO_2}^{loi\ Arthur}}{2 \times (N_{CO/CO_2}^{loi\ Arthur} + 1)} \times I_{O_2}^{conso.} \quad (B.4)$$

D'autre part, la proportion de CO_(g) (%) qui n'a pas été recombinaison et qui est mesurée par le spectromètre de masse sous cette forme est exprimée par :

$$q_{CO}^{prod. directe} (\%) = \frac{I_{CO}^{prod. directe}}{I_{CO}^{tot. supposée}} \times 100 \quad (B.5)$$

Assez logiquement, on peut alors estimer la proportion recombinaison avec l'expression suivante :

$$q_{CO}^{recombiné} (\%) = 100 - q_{CO}^{prod. directe} \quad (B.6)$$

De la même manière, on peut supposer la part de CO_{2(g)} qui a été produite directement par la réaction d'oxydation parmi la quantité détectée *in fine* par le spectromètre de masse par l'équation suivante :

$$q_{CO_2}^{ox. supposée} = \left(1 - \frac{N_{CO/CO_2}^{loi\ Arthur}}{2 \times (N_{CO/CO_2}^{loi\ Arthur} + 1)} \right) \times I_{O_2}^{conso.} \quad (B.7)$$

B.5 Résultats sous air sec à 1000°C

Il est connu dans la littérature qu'à partir de 973K, la réaction d'oxydation du carbone par O_{2(g)} produit une quantité majoritaire et exponentiellement croissante de CO_(g) par rapport à CO_{2(g)}, tel que détaillé dans le Chapitre 1. Dans le contexte du Chapitre 4, nous avons souhaité nous assurer de la formation majoritaire du CO_(g). Pour cela, les environnements gazeux issus des essais d'oxydation des trois nuances à l'étude de la texture A à 1000°C en atmosphère air sec ont été analysés par spectrométrie de masse avec le moyen décrit en Section B.3 selon les méthodes décrites en Section B.4.

B.5.1 Analyse directe de l'environnement gazeux

La Fig. B.2 présente les spectres en barres des ambiances gazeuses durant l'oxydation des nuances A-55, A-37 et A-12 à 1000°C sous air sec en ATG. Sur chacun des spectres, la production d'une certaine quantité de CO_(g) est attestée avec une intensité non négligeable du rapport $m/z = 28$ associée au CO_(g). D'autre part, l'intensité du pic associée au rapport $m/z = 44$ correspondant au CO_{2(g)} est forte et semble supérieure à celle du CO_(g). Ceci suggère qu'une quantité plus importante de CO_{2(g)}, par rapport à celle de CO_(g), est détectée dans la chambre d'ionisation. Une interprétation plus poussée de ces résultats dans la Section B.5.2 suivante vont permettre d'étayer ces observations.

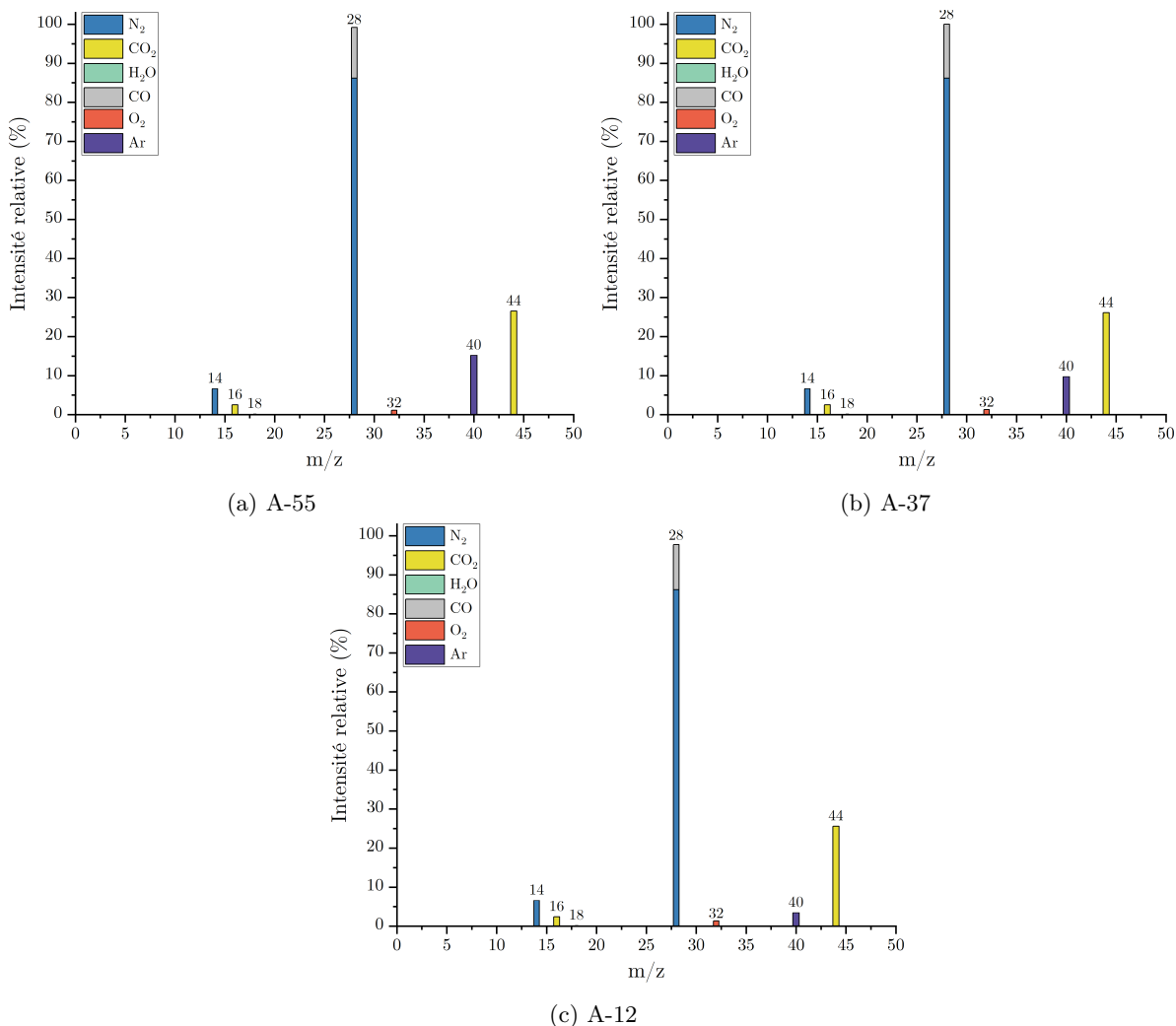


FIGURE B.2 – Spectres en barres des environnements gazeux lors des essais d’oxydation à 1000°C sous air sec des nuances (a) A-55, (b) A-37, (c) A-12.

B.5.2 Interprétation des résultats

Afin d’illustrer les différences d’intensité de courant entre $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$, le paramètre $N_{CO}^{MS}/N_{CO_2}^{MS}$ défini précédemment est calculé. Les résultats répertoriés dans le Tableau B.2 montrent qu’en effet l’intensité de courant associée au $\text{CO}_{(g)}$ est moitié moins grande que celle du $\text{CO}_{2(g)}$ pour les trois essais.

D’autre part, la loi de Arthur [5] exprimée par l’Éq. 1.5 prédit un ratio de production entre $\text{CO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$ de 18,7 à 1000°C. Ainsi en théorie, 90,3% de l’ $\text{O}_{2(g)}$ réagissant avec le carbone est supposé être converti en $\text{CO}_{(g)}$, et seul 9,7% en $\text{CO}_{2(g)}$. En d’autres termes, la quantité de $\text{CO}_{(g)}$ détectée par le spectromètre de masse devrait être largement supérieure à celle de $\text{CO}_{2(g)}$.

Les intensités de courant associées au $\text{CO}_{(g)}$ et au $\text{CO}_{2(g)}$ du spectre en barres sont comparées grâce à l’Éq. B.2. Les résultats, répertoriés dans le Tableau B.2, indiquent des valeurs proches de 2. D’après la définition du paramètre κ , donnée dans la section précédente, le fait que ces valeurs soient supérieures à 1 indique la présence d’une réaction de recombinaison du $\text{CO}_{(g)}$ en $\text{CO}_{2(g)}$ et fournit une explication sur la plus forte intensité du pic associée au $\text{CO}_{2(g)}$ par rapport à celui du $\text{CO}_{(g)}$.

Il est désormais établi qu’une partie du $\text{CO}_{(g)}$ est recombinaisonnée en $\text{CO}_{2(g)}$ à un moment du processus, soit dans l’environnement proche de l’échantillon, soit lors de l’acheminement du gaz dans la chambre d’ionisation. Les Éqs. B.4, B.5, B.6 et B.7 sont alors utilisées pour tenter d’estimer, par majoration, la quantité de $\text{CO}_{(g)}$ et de $\text{CO}_{2(g)}$ réellement produits par réactions d’oxydation et détectés sous cette forme par le spectromètre de masse, ainsi que la part de $\text{CO}_{(g)}$ recombinaisonnée.

Nuance	A-55	A-37	A-12
$N_{CO}^{MS}/N_{CO_2}^{MS}$	0,5	0,5	0,4
κ	2,1	2,0	1,8
R_0 (%)	100,6	99,7	100,9
$R_{MS}^{tot.}$ (%)	93,7	92,7	92,7
$q_{CO}^{prod. directe}$ (%)	46,4	42,9	34,6
$q_{CO}^{recombiné}$ (%)	53,6	57,1	65,4
$q_{CO_2}^{prod. directe}$ (%)	70,4	67,9	61,0

TABLEAU B.2 – Ratios de consommation de l' $O_{2(g)}$ et de production de $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$ déterminés par interprétation des résultats de spectrométrie de masse des nuances de la texture à $1000^\circ C$ sous air sec en ATG.

Les résultats du Tableau B.2 indiquent que seul 35 à 46% au maximum du $CO_{(g)}$ produit est analysé dans la chambre du spectromètre de masse. Par conséquent, cela signifie que 54 à 65% est recombéné en $CO_{2(g)}$ dans la chambre de l'ATG et/ou dans le circuit jusqu'à la chambre d'ionisation. Également, entre 60 et 70% du $CO_{2(g)}$ détecté par le spectromètre de masse provient de la réaction directe du carbone avec l' $O_{2(g)}$ d'après la valeur de $q_{CO}^{prod. directe}$ dans le Tableau B.2, ce qui signifie que 30 à 40% provient de la recombinaison du $CO_{(g)}$. Le fait qu'une si forte proportion de $CO_{2(g)}$ soit directement produite par l'oxydation par rapport à celle de $CO_{(g)}$ semble peu probable. Ces taux restent des majorations et ne sont pas représentatifs de la réalité à cause de l'hypothèse réalisée sur l'intensité de courant de l' $O_{2(g)}$ consommé. La difficulté d'estimer précisément les quantités de $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$ réellement produites, et nécessaires à un calcul précis du ratio de consommation à partir de l'Éq. 2.21, est mise en avant ici.

Pour palier ce manque, le ratio de la consommation totale de l' $O_{2(g)}$ $R_{MS}^{tot.}$, comprenant à la fois sa consommation dans les réactions d'oxydation, mais aussi dans la recombinaison, est calculé via l'Éq. B.1. D'après le Tableau B.2 il est d'environ 93% pour les trois nuances selon le Tableau B.2. Il peut alors être interprété davantage comme une indication sur la *disponibilité* de l' $O_{2(g)}$ dans l'environnement oxydant. Comme détaillé dans la section précédente, ce ratio est davantage représentatif que le ratio R_0 , notamment calculé en Section 3.1 pour des températures supérieures à 973K, puisqu'il rend compte de l'évolution réelle de l' $O_{2(g)}$ dans son environnement. En effet, les valeurs de R_0 calculées pour les trois nuances à $1000^\circ C$ sont pour certaines légèrement supérieures à 100% ce qui atteste de sa non représentativité par rapport à une réaction d'oxydation. Cependant, ils ne sont pas pour autant décorrélés de la disponibilité de l' $O_{2(g)}$ lorsqu'une réaction de recombinaison est considérée pour une certaine quantité de $CO_{(g)}$ produite. Cette remarque s'applique pour les ratios R_0 calculés pour des températures supérieures à 973K en Section 3.1.

B.6 Conclusion

La méthode établie permet de caractériser la composition de l'environnement oxydant des essais d'oxydation sous air sec à $1000^\circ C$ avec une bonne confiance dans les résultats, ainsi que d'attester d'une production certaine de $CO_{(g)}$. D'autre part, des rapports simples permettent de confirmer la présence d'une réaction de recombinaison du $CO_{(g)}$ en $CO_{2(g)}$, en considérant les hypothèses réalisées sur les intensités de courant d'ionisation et la quantité d'espèces.

La difficulté d'estimer la quantité réelle de $CO_{(g)}$ produit par la réaction d'oxydation ainsi que la quantité recombénée, dans l'environnement proche de l'échantillon ou non, a été mise en avant. Toutefois, à partir d'une hypothèse forte, des taux tels que la proportion de $CO_{(g)}$ recombénée, ainsi que les proportions de $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$ réellement produits par réactions d'oxydation, puis détectées sous cette forme par le spectromètre de masse, ont pu être évalués. Ils présentent une bonne cohérence parmi les trois nuances considérées. Cependant, il semble évident qu'ils représentent une majoration de la réalité et englobent une forte marge d'erreur. Enfin, il a été mis en avant la notion de ratio de *disponibilité* de l' O_2 à partir de 973K lorsque le ratio de consommation réel ne peut être précisément évalué.

Annexe C

Publications et communications

Certains aspects de ce travail de thèse ont fait l'objet de publications scientifiques et/ou été présentés lors de conférences, avec parfois acte de conférence. En voici la liste :

Communications :

M. Fradin, G. L. Vignoles, F. Rebillat. *Étude de l'oxydation de composites Carbone/ Carbone poreux : cinétique, transport, morphologies*. In Colloque Francophone d'Étude du Carbone, 21 - 24 septembre 2021. Murol (FR). Poster.

M. Fradin, G. L. Vignoles, F. Rebillat. *Un modèle analytique pour l'oxydation volumique/surfacique de composites C/C poreux*. In Colloque Francophone d'Étude du Carbone, 4 - 7 avril 2022. Nouan-le-Fuzelier (FR). Oral.

M. Fradin, G. L. Vignoles, F. Rebillat. *Analytical modeling of the surface and volume oxidation behavior for porous carbon/carbon composites*. In Journée de l'École Doctorale de Sciences Chimiques de Bordeaux, 21 avril 2022. Talence (FR). Poster.

M. Fradin, G. L. Vignoles, F. Rebillat, K. Haras, C. Grégis. *Ablation of nozzle throat C/C composites featuring variable densities*. In 11th PhD Days at ArianeGroup, 12 mai 2022. Vidéoconférence. Oral.

M. Fradin, G. L. Vignoles, F. Rebillat, K. Haras, C. Grégis. *Oxidation behavior of nozzle throat C/C composites featuring variable densities*. In 9th European Conference of Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), 27 juin - 1 juillet 2022. Lille (FR). Oral et acte de conférence.

M. Fradin, G. L. Vignoles, F. Rebillat, G. Couégnat. *Comportement à l'oxydation à basse et haute températures de composites C/C de densité variable : cinétiques, morphologies et modélisation*. In Matériaux International Conference, 24 - 28 octobre 2022. Lille (FR). Oral.

M. Fradin, G. L. Vignoles, F. Rebillat, G. Couégnat, M. Ridard, C. Grégis. *Effect of porosity of the ablation resistance of C/C composites*. In 47th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 21 - 27 janvier 2023. Daytona Beach, Florida (USA). Oral.

Publications :

M. Fradin, G. Couégnat, F. Rebillat, K. Haras, G. L. Vignoles. Designing porous C/C composites for oxidation resistance with an analytical model based on the kinetic and architectural features of fibers and matrix. *Composites Part B : Engineering*, 2023, doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110825.

M. Fradin, G. L. Vignoles, C. Ville, G. Couégnat, M. Ridard, F. Rebillat. Oxidation kinetics of a rough laminar pyrocarbon in O₂-, H₂O- and CO₂-containing atmospheres. *Corrosion Science*, 2023, doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111300.

M. Fradin, C. Ville, F. Rebillat, G. Couégnat, C. Grégis-Barré, G. L. Vignoles. Oxidation behavior of porous C/C composites in relation to their matrix volume fraction : kinetic, morphological and topological evolutions. *Journal of European Ceramic Society*, 2023.

Bibliographie

- [1] M. M. Ahmadi, S. Mohammadi, and A. N. Hayati. Analytical derivation of tortuosity and permeability of monosized spheres : A volume averaging approach. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 83(2) :1–8, 2011.
- [2] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, and A. M. Asiri. *Scanning Electron Microscopy : Principle and Applications in Nanomaterials Characterization*, pages 113–145. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [3] ANSYS. ANSYS Fluent - CFD Software | ANSYS, 2016.
- [4] G. E. Archie. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. *SPE Reprint Series*, (55) :9–16, 1941.
- [5] J. R. Arthur. Reactions between carbon and oxygen. *Transactions of the Faraday Society*, 47 :164–178, 1950.
- [6] Y. Aspa. *Modélisation de l’Ablation des Composites C/C dans les Tuyères*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2006.
- [7] A. N. Astapov and V. A. Pogodin. Change in the Integral Pore Size in CCCM during Low-Temperature Oxidation. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021(12) :1529–1533, 2021.
- [8] M. Banoth. Structural Analysis of Rocket Nozzle. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 7(7) :300–313, 2018.
- [9] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine. Experimental methods in chemical engineering : specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11) :2781–2791, 2019.
- [10] M. D. Bentley, M. C. Ortiz, E. L. Ritman, and J. Carlos Romero. The use of microcomputed tomography to study microvasculature in small rodents. *American Journal of Physiology - Regulatory Integrative and Comparative Physiology*, 282(5 51-5), 2002.
- [11] M. Berdoyes. Snecma propulsion solide advanced technology SRM nozzles, history and future. *Collection of Technical Papers - AIAA/ASME/SAE/ASEE 42nd Joint Propulsion Conference*, 4(July) :2888–2903, 2006.
- [12] X. Bertran. *Comportement en milieu oxydant d’un composite carbone/carbone pour applications structurales entre 150 et 400°C dans l’aéronautique civile*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2013.
- [13] X. Bertran, G. Chollon, J. Dentzer, R. Gadiou, S. Fouquet, M. A. Dourges, and F. Rebillat. Oxidation behavior at moderate temperature under dry and wet air of phenolic resin-derived carbon. *Thermochimica Acta*, 649 :13–21, 2017.
- [14] X. Bertran, C. Labrugère, M. A. Dourges, and F. Rebillat. Oxidation behavior of PAN-based carbon fibers and the effect on mechanical properties. *Oxidation of Metals*, 80(3-4) :299–309, 2013.
- [15] V. Borie, J. Brulard, and G. Lengelle. Aerothermochemical analysis of carbon-carbon nozzle regression in solid-propellant rocket motors. *Journal of Propulsion and Power*, 5(6) :665–673, 1989.
- [16] V. Borie, Y. Maisonneuve, D. Lambert, and G. Lengellé. Ablation des matériaux de tuyères de propulseurs à propergol solide. Technical report, ONERA, 1990.
- [17] X. Bourrat. *Chapter 1 - Structure in Carbons and Carbon Artifacts*, pages 1–97. Universidad de Alicante, 2000.
- [18] X. Bourrat, J.-M. Vallerot, F. Langlais, and G. L. Vignoles. La croissance des pyrocarbones. *L’Actualité Chimique*, 295-296 :1–5, 2006.

- [19] D. Boury, C. Cros, and B. Pin. From P80 nozzle demonstration to A5 SRM nozzle evolution. *Collection of Technical Papers - 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 8(July) :7979–7989, 2007.
- [20] D. Bradley, G. Dixon-Lewis, S. El-din Habik, and E. M. Mushi. The oxidation of graphite powder in flame reaction zones. *Symposium (International) on Combustion*, 20(1) :931–940, 1984.
- [21] R. Brault, A. Germaneau, J. C. Dupré, P. Doumalin, S. Mistou, and M. Fazzini. In-situ Analysis of Laminated Composite Materials by X-ray Micro-Computed Tomography and Digital Volume Correlation. *Experimental Mechanics*, 53(7) :1143–1151, 2013.
- [22] M. Brisebourg. *Corrosion active/passive de matériaux en présence de mélanges réactifs à très haute température*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2012.
- [23] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am.Chem.Soc.*, 60(2) :309–319, 1938.
- [24] J. D. Buckley and D. D. Edie. *Carbon-Carbon Materials and Composites*. 1993.
- [25] J. Y. Buffiere, E. Maire, J. Adrien, J. P. Masse, and E. Boller. In situ experiments with X ray tomography : An attractive tool for experimental mechanics. *Proceedings of the Society for Experimental Mechanics, Inc.*, 67 :289–305, 2010.
- [26] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein. X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4) :289–299, 2015.
- [27] L. G. Caçado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(16) :1–4, 2006.
- [28] C. A. Cairo, M. Florian, M. L. Graça, and J. C. Bressiani. Kinetic study by TGA of the effect of oxidation inhibitors for carbon-carbon composite. *Materials Science and Engineering A*, 358(1-2) :298–303, 2003.
- [29] J. M. Calo and M. T. Perkins. A heterogeneous surface model for the "steady-state" kinetics of the Boudouard reaction. *Carbon*, 26(3) :395–407, 1987.
- [30] G. Camus, C. Lorrette, R. Paillet, F. Rebillat, B. Reignier, and F. Teyssandier. Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues. *Techniques de l'ingénieur*, 33(N4803 V2), 2016.
- [31] H.-W. Chang and R. M. Rusnak. Oxidation behavior of carbon-carbon composites. *Carbon*, 17(5) :407–410, 1979.
- [32] C. Charles. *Relations entre la structure de milieux fibreux et leurs propriétés thermiques et de transfert de masse*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2022.
- [33] C. Charles, C. Descamps, and G. L. Vignoles. Low pressure gas transfer in fibrous media with progressive infiltration : correlation between different transfer modes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 182 :121954, 2022.
- [34] H. K. Chelliah, A. Makino, I. Kato, N. Araki, and C. Law. Modeling of graphite oxidation in a stagnation-point flow field using detailed homogeneous and semiglobal heterogeneous mechanisms with comparisons to experiments. *Combustion and Flame*, 104(4) :469–480, 1996.
- [35] B. Chen, L. T. Zhang, L. F. Cheng, and X. G. Luan. Erosion resistance of needled carbon/carbon composites exposed to solid rocket motor plumes. *Carbon*, 47(6) :1474–1479, 2009.
- [36] D. Cho and B. I. Yoon. Microstructural interpretation of the effect of various matrices on the ablation properties of carbon-fiber-reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 61(2) :271–280, 2001.
- [37] O. Coindreau. *Etude 3D de préformes fibreuses : interaction entre phénomènes physico-chimiques et géométrie*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2003.
- [38] O. Coindreau and G. Vignoles. Assessment of geometrical and transport properties of a fibrous C/C composite preform using X-ray computerized micro-tomography : Part I. Image acquisition and geometrical properties. *Journal of Materials Research*, 20(9) :2328–2339, SEP 2005.
- [39] C. S. Corporation. Super High Temperature Xenon Type - Optical Floating Zone Furnace. Technical report.
- [40] B. Dačić and S. Marinković. Kinetics of air oxidation of unidirectional carbon fibres/ CVD carbon composites. *Carbon*, 25(3) :409–415, 1987.

- [41] A. Delehouzé, G. L. Vignoles, F. Rebillat, J.-m. Leyssale, P. Weisbecker, and C. Labrugère. Etch pits in graphite oxidized by O₂ : kinetics, morphology, and zigzag/armchair site dynamics. *Procs. Carbon* 2013.
- [42] P. Delhaes and P. Olry. Fibres de carbone et matériaux composites. *Actualite Chimique*, (295-296) :42–46, 2006.
- [43] P. R. Dennis, C. R. Smith, D. W. Gates, and J. B. Bond. Plasma Jet Technology. Technical report, NASA, Washington D.C., 1965.
- [44] T. L. Dhami, O. P. Bahl, and L. M. Manocha. Influence of matrix precursor on the oxidation behavior of carbon-carbon composites. *Carbon*, 31(5) :751–756, 1993.
- [45] L. Dobiášová, V. Starý, P. Glogar, and V. Valvoda. Analysis of carbon fibers and carbon composites by asymmetric X-ray diffraction technique. *Carbon*, 37(3) :421–425, 1999.
- [46] N. Douarche, D. Rouby, G. Peix, and J. Jouin. Relations between X-ray tomography, density and mechanical properties in carbon-carbon composites. *Carbon*, 39(2) :1455–1465, 2001.
- [47] S. Drapier. Mécanique des Composites Hautes Performances. Lecture, 2012.
- [48] S. Drawin, M. Bacos, and J. Dorvaux. Oxidation Model for Carbon-Carbon Composites. *AIAA Journal*, AIAA-92-50(December) :0–9, 1992.
- [49] G. Duffa. *Ablative Thermal Protection Systems Modeling*. AIAA Education Series, 2013.
- [50] G. Duffa, G. L. Vignoles, J. M. Goyhénèche, and Y. Aspa. Ablation of carbon-based materials : Investigation of roughness set-up from heterogeneous reactions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(16) :3387–3401, 2005.
- [51] G. Dupupet. Fibres de carbone. *Techniques de l'ingénieur*, 33(0) :19, 2008.
- [52] E. Duvivier. *Cinétique d'oxydation d'un composite Carbone/Carbone et influence sur le comportement mécanique*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 1997.
- [53] D. D. Edie. Effect of processing on the structure and properties of carbone fibers. *Carbon*, 36(4) :345–362, 1998.
- [54] P. Ehrburger, F. Louys, and J. Lahaye. The concept of active sites applied to the study of carbon reactivity. *Carbon*, 27(3) :389–393, 1989.
- [55] S. Ergun. Kinetics of the reaction of carbon with carbon dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(4) :480–485, 1956.
- [56] S. Farhan, K. Z. Li, L. J. Guo, Q. M. Gao, and F. T. Lan. Effect of density and fibre orientation on the ablation behaviour of carbon-carbon composites. *New Carbon Materials*, 25(3) :161–167, 2010.
- [57] J. C. Ferguson, F. Panerai, J. Lachaud, and N. N. Mansour. Theoretical study on the micro-scale oxidation of resin-infused carbon ablators. *Carbon*, 121 :552–562, 2017.
- [58] J. C. Ferguson, F. Panerai, J. Lachaud, A. Martin, S. C. Bailey, and N. N. Mansour. Modeling the oxidation of low-density carbon fiber material based on micro-tomography. *Carbon*, 96 :57–65, 2016.
- [59] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20) :14095–14107, 2000.
- [60] E. Fitzer and L. M. Manocha. *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*. Springer, 1998.
- [61] E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev, J. M. Spörl, and M. R. Buchmeiser. Carbon fibers : Precursor systems, processing, structure, and properties. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(21) :5262–5298, 2014.
- [62] A. Gillard. *Caractérisation et modélisation du comportement theromcanique d'un composite 3D carbone/carbon*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2017.
- [63] A. P. Gillard, G. Couégnat, O. Caty, A. Allemand, P. Weisbecker, and G. L. Vignoles. A quantitative, space-resolved method for optical anisotropy estimation in bulk carbons. *Carbon*, 91 :423–435, 2015.
- [64] E. Golovina. The gasification of carbon by carbon dioxide at high temperatures and pressures. *Carbon*, 18(3) :197–201, 1980.
- [65] L. Gornet. Généralités sur les matériaux composites. Lecture, Sept. 2008.
- [66] K. S. Goto, K. H. Han, and G. R. St Pierre. Composites on Oxidation at High Kinetics of Carbon Fiber / Carbon Matrix Temperature. (597), 1986.

- [67] A. V. Govorov, A. A. Galiguzov, N. A. Tikhonov, A. P. Malakho, and A. D. Rogozin. Study of Different Types of Carbon Fiber Oxidation Kinetics. *Refractories and Industrial Ceramics*, 56(6) :605–609, 2016.
- [68] J. A. Griffiths and H. Marsh. Proc. 15th Biennal Conf. on Carbon. Université de Pennsylvanie, Philadelphie, 1981.
- [69] M. O. Guerrero-Pérez, G. S. Patience, and M. A. Bañares. Experimental methods in chemical engineering : Raman spectroscopy. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 99(1) :97–107, 2021.
- [70] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, and F. A. Brassart. Ablation of graphite in oxygen and air at 1000-1400°C under flow conditions. *Carbon*, 1(4) :413–424, 1964.
- [71] W. Guo, H. Xiao, and W. Guo. Modeling of TG curves of isothermal oxidation of graphite. *Materials Science and Engineering A*, 474(1-2) :197–200, 2008.
- [72] W. Guo, H. Xiao, E. Yasuda, and Y. Cheng. Oxidation kinetics and mechanisms of a 2D-C/C composite. *Carbon*, 44(15) :3269–3276, 2006.
- [73] M. C. Halbig, J. D. McGuffin-Cawley, A. J. Eckel, and D. N. Brewer. Oxidation kinetics and stress effects for the oxidation of continuous carbon fibers within a microcracked C/SiC ceramic matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2) :519–526, 2008.
- [74] J. R. Hulett. Deviations from the arrhenius equation. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 18 :227–242, 1964.
- [75] B. J. Inkson. Chapter 2 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, pages 17–43. Elsevier Ltd, 2016.
- [76] I. M. Ismail. On the reactivity, structure, and porosity of carbon fibers and fabrics. *Carbon*, 29(6) :777–792, 1991.
- [77] N. S. Jacobson and D. M. Curry. Oxidation microstructure studies of reinforced carbon/carbon. *Carbon*, 44(7) :1142–1150, 2006.
- [78] JCGM. Évaluation des données de mesure — Guide pour l’expression de l’incertitude de mesure. Technical report, 2008.
- [79] X. Jin, X. Fan, C. Lu, and T. Wang. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(1) :1–28, 2018.
- [80] T. Jing, Y. Xin, L. Zhang, X. Sun, C. He, J. Wang, and F. Qin. Application of Carbon Fiber-Reinforced Ceramic Composites in Active Thermal Protection of Advanced Propulsion Systems : A Review. *Chemical Record*, 202300022, 2023.
- [81] L. Jiqiao, H. Baiyun, S. Gang, C. Tengfei, and X. Xiang. Influence of porosity and total surface area on the oxidation resistance of C/C composites. *Carbon*, 40(13) :2483–2488, 2002.
- [82] L. Jiqiao, C. Tengfei, H. Baiyun, S. Gang, and X. Xiang. Influence of the pore structure of carbon fibers on the oxidation resistance of C/C composites. *Carbon*, 40 :617–621, 2002.
- [83] D. J. Johnson. Structure-property relationships in carbon fibres. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 20(3) :286–291, mar 1987.
- [84] B. Karakashov, J. Toutain, F. Achchaq, P. Legros, V. Fierro, A. Celzard, B. Karakashov, J. Toutain, F. Achchaq, P. Legros, and V. Fierro. *Permeability of fibrous carbon materials To cite this version : HAL Id : hal-02357714*, volume 54. 2020.
- [85] T. Kawai, Y. Miyamoto, O. Sugino, and Y. Koga. Graphitic ribbons without hydrogen-termination : Electronic structures and stabilities. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 62(24) :R16349–R16352, 2000.
- [86] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D’Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience. Experimental methods in chemical engineering : X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(6) :1255–1266, 2020.
- [87] J. H. Kinney, T. M. Breunig, T. L. Starr, D. Haupt, M. C. Nichols, S. R. Stock, M. D. Butts, and R. A. Saroyan. X-ray tomographic study of chemical vapor infiltration processing of ceramic composites. *Science*, 260(5109) :789–792, 1993.
- [88] S. Kumar, J. Kushwaha, S. Mondal, A. Kumar, R. K. Jain, and G. Rohini Devi. Fabrication and ablation testing of 4D C/C composite at 10MW/m² heat flux under a plasma arc heater. *Materials Science and Engineering A*, 566 :102–111, 2013.

- [89] J. Lachaud. *Modélisation physico-chimique de l'ablation de matériaux composites en carbone*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2006.
- [90] J. Lachaud, Y. Aspa, and G. L. Vignoles. Analytical modeling of the steady state ablation of a 3D C/C composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(9-10) :2614–2627, 2008.
- [91] J. Lachaud, Y. Aspa, and G. L. Vignoles. Analytical modeling of the transient ablation of a 3D C/C composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 115 :1150–1165, 2017.
- [92] J. Lachaud, Y. Aspa, G. L. Vignoles, and G. Bourget. Experimental Characterization and 3D Modeling of Carbon / Carbon Composites Oxidation : Role of the Interphase. pages 1–8, 2006.
- [93] J. Lachaud, N. Bertrand, G. L. Vignoles, G. Bourget, F. Rebillat, and P. Weisbecker. A theoretical/experimental approach to the intrinsic oxidation reactivities of C/C composites and of their components. *Carbon*, 45(14) :2768–2776, nov 2007.
- [94] J. Lachaud, I. Cozmuta, and N. N. Mansour. Multiscale approach to ablation modeling of phenolic impregnated carbon ablators. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 47(6) :910–921, 2010.
- [95] J. Lachaud, T. E. Magin, I. Cozmuta, and N. N. Mansour. A short review of ablative-material response models and simulation tools. In L. Ouwehand, editor, *7th European Symposium on Aerothermodynamics*, SP-692, Brugge, Belgium, May 2011. ESTEC-ESA.
- [96] J. Lachaud and N. N. Mansour. Porous-material analysis toolbox based on openfoam and applications. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 28(2) :191–202, 2014.
- [97] J. Lachaud and G. L. Vignoles. A Brownian motion technique to simulate gasification and its application to C/C composite ablation. *Computational Materials Science*, 44(4) :1034–1041, 2009.
- [98] J. Lachaud, G. L. Vignoles, J.-M. Goyheneche, and J.-F. Epherre. Ablation in Carbon/Carbon composites : microscopic observations and 3D numerical simulation of surface roughness evolution. *Sensors and Actuators*, 1(C) :289–303, 2006.
- [99] A. Lacombe, M. Lacoste, and T. Pichon. 3D Novoltex® and Naxeco® carbon-carbon nozzle extensions; matured, industrial and available technologies to reduce programmatic and technical risks and to increase performance of launcher upper stage engines. *44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, (July) :1–10, 2008.
- [100] A. Lacombe, T. Pichon, and J. M. Amouroux. HERAKLES thermal-structural composite materials boost rocket nozzle performance. *49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 1 PartF(July), 2013.
- [101] M. Lacoste, A. Lacombe, P. Joyez, R. A. Ellis, J. C. Lee, and F. M. Payne. Carbon/Carbon extendible nozzles. *Acta Astronautica*, 50(6) :357–367, 2002.
- [102] M. Lacoste and M. Laxague. Procédé pour la protection anti-oxydation d'un matériau qui, au moins en surface, est constitué d'une céramique formée par un composé du silicium, et matériau tel qu'obtenu par le procédé, 1992. Brevet.
- [103] J. Lahaye, F. Louys, and P. Ehrburger. The reactivity of carbon-carbon composites. *Carbon*, 28(1) :137–141, 1990.
- [104] K. J. Laidler. The development of the Arrhenius Equation. *Journal of Chemical Education*, 61(6) :494–498, 1984.
- [105] N. R. Laine, F. J. Vastola, and P. L. Walker. The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction. *Journal of Physical Chemistry*, 67(10) :2030–2034, 1963.
- [106] F. Lamouroux. *Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 1992.
- [107] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain, and J. Sevely. Structure / Oxidation behavior relationship in the carbonaceous constituents of 2D-C / PyC / SiC composites. *Carbon*, 31(8) :1273–1288, 1993.
- [108] F. Langlais and G. Vignoles. 5.4 Chemical Vapor Infiltration Processing of Ceramic Matrix Composites. pages 86–129, 2018.
- [109] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403, 1918.
- [110] J. Lavenac, F. Langlais, O. Féron, and R. Naslain. Microstructure of the pyrocarbon matrix in carbon/carbon composites. *Composites Science and Technology*, 61 :339–345, 2001.
- [111] C. A. León Y León. New perspectives in mercury porosimetry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 :341–372, 1998.

- [112] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, and F. Cruege. Caracterisation de materiaux carbonés par microspectrometrie Raman. *Carbon*, 22(4-5) :375–385, 1984.
- [113] C. Levet, B. Helber, J. Couzi, J. Mathiaud, J. B. Gouriet, O. Chazot, and G. L. Vignoles. Microstructure and gas-surface interaction studies of a 3D carbon/carbon composite in atmospheric entry plasma. *Carbon*, 114 :84–97, 2017.
- [114] K. Z. Li, X. Jing, F. Qian-Gang, L. He-Jun, and G. Ling-Jun. Effects of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites. *Carbon*, 57 :161–168, 2013.
- [115] K. Z. Li, X. T. Shen, H. J. Li, S. Y. Zhang, T. Feng, and L. L. Zhang. Ablation of the carbon/carbon composite nozzle-throats in a small solid rocket motor. *Carbon*, 49(4) :1208–1215, 2011.
- [116] W. Li, G. Fang, W. Li, J. Liang, and M. Li. Role of mesoscopic features on thermochemical ablative behavior of 3D C/C braided composites. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 144 :118602, 2019.
- [117] P. A. Libby and T. R. Blake. Burning carbon particles in the presence of water vapor. *Combustion and Flame*, 41 :123–147, 1981.
- [118] Y. Liu, Q. Fu, B. Wang, Y. Guan, and Y. Liu. Ablation behavior of C/C-SiC-ZrB₂ composites in simulated solid rocket motor plumes. *Journal of Alloys and Compounds*, 727 :135–145, 2017.
- [119] Y. Liu, Z. Shan, Z. Lv, Z. Sun, and W. Du. Research on the thermal conductivity and ablation performance of gradient 3D woven carbon/carbon composite. *Ceramics International*, (January), 2023.
- [120] S. R. Logan. The origin and status of the arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 59 :279–281, 1982.
- [121] M. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., and Thommes. *Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density*. Springer Science and Business Media., 2012.
- [122] Z. Lu, B. Bie, A. Pang, W. Li, J. Yue, X. Huang, and H. Yang. Oxidation and microstructure of SiCf/SiC composites in moist air up to 1600°C by X-ray tomographic characterization. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(3) :874–885, 2020.
- [123] R. Luo, J. Cheng, and T. Wang. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites prepared using rapid directional diffused CVI techniques. *Carbon*, 40(11) :1965–1972, 2002.
- [124] E. Maire. X-ray tomography applied to the characterization of highly porous materials. *Annual Review of Materials Research*, 42 :163–178, 2012.
- [125] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G. L. Vignoles, and M. Monthieux. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials : A better alternative to the Tuinstra-Koenig law. *Carbon*, 80(1) :629–639, 2014.
- [126] W. J. Massman. A review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP. *Atmospheric Environment*, 32(6) :1111–1127, 1998.
- [127] D. McKee. Gasification of graphite in carbon dioxide and water vapor—the catalytic effects of alkali metal salts. *Carbon*, 20(1) :59–66, 1982.
- [128] D. W. McKee. Catalytic effects of alkaline earth carbonates in the carbon-carbon dioxide reaction. *Fuel*, 59(5) :308–314, 1980.
- [129] D. W. McKee. The Catalysed Gasification Reactions of Carbon. *Chemistry and Physics of carbon*, 1981.
- [130] D. W. McKee. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites. *Carbon*, 25(4) :551–557, 1987.
- [131] M.-C. Menet. Principes de la spectrométrie de masse. *Revue Francophone des Laboratoires*, 2011(437) :41–53, 2011.
- [132] C. Mims. Catalytic gasification of carbon : fundamentals and mechanism. In J. Lahaye and P. Ehrburger, editors, *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, pages 383–407. Kluwer edition, 1991.
- [133] C. Mochizuki and Y. Kimura. The effects of oxidation upon strength degradation of C/C composites. *Transactions on Engineering Sciences*, 13 :599–606, 1996.
- [134] P. Morgan. *Carbon fibers and their composites*. Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 1st edition, 2005.

- [135] P. Musiol, P. Szatkowski, M. Gubernat, A. Weselucha-Birczynska, and S. Blazewicz. Comparative study of the structure and microstructure of PAN-based nano- and micro-carbon fibers. *Ceramics International*, 42(10) :11603–11610, 2016.
- [136] M. Nakamizo, R. Kammereck, and P. L. Walker. Laser raman studies on carbons. *Carbon*, 12(3) :259–267, 1974.
- [137] K. Naresh, K. A. Khan, R. Umer, and W. J. Cantwell. The use of X-ray computed tomography for design and process modeling of aerospace composites : A review. *Materials and Design*, 190 :108553, 2020.
- [138] R. Naslain. *Introduction aux matériaux composites. 2. Matrices métalliques et céramiques*. CNRS edition, 1985.
- [139] R. Naslain, F. Langlais, and R. Fedou. The CVI-processing of ceramic matrix composites. *Journal de Physique Colloques*, 50(C5) :C5–191–C5–207, 1989.
- [140] J. Neumeister, S. Jansson, and F. Leckie. The effect of fiber architecture on the mechanical properties of carbon/carbon fiber composites. *Acta Materialia*, 44(2) :573–585, 1996.
- [141] T.-D. Ngo. Introduction to Composite Materials. In T.-D. Ngo, editor, *Composite and Nanocomposite Materials*. Knowledge to industrial applications edition, 2020.
- [142] Y. Nikishkov, G. Seon, and A. Makeev. Structural analysis of composites with porosity defects based on X-ray computed tomography. *Journal of Composite Materials*, 48(17) :2131–2144, 2014.
- [143] NIST. NIST Chemistry WebBook.
- [144] S.-M. Oh and J.-Y. Lee. Structures of Pyrolytic in Carbon/Carbon Carbon Matrices. *Carbon*, 26(6) :763–768, 1988.
- [145] N. P. Padture. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 15(8) :804–809, 2016.
- [146] R. Pailler, J. Lamon, A. Guette, C. Sauder, and I. Martin-Litas. Les fibres ceramiques non oxydes. Relations entre nanostructure ou composition et proprietes. *Annales de Chimie : Science des Matériaux*, 30(6) :565–578, 2005.
- [147] F. Panerai, T. Cochell, A. Martin, and J. D. White. Experimental measurements of the high-temperature oxidation of carbon fibers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 136 :972–986, jun 2019.
- [148] F. Panerai, J. Ferguson, J. Lachaud, A. Martin, M. Gasch, and N. Mansour. Micro-tomography based analysis of thermal conductivity, diffusivity and oxidation behavior of rigid and flexible fibrous insulators. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 108 :801–811, 2017.
- [149] F. Panerai, A. Martin, N. N. Mansour, S. A. Sepka, and J. Lachaud. Flow-tube oxidation experiments on the carbon preform of a phenolic-impregnated carbon ablator. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 28(2) :181–190, 2014.
- [150] P. Perreault, E. Robert, and G. S. Patience. Experimental Methods in Chemical Engineering : Mass Spectrometry—MS. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(5) :1036–1042, 2019.
- [151] E. Picheau, F. Hof, A. Derré, B. Daffos, and A. Pénicaud. Thermal Oxidation of Carbonaceous Nanomaterials Revisited : Evidence of Mechanism Changes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 58(45) :16013–16017, 2019.
- [152] A. Polini and F. Yang. Chapter 5 - Physicochemical characterization of nanofiber composites. In M. Ramalingam and S. Ramakrishna, editors, *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*, pages 97–115. 2017.
- [153] C. Pradere. *Caractérisation thermique et thermomécanique des fibres de carbone et céramique à très hautes températures*. PhD thesis, Univeristé de Nantes, 2004.
- [154] F. Qin, L. Na Peng, G. Qiang He, J. Li, and Y. Yan. Oxidation kinetics and mechanisms of carbon/carbon composites and their components in water vapour at high temperatures. *Corrosion Science*, 90 :340–346, 2015.
- [155] L. R. Radovic and B. Bockrath. On the chemical nature of graphene edges : Origin of stability and potential for magnetism in carbon materials. *Journal of the American Chemical Society*, 127(16) :5917–5927, 2005.
- [156] P. Rajagopalan, A. Sari, N. Jalaiah, and R. Karunakaran. Chapter 13 - Applications of Thermal Analysis to the Study of Phase-Change Materials. In S. Vyazovkin, N. Koga, and C. Schick, editors, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, pages 519–572. 2018.

- [157] A. Raju and M. Shanmugaraja. Recent researches in fiber reinforced composite materials : A review. *Materials Today : Proceedings*, 46 :9291–9296, 2019.
- [158] M. Rallini, M. Natali, and L. Torre. Chapter 14 - An Introduction to Ablative Materials and High-Temperature Testing Protocols. In Q.-L. Yan, G.-Q. He, P.-J. Liu, and M. Gozin, editors, *Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems*, Micro and Nano Technologies, pages 529–549. Elsevier, 2019.
- [159] M. V. Rao, P. Mahajan, and R. K. Mittal. Effect of architecture on mechanical properties of carbon/carbon composites. *Composite Structures*, 83(2) :131–142, 2008.
- [160] N. Reuge. *Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2002.
- [161] M. Rossberg. Experimentelle Ergebnisse über die Primärreaktionen bei der Kohlenstoffverbrennung. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 60(9-10) :952–956, 1956.
- [162] J. Rouquerol, G. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A. V. Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, and K. Unger. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 84(1) :107–136, 2012.
- [163] J. N. Rouzaud, A. Oberlin, and C. Beny-Bassez. Carbon films : Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy). *Thin Solid Films*, 105(1) :75–96, 1983.
- [164] T. J. Rude, L. H. Strait, and L. A. Ruhala. Measurement of fiber density by helium pycnometry. *Journal of Composite Materials*, 34(22) :1948–1958, 2000.
- [165] N. Saadatkhah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. S. Patience, and J. Chaouki. Experimental methods in chemical engineering : Thermogravimetric analysis—TGA. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1) :34–43, 2020.
- [166] C. Sauder. *Relation microstructure / propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2001.
- [167] G. Savage. *Carbon-Carbon Composites*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1993.
- [168] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, and A. Cardona. Fiji : An open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods*, 9 :676–82, 06 2012.
- [169] M. Shelef and P. Walker. Transient phenomena in the gasification of graphite by high-purity carbon dioxide. *Carbon*, 5(2) :93–105, 1967.
- [170] V. Z. Shemet, A. P. Pomytkin, and V. S. Neshpor. High-temperature oxidation behaviour of carbon materials in air. 31(I), 1993.
- [171] Y.-A. Shi, B.-L. Zha, Z.-S. Sun, Q. Shen, W.-B. Miao, and Y. Gao. Air plasma ablation/erosion test for 4D C/C composites used in the throat of solid rocket motor. *Ceramics International*, 48(11) :15582–15593, 2022.
- [172] I. W. Smith. The intrinsic reactivity of carbons to oxygen. *Fuel*, 1978.
- [173] X. Song, K. Guan, C. Peng, Q. Zeng, Y. Sheng Liu, J. Wang, J. Liu, and J. Li. A Dual-scale Model for Estimating the Ablation Rate of C/C Composite Nozzle. *Applied Composite Materials*, 29(4) :1653–1673, 2022.
- [174] G. P. Sutton and O. Biblarz. *Rocket Propulsion Elements*. 7th edition, 2001.
- [175] S. Tang, J. Deng, S. Wang, W. Liu, and K. Yang. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Materials Science and Engineering A*, 465(1-2) :1–7, 2007.
- [176] J. Thébault and Pierre Olry. Les composites carbone / carbone. *L'actualité Chimique*, pages 47–51, 2006.
- [177] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10) :1051–1069, 2015.
- [178] P. A. Thrower and D. R. Marx. The Oxidation of Graphite under Compressive Stress. In *13th Biennial Conference on Carbon*, pages 41–42, 1977.

- [179] M. M. Tomadakis and S. V. Sotirchos. Effective Knudsen diffusivities in structures of randomly overlapping fibers. *AIChE Journal*, 37(1) :74–86, 1991.
- [180] Tuinstra F. and Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53(3) :1126–1130, 1970.
- [181] J.-M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, and G. Chollon. Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques. *Carbon*, 44(9) :1833–1844, 2006.
- [182] G. Vignoles. 8 - Chemical Vapor Deposition/Infiltration Processes for Ceramic Composites. In P. Boisse, editor, *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*, pages 147–176. Woodhead Publishing, 2015.
- [183] G. L. Vignoles. Reactive processes in high temperature porous materials. In *Porous media interaction with high temperature and high speed flows*, number STO-AVT-261 in von Karman Institute NATO Lecture Series.
- [184] G. L. Vignoles. Modelling Binary, Knudsen and Transition Regime Diffusion Inside Complex Porous Media. *Le Journal de Physique IV*, 05(C5) :C5–159–C5–166, 1995.
- [185] G. L. Vignoles, Y. Aspa, and M. Quintard. Modelling of carbon-carbon composite ablation in rocket nozzles. *Composites Science and Technology*, 70(9) :1303–1311, 2010.
- [186] G. L. Vignoles, J. Lachaud, and Y. Aspa. Environmental Effects : Ablation of C/C Materials-Surface Dynamics and Effective Reactivity. In *Ceramic Matrix Composites*, chapter 12, pages 353–388. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014.
- [187] G. L. Vignoles, L. Maillé, G. Talu , Q. Badey, A. Guette, R. Pailler, and Y. Le Petitcorps. Chemical Supercritical Fluid Infiltration of Pyrocarbon with Thermal Gradients : Deposition Kinetics and Multiphysics Modeling. *Journal of Composites Science*, 6(1), 2022.
- [188] G. L. Vignoles, A. Turchi, D. Bianchi, P. Blaineau, X. Lamboley, D. Le Quang Huy, C. Levet, O. Caty, and O. Chazot. Ablative and catalytic behavior of carbon-based porous thermal protection materials in nitrogen plasmas. *Carbon*, 134 :376–390, 2018.
- [189] G. L. Vignoles, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, S. Jouannigot, and G. Chollon. Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones et appareillage et multiperformances Par : Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multi chelles et multiperformances. *Techniques de l'ingénieur*, 33(0), 2015.
- [190] P. L. Walker, F. Rusinko, and L. G. Austin. Gas reactions of carbon. *Advances in Catalysis*, Volume 11 :133–221, 1959.
- [191] L. Wang, W. Tian, L. Chen, and Y. Guo. Investigation of Carbon–Carbon Nozzle Throat Erosion in a Solid Rocket Motor Under Acceleration Conditions. *International Journal of Aeronautical and Space Sciences*, 2020.
- [192] X. Wang, P. Jiang, Y. Tang, W. Zhang, and S. Shi. Microstructure-Based Thermochemical Ablation Model of Carbon/Carbon-Fiber Composites. *Materials*, 15(16) :5695, 2022.
- [193] E. W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Physical Review*, 17(3) :206–209, 1921.
- [194] P. A. Webb. An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data Paul A . Webb Norcross , Georgia. Technical Report January, 2001.
- [195] E. Wirth, F. Guitteny, and C. Mathonat. Thermogravim trie. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse*, TIP630WEB(P 1260 v3), 2014.
- [196] S. Xiao, W. Cao, B. Wang, L. Xu, and B. Chen. Mechanism and kinetics of oxidation during the thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(4) :3198–3203, 2013.
- [197] H. Xu, L. Zhang, and L. Cheng. The yarn size dependence of tensile and in-plane shear properties of three-dimensional needled textile reinforced ceramic matrix composites. *Materials and Design*, 67 :428–435, 2015.
- [198] T. Yuanjian, W. Xiaoqian, S. Hua, and X. Lianghua. Oxidation kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties. *Corrosion Science*, 53(8) :2484–2488, 2011.
- [199] M. Zancanaro. Validit  des essais d'oxydation : approche expérimentale et numérique. Technical report, LCTS, 2005.

- [200] M. Zancanaro, N. Bertrand, and F. Rebillat. Definition of Optimized Conditions to Extract Accurate Kinetic Laws from TGA Experiments : Modeling and Validation. *Oxidation of Metals*, 87(3-4) :393–402, 2017.
- [201] D. Zhang, K. Li, Y. Jia, L. Guo, H. Li, and J. Lu. X-ray diffraction and Raman spectroscopy characterization of isotropic pyrocarbon obtained by hot wall chemical vapor deposition. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 28(2) :358–361, 2013.
- [202] L. R. Zhao and B. Z. Jang. The oxidation behaviour of low-temperature heat-treated carbon fibres. *Journal of Materials Science*, 32(11) :2811–2819, 1997.
- [203] G. A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, and O. Paris. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*, 44(15) :3239–3246, 2006.
- [204] C. Zweben. Chapter 10 - Composite Materials. In M. Kutz, editor, *Mechanical Engineers' Handbook*, pages 1–37. Fourth edition, 2015.

RÉSUMÉ

Caractérisation et modélisation du comportement à l'oxydation de composites C/C de col de tuyère de densité variable

L'environnement concurrentiel du secteur de l'aérospatial dans lequel évolue l'entreprise ArianeGroup SAS l'amène à constamment améliorer ses générations de matériaux et à perfectionner la maîtrise de leur comportement dans des environnements spécifiques. Les composites Carbone/Carbone (C/C), aujourd'hui largement utilisés comme pièces de col de tuyère de moteur à propergol solide, présentent des dépôts de matrice PyC graduels dans l'épaisseur du col : caractéristiques morphologiques singulières dues aux procédés de fabrication et d'usinage. Il existe ainsi au sein de ces matériaux des zones moins denses - donc poreuses - dans lesquelles les flux de masse et de chaleur responsables du recul de paroi peuvent être notablement différents de ceux habituellement rencontrés et connus dans les zones denses en surface de la pièce. Le présent projet cherche à apporter une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant au sein de ces matériaux poreux. D'une part, les évolutions des cinétiques, des morphologies et des topologies ont pu être appréhendées en fonction de la porosité à travers des essais d'oxydation sur des C/C présentant des taux de matrice variables, et par des méthodes de caractérisation variées et complémentaires. D'autre part, le comportement à l'oxydation en présence de gradients de matrice a pu être décrit via des modélisations multi-échelles du matériau adaptées et validées en s'appuyant sur les résultats expérimentaux. L'objectif à long terme est de pouvoir disposer d'un outil d'aide au dimensionnement des pièces en C/C à partir de leurs caractéristiques architecturales et cinétiques.

Mots-clés : Oxydation, Composites C/C, Transferts de masse et de chaleur, Ablation

ABSTRACT

Characterization and modeling of the oxidation behavior of C/C composites used as thermal protections of solid rocket motor nozzle throat featuring variable densities

ArianeGroup SAS evolves in the very competitive aerospace field which encourages it to constantly improve its generations of materials and to improve the control of their behavior in specific environments. Carbon/Carbon (C/C) composites, which are now widely used as nozzle throat parts for solid propellant motor, have unique morphological characteristics due to their manufacturing process, including gradual PyC matrix deposits in the thickness of the throat. Thus these materials display lesser dense zones – therefore more porous - in which the mass and heat flux responsible for the surface recession can be significantly different from those usually encountered and known in denser areas close to the surface. This project aims to provide a better understanding of the physico-chemical phenomena occurring within these porous materials. On the one hand, the evolutions of the kinetics, morphologies and topologies have been assessed as a function of porosity throughout oxidation experiments on C/C featuring variable matrix rates, with the help of various and complementary characterization techniques. On the other hand, the oxidation behavior of the material with matrix gradients has been described by means of multi-scale adapted and validated modeling strategies, based on experimental results. The long-term goal is to be able to have a tool to help designing C/C pieces based on their architectural and kinetic characteristics.

Keywords: Oxidation, C/C composites, Heat and mass transfers, Ablation
