

# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

## ÉCOLE DOCTORALE

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

## FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (UMR CNRS – 6638)

N° 77-2011

## THÈSE

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et Traitements de surface

Présentée et soutenue par

**QUENTIN LONNÉ**

le 12 décembre 2011

## RÉACTIVITÉ ET DENSIFICATION SOUS IRRADIATION LASER

DE COMPOSITES  $ZrB_2 - SiC$

## APPLICATION AUX PILES A COMBUSTIBLE

Thèse dirigée par Pierre LEFORT et co-encadrée par Nicolas GLANDUT

### JURY :

Président	J.-C. LABBE	PR émérite, Université de Limoges
Rapporteurs	F. ANSART	PR, Université Paul Sabatier, Toulouse
	Y. WOUTERS	PR, INP Grenoble
Examineurs	P. LEFORT	PR, Université de Limoges
	N. GLANDUT	MCF, Université de Limoges
	M. VIRICELLE	MR, ENSM Saint-Etienne
Invité	T. NAPPORN	CR CNRS, LACCO, Université de Poitiers



L'homme est né libre, et partout il est dans les fers. Tel se croit le maître des autres, qui ne laisse pas d'être plus esclave qu'eux. Comment ce changement s'est-il fait? Je l'ignore. Qu'est-ce qui peut le rendre légitime? Je crois pouvoir résoudre cette question. Si je ne considérais que la force et l'effet qui en dérive, je dirais: «Tant qu'un peuple est contraint d'obéir et qu'il obéit, il fait bien; sitôt qu'il peut secouer le joug, et qu'il le secoue, il fait encore mieux: car, recouvrant sa liberté par le même droit qui la lui a ravie, ou il est fondé à la reprendre, ou on ne l'était point à la lui ôter».

Jean-Jacques Rousseau, *Du Contrat Social*, 1762.



# Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Bibliographie .....	3
1.1 Les piles à combustible .....	3
1.1.1 Quelques généralités .....	3
1.1.2 SOFC conductrices d'anions $O^{2-}$ .....	4
1.1.2.1 Principe de fonctionnement.....	4
1.1.2.2 SOFC fonctionnant avec de la zircone yttrée.....	5
1.1.3 PEMFC conductrices de protons $H^+$ .....	6
1.1.3.1 Principe de fonctionnement.....	6
1.1.3.2 PEMFC fonctionnant avec du Nafion .....	7
1.1.3.3 Systèmes récents avec électrolytes vitreux à base de $SiO_2$ .....	7
1.2 Les composites céramiques diborure de zirconium – carbure de silicium ( $ZrB_2 - SiC$ ) .	9
1.2.1 Le diborure de zirconium $ZrB_2$ .....	9
1.2.1.1 Généralités.....	9
1.2.1.2 Oxydation dans le dioxygène .....	11
1.2.2 Le carbure de silicium $SiC$ .....	11
1.2.2.1 Généralités.....	11
1.2.2.2 Oxydation dans le dioxygène .....	13
1.2.3 Les composites $ZrB_2 - SiC$ .....	14
1.2.3.1 Généralités.....	14
1.2.3.2 Oxydation dans le dioxygène .....	15
1.2.4 Choix de la composition.....	19
1.3 Traitements laser des céramiques.....	20
Chapitre 2 : Techniques expérimentales, appareillages et matières premières .....	23
2.1 Techniques de caractérisation .....	23
2.1.1 Granulométrie laser .....	23
2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX) .....	23
2.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	23
2.1.4 Analyse chimique .....	24
2.1.5 Mesures électrochimiques .....	24
2.2 Matériaux de départ.....	26
2.2.1 Poudres $ZrB_2$ et $SiC$ .....	26
2.2.2 Préparation des mélanges de poudres pour les composites $ZrB_2 - SiC$ .....	29
2.3 Frittage des composites $ZrB_2 - SiC$ .....	31
2.3.1 Frittage naturel .....	31
2.3.1.1 Protocoles expérimentaux .....	31
2.3.1.2 Les pré-frittés à 60 % de la densité théorique .....	32
2.3.1.3 Les pré-frittés à 75 % de la densité théorique .....	34
2.3.2 Frittage sous charge.....	37
2.3.2.1 Protocole expérimental.....	37
2.3.2.2 Les frittés à environ 100 % de la densité théorique .....	37
2.3.3 Four d'oxydation sous air .....	40
2.4 Le laser .....	41
2.4.1 Principe de fonctionnement.....	41
2.4.2 Dispositif laser.....	42
2.4.3 Protocoles expérimentaux .....	44

Chapitre 3 : Diagrammes de volatilité des systèmes $ZrB_2 - O_2$ et $SiC - O_2$ .....	47
3.1 Diagrammes de volatilité de $SiC$ .....	47
3.2 Diagrammes de volatilité de $ZrB_2$ .....	52
3.3 Prédiction des phases formées pendant l'oxydation des composites $ZrB_2 - SiC$ .....	57
Chapitre 4 : Traitements laser sous argon des composites $ZrB_2 - SiC$ poreux.....	59
4.1 Influence de la vitesse et du nombre de cycles du traitement laser.....	59
4.2 Etude de la densification de surface.....	65
4.2.1 Aspect expérimental.....	65
4.2.1.1 Etude de surface.....	65
4.2.1.2 Etude en coupe.....	72
4.2.2 Discussion.....	76
4.2.2.1 Mécanisme de frittage.....	77
4.2.2.2 Réactions de surface.....	78
4.3 Conclusions.....	80
Chapitre 5 Oxydation des composites $ZrB_2 - SiC$ .....	83
5.1 Oxydation en four sous air.....	83
5.1.1 Etude de surface.....	83
5.1.2 Etude en coupe.....	85
5.1.3 Conclusions pour les oxydations en four.....	88
5.2 Oxydations laser sous air.....	88
5.2.1 Réglage du laser.....	89
5.2.2 Résultats.....	91
5.2.2.1 Etude de surface.....	91
5.2.2.2 Etude en coupe.....	95
5.2.3 Discussion et conclusions sur les oxydations laser sous air.....	98
5.3 Oxydations laser dans un mélange air/argon.....	99
5.3.1 Conditions expérimentales.....	99
5.3.2 Résultats.....	100
5.3.2.1 Etude de surface.....	100
5.3.2.2 Etude en coupe.....	104
5.3.3 Discussion et conclusions sur les oxydations laser dans un mélange air/argon....	108
5.4 Comparaison en four, sous laser dans l'air, et sous laser dans un mélange air/argon ..	109
Chapitre 6 : Etude électrochimique.....	111
6.1 Introduction.....	111
6.2 Mesures d'impédance.....	112
6.3 Mesures voltammétriques.....	117
6.3.1 Electrode nue.....	118
6.3.2 Electrode oxydée en surface.....	119
6.4 Evaluation de la conductivité protonique.....	122
6.5 Conclusions.....	122
Conclusion générale.....	125
Annexe : Equations permettant la construction des diagrammes de volatilité $ZrB_2 - O_2$ et $SiC - O_2$ .....	129
Références bibliographiques.....	131

# **Introduction générale**



## Introduction générale

La plupart des piles à combustible fonctionnent au plan réactionnel avec du dihydrogène ( $H_2$ ) comme combustible et du dioxygène ( $O_2$ ) comme comburant pour former de l'eau, et en même temps, fournir de l'énergie électrique et calorifique [1-3]. Elles pourraient donc, *a priori*, constituer une solution dans le domaine de l'énergie pour lutter contre l'effet de serre. Cependant, le dihydrogène n'est pas présent comme molécule dans la nature et sa production par électrolyse de l'eau ou par reformage d'hydrocarbures consomment de l'énergie et dégagent des gaz à effet de serre. Et il faut encore ajouter à cela la consommation d'énergie et la pollution générées par le conditionnement et le transport du dihydrogène [1-3]. Néanmoins, du point de vue du bilan énergétique global, le rendement énergétique actuel des piles à combustible reste très prometteur et elles trouvent déjà des applications dans les domaines de l'aérospatiale et des transports [1-3].

Un des principaux inconvénients dans le domaine des piles à combustible reste l'assemblage des différentes parties constitutives de la pile. En effet, les électrodes et l'électrolyte sont souvent conçus et testés indépendamment les uns des autres ce qui donne ensuite lieu à des problèmes d'assemblage, puis de délaminage des couches et/ou de chute ohmique aux interfaces [4-6].

**Afin de nous affranchir de cet inconvénient, nous proposons dans ce travail de thèse, de synthétiser l'électrolyte directement sur et à partir de l'électrode, grâce à un procédé laser.**

Tout d'abord, une électrode doit être poreuse, donc perméable aux gaz et conductrice électronique alors qu'un électrolyte doit être dense et conducteur ionique.

Or, il a déjà été démontré par Bacciochini *et al.* qu'il est possible de densifier la surface d'une céramique en carbure de zirconium (ZrC) poreuse grâce à un traitement laser sous argon [7]. En effet, des films denses de ZrC pur de 25 à 50  $\mu m$  d'épaisseur ont facilement et rapidement pu être obtenus sur et à partir d'une céramique ZrC poreuse à 30 %. Ce résultat est surprenant compte tenu de la très haute température de fusion (3040 °C) de ce carbure. De plus, aucune impureté et en particulier aucune trace d'oxyde n'ont été trouvées dans les couches denses développées par laser.

Ici, le but est donc de partir d'une céramique poreuse et non oxyde (conductrice électronique) qui est l'électrode. Il faut ensuite synthétiser une couche de type oxyde, dense et conductrice ionique, sur et à partir de l'électrode grâce à un traitement laser de surface. Cette couche dense peut constituer l'électrolyte, ce qui permet d'aboutir à une demi-pile à combustible (électrode + électrolyte). Pour ce faire, un traitement laser analogue à celui utilisé par Bacciochini *et al.* a été envisagé, mais sous atmosphère oxydante, dans l'air par exemple. Cette méthode présente également l'avantage d'être plus rapide et plus simple à mettre en œuvre que les synthèses par voies sol-gel [8-11] ou PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [12, 13].

Le matériau choisi pour cette étude est un composite diborure de zirconium – carbure de silicium ( $ZrB_2 - SiC$ ). Ce matériau est habituellement utilisé dans le domaine de l'aérospatiale, pour la conception par exemple du nez ou des bords d'attaque des ailes d'engins aérospatiaux hypersoniques et de véhicules réutilisables traversant l'atmosphère terrestre [14-19]. Cependant, il présente également des propriétés intéressantes applicables au domaine des piles à combustible. En effet,  $ZrB_2$  possède une bonne conductivité électronique, ce qui est souhaitable pour une électrode. De plus, l'oxydation des composites  $ZrB_2 - SiC$  mène à la formation d'un verre dense borosilicaté riche en silice à la surface de la céramique [20-22]. Cette couche de verre peut être étudiée électrochimiquement pour savoir si elle peut constituer un électrolyte vitreux conducteur protonique à base de  $SiO_2$ .

# **Chapitre 1 : Bibliographie**



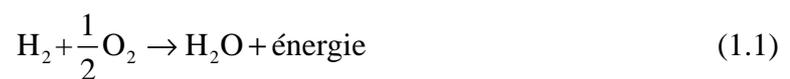
# Chapitre 1 : Bibliographie

## 1.1 Les piles à combustible

### 1.1.1 Quelques généralités

Une pile à combustible (PAC) réalise la conversion d'énergie chimique en énergie électrique, avec des émissions polluantes généralement faibles, voire nulles là où a lieu la conversion, et des perspectives de rendement élevé. Contrairement aux piles classiques ou aux batteries, les réactifs et les produits ne sont pas stockés dans la pile mais apportés et évacués en continu [1, 3, 4, 23, 24].

Une cellule de PAC est composée de deux électrodes séparées par une membrane électrolytique. Les électrodes doivent être poreuses pour que le comburant et le combustible, puissent diffuser à l'intérieur. De plus, elles doivent être conductrices électroniques pour pouvoir assurer la collecte et la circulation des électrons *via* le circuit extérieur. La membrane électrolytique assure le transport des ions impliqués dans les réactions entre les électrodes. Elle doit également être électriquement isolante et étanche pour empêcher un contact direct entre le comburant et le combustible [1, 3, 4, 23, 24]. Les réactions d'oxydoréduction qui se produisent au sein de la pile, conduisent à la formation d'énergie électrique, d'eau et de chaleur selon le bilan réactionnel :



Dans la suite de ce paragraphe, le but n'est pas de décrire les différentes PAC de manière exhaustive. Seules les piles de type SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) conductrices d'anions  $\text{O}^{2-}$  et PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) conductrices de protons  $\text{H}^+$  sont décrites. En effet, c'est la fabrication de ces types de piles qui est envisagée dans cette étude, et tout particulièrement celle de type PEMFC. La description du fonctionnement des SOFC s'appuie sur celles possédant un électrolyte en zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) car c'est le type de SOFC le plus répandu actuellement. Pour les PEMFC, la description s'appuie tout d'abord sur les piles possédant une membrane électrolytique à base de Nafion (polytétrafluoroéthylène

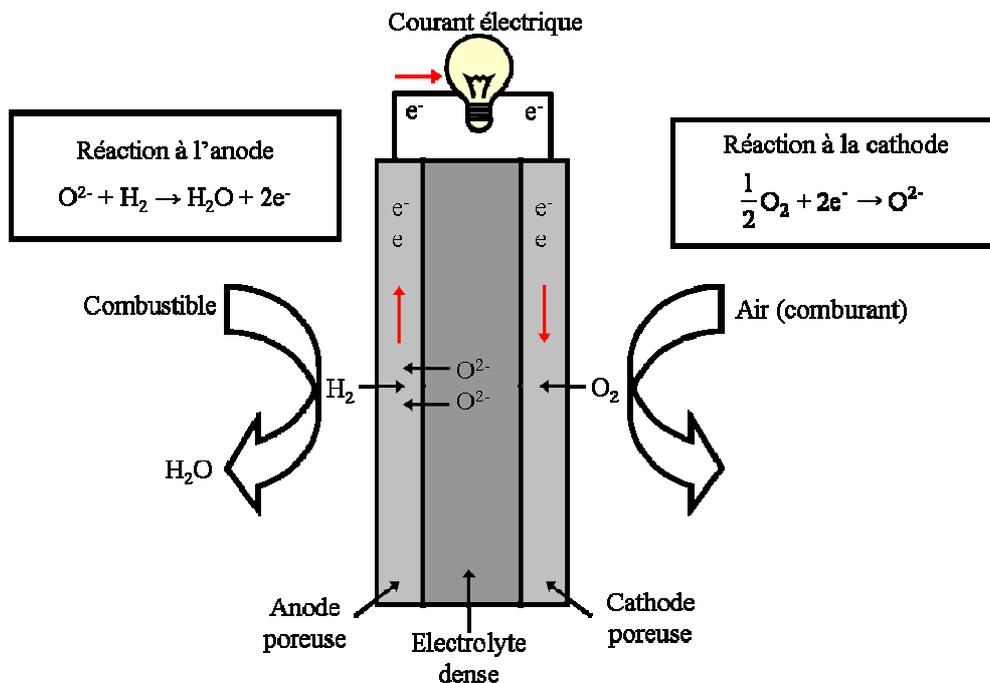
sulfoné). Puis, un intérêt particulier est porté aux PEMFC possédant un électrolyte vitreux à base de silice ( $\text{SiO}_2$ ) car c'est le principal axe de recherche de ces travaux de thèse.

## 1.1.2 SOFC conductrices d'anions $\text{O}^{2-}$

### 1.1.2.1 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte oxyde solide, ou SOFC pour *Solid Oxide Fuel Cell*, peut être décrite comme un système multicouche de céramiques fonctionnelles. Elle utilise un combustible, source de dihydrogène  $\text{H}_2$ , et un comburant, source de dioxygène  $\text{O}_2$ . Sa température de fonctionnement est généralement comprise entre 700 et 1000 °C environ [1-4, 23-27].

Le schéma du principe du fonctionnement d'une SOFC utilisant directement les gaz  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  comme combustible et comburant est donné à la Fig. 1. Le dioxygène de l'air est réduit à la cathode qui est séparée de l'anode par l'électrolyte solide. Ce dernier transporte les ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  formés jusqu'à l'anode. Là, l'oxydation du dihydrogène libère des protons  $\text{H}^+$  qui réagissent avec  $\text{O}^{2-}$ , ce qui donne de l'eau et libère des électrons  $e^-$ , qui sont ensuite récupérés dans un circuit extérieur [1, 2, 4, 5, 23-25].



**Fig. 1** : Principe de fonctionnement d'une SOFC conductrice d'ions oxydes  $\text{O}^{2-}$ .

### 1.1.2.2 SOFC fonctionnant avec de la zircone yttrée

L'électrolyte le plus utilisé dans le cas des SOFC conductrices anioniques est la zircone yttrée, ou YSZ pour *Yttria Stabilized Zirconia* [1-5, 23-26, 28], avec une conductivité des ions oxydes de  $0,1 \text{ S cm}^{-1}$  environ dans l'intervalle de température 800-1000 °C [23, 26].

Le fonctionnement à haute température présente plusieurs avantages. Tout d'abord, les vitesses des réactions d'oxydoréduction sont augmentées et cela permet d'éviter l'utilisation de catalyseurs onéreux tels que les métaux nobles. De plus, cela favorise le transport des ions  $\text{O}^{2-}$  dans l'électrolyte solide. Enfin, ces températures permettent le reformage interne du combustible à l'anode, ce qui est un avantage non négligeable car le dihydrogène est difficile à produire et à stocker. En effet, la vapeur d'eau formée peut réagir avec un gaz tel que le méthane par exemple [1, 24, 25] et conduire à la production d'hydrogène, selon la réaction (1.2) :



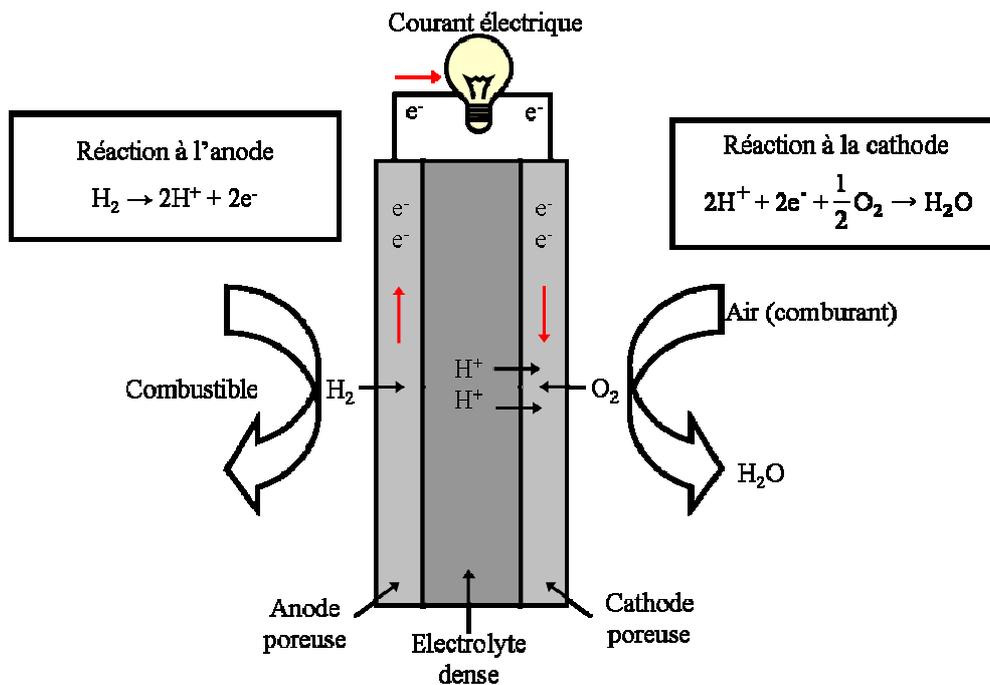
La SOFC n'est plus alors alimentée directement en dihydrogène, et divers combustibles tels que le gaz naturel, les gaz issus de la biomasse ou le bioéthanol peuvent être utilisés [1, 24, 25].

Cependant, le fonctionnement à haute température présente aussi de gros inconvénients. En effet, les hautes températures diminuent la stabilité chimique des matériaux constituant la SOFC, compliquent le stockage des gaz et induisent des phénomènes de corrosion au niveau des parties métalliques (collecteurs de courant). De plus, les cyclages en température entraînent des problèmes de contraintes mécaniques, liées par exemple aux différences de coefficients de dilatation thermique entre les divers matériaux constitutifs de la pile. Ces problèmes ont pour effet de limiter la durée de vie de la pile [1, 2, 4, 23, 25, 26].

### 1.1.3 PEMFC conductrices de protons H<sup>+</sup>

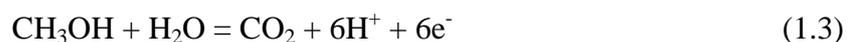
#### 1.1.3.1 Principe de fonctionnement

Considérons une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ou PEMFC pour *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, fonctionnant avec H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> gazeux. Le dihydrogène est dissocié en protons H<sup>+</sup> et en électrons e<sup>-</sup> à l'anode. Les électrons circulent dans les collecteurs extérieurs jusqu'à la cathode et représentent le courant direct de la pile qui peut être utilisé comme énergie quand elle est connectée. Pendant ce temps, les protons H<sup>+</sup> traversent l'électrolyte jusqu'à la cathode où ils réagissent avec les électrons et l'oxygène pour former de l'eau [1-3, 9, 29]. Le principe de fonctionnement de ce type de PAC est schématisé sur la Fig. 2.



**Fig. 2** : Principe de fonctionnement d'une PEMFC conductrice protonique.

Notons ici qu'il existe aussi des PEMFC utilisant du méthanol comme combustible, les DMFC pour *Direct Methanol Fuel Cells*, ainsi que des PEMFC utilisant du dihydrogène provenant du reformage d'hydrocarbures. Concernant les DMFC, la réaction qui se produit est la suivante [29] :



### 1.1.3.2 PEMFC fonctionnant avec du Nafion

Les PEMFC fonctionnant avec une membrane électrolytique en Nafion ont fait l'objet de nombreuses recherches [1-3, 29-31]. Cette membrane a généralement une épaisseur de l'ordre de 25 à 200  $\mu\text{m}$  [3]. Elle est constituée d'un polymère à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) comportant des groupements ioniques sulfonates  $\text{SO}_3^-$  qui permettent le transfert des protons  $\text{H}^+$  de l'anode vers la cathode [1-3, 29]. Son comportement est fortement lié à sa température de fonctionnement, de l'ordre de 60 à 90  $^\circ\text{C}$  [2, 3], et à sa teneur en eau.

En effet, le transfert protonique est directement corrélé à la teneur en eau de la membrane : une bonne humidification des gaz est donc nécessaire si l'on cherche à l'améliorer. La température est également un paramètre fondamental de l'efficacité et de la durée de vie de la membrane. Si elle est trop élevée, elle peut assécher la membrane, induire des contraintes thermiques sources de déchirures mécaniques, et par conséquent, limiter la durée de vie de la PAC. De plus, la chute du taux d'hydratation de la membrane abaisse sa conduction protonique. A l'inverse, si la température est trop faible, elle peut donner lieu à des phénomènes locaux de noyage de la pile, néfastes à son fonctionnement [1, 2, 9, 30, 31]. La conductivité maximum est de l'ordre de  $0,1 \text{ S cm}^{-1}$  pour une membrane de Nafion quasiment hydratée à 100 % à sa température de fonctionnement [2].

Les températures des fluides et du système, la teneur en eau, ainsi que la pression des gaz sont donc des paramètres fondamentaux non seulement pour l'efficacité globale de la pile mais également pour sa durée de vie [1, 2, 9, 30, 31].

### 1.1.3.3 Systèmes récents avec électrolytes vitreux à base de $\text{SiO}_2$

Des électrolytes vitreux conducteurs protoniques à base de silice ( $\text{SiO}_2$ ) ont été développés ces dernières années par des auteurs tels que Nogami *et al.* [8-11, 32-35], Kohl *et al.* [12, 13] et d'autres encore [31, 36, 37]. Ils ont montré des propriétés de conduction protonique prometteuses, allant jusqu'à environ  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  à 50  $^\circ\text{C}$  [9].

Il a été démontré que les protons  $\text{H}^+$  sont très mobiles dans ce type d'électrolytes car ils possèdent beaucoup de sites disponibles pour former des liaisons hydrogène. Les ions  $\text{H}^+$  peuvent alors être considérés comme des porteurs de charges électriques liés à des atomes

d'oxygène pour former des groupes hydroxyles OH attachés à des cations formateurs de réseau tels que  $\text{Si}^{4+}$  (ou  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  dans les verres contenant  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et/ou  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) [8-10, 13, 32-36]. Ils se déplacent alors grâce à un mécanisme de sauts (*hopping mechanism*) d'un groupe OH à l'autre, comparable au mécanisme de Grotthuss dans l'eau (sauts des protons d'une molécule d'eau à l'autre) [8, 33-35, 38, 39]. Ce type de déplacement des protons peut donc être accéléré par la présence d'eau à l'intérieur du verre (électrolyte hydraté) qui permet aux protons de sauter plus rapidement entre les groupes hydroxyles via les molécules d'eau [8-10, 13, 32-36]. Par ailleurs, la présence de nano-porosité [8-10, 13, 32-36] ou d'oxydes de métaux de transition tels que  $\text{ZrO}_2$  [31, 34] ou  $\text{TiO}_2$  [31], favorise la rétention d'eau dans les membranes électrolytiques et donc leur conductivité protonique.

La voie sol-gel est communément utilisée pour synthétiser des électrolytes vitreux à base de  $\text{SiO}_2$  [8-11, 31-36] car elle permet de conserver une grande quantité d'eau moléculaire dans le verre obtenu [8, 32-36] ainsi qu'une forte concentration en protons [8, 10, 32, 36]. Cette méthode semble donc appropriée pour optimiser les propriétés de conduction protonique des électrolytes vitreux. Cependant, elle présente des inconvénients non négligeables tels qu'une grande complexité de mise en œuvre et de très longs temps de synthèse (jusqu'à plusieurs jours) [8-11].

La méthode PECVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*, en français dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) est également utilisée pour obtenir des membranes échangeuses de protons à base de silice [12, 13]. Comparée à la voie sol-gel, la PECVD a l'avantage de fournir des électrolytes conducteurs protoniques ayant de meilleures propriétés mécaniques et une plus grande stabilité chimique. En effet, la PECVD offre de très grandes possibilités de contrôle des paramètres de synthèse et par conséquent permet d'optimiser la structure et les propriétés du verre obtenu [12, 13]. En revanche, les conductivités protoniques rapportées jusqu'à maintenant dans la littérature sont inférieures à celles des électrolytes obtenus par la voie sol-gel.

## 1.2 Les composites céramiques diborure de zirconium – carbure de silicium ( $ZrB_2 - SiC$ )

### 1.2.1 Le diborure de zirconium $ZrB_2$

#### 1.2.1.1 Généralités

Le diborure de zirconium ( $ZrB_2$ ) est une céramique non oxyde possédant une structure hexagonale de type  $AlB_2$  sous sa forme stable à température ambiante ( $T_{amb}$ ) et pression atmosphérique [40, 41] (Fig. 3). Il possède une température de fusion très élevée (environ  $3245\text{ °C}$  [40, 42]), une masse volumique de  $6,09\text{ g cm}^{-3}$  [18, 40, 43], une grande conductivité thermique ( $56$  à  $67\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  environ entre  $T_{amb}$  et  $1400\text{ °C}$ ) [41, 44], une résistivité électrique de l'ordre de celle du fer ( $9,2 \times 10^{-6}\ \Omega\text{ cm}$ ) [40, 43] et un faible coefficient d'expansion thermique ( $6 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  environ entre  $T_{amb}$  et  $1000\text{ °C}$ ) [41, 43, 45]. De plus, il est connu pour avoir de bonnes propriétés mécaniques telles une dureté Vickers de  $23\text{ GPa}$  [41, 46], une résistance à la rupture en flexion de l'ordre de  $565\text{ MPa}$  [18, 41, 45, 46] et une ténacité de  $3,5\text{-}5\text{ MPa m}^{1/2}$  [18, 41, 43, 46]. Par ailleurs,  $ZrB_2$  est résistant à la plupart des acides [43, 47] et il n'est pas attaqué par les métaux en fusion [18, 43, 45, 47, 48]. En revanche, il réagit avec l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) chaud ou mélangé à de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ). Il est également attaqué par la soude, les carbonates et les bisulfates [43].

La grande conductivité électronique de  $ZrB_2$  constitue un avantage car c'est une des propriétés recherchées pour une électrode. De plus, sa stabilité chimique, en particulier vis-à-vis des acides, est intéressante dans le cas de l'élaboration de PEMFC, car il est possible d'envisager de travailler en milieu acide afin d'augmenter la conductivité protonique de l'électrolyte sans détériorer l'électrode. Enfin,  $ZrB_2$  ne possède qu'un faible domaine de non stœchiométrie, ce qui est bien visible sur le diagramme de phase de la Fig. 4, et qui devrait limiter les changements de réactivité parfois liés aux variations de stœchiométrie.

Cette céramique est actuellement utilisée pour des creusets de fusion de métaux [43, 45, 49] et divers types de protections thermiques [18, 41, 43, 48, 49], pour des cathodes dans des cellules de Hall-Héroult pour la production d'aluminium [43, 45], ainsi que pour d'autres électrodes utilisées à haute température [18, 49].

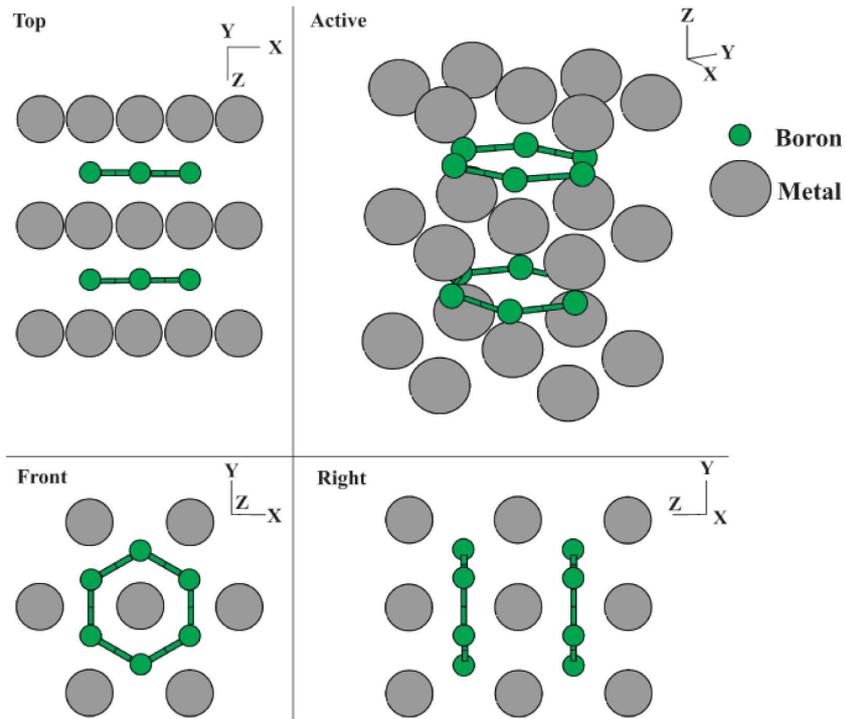


Fig. 3 : Schéma de la structure cristallographique de ZrB<sub>2</sub>, de type AlB<sub>2</sub>, d'après [41].

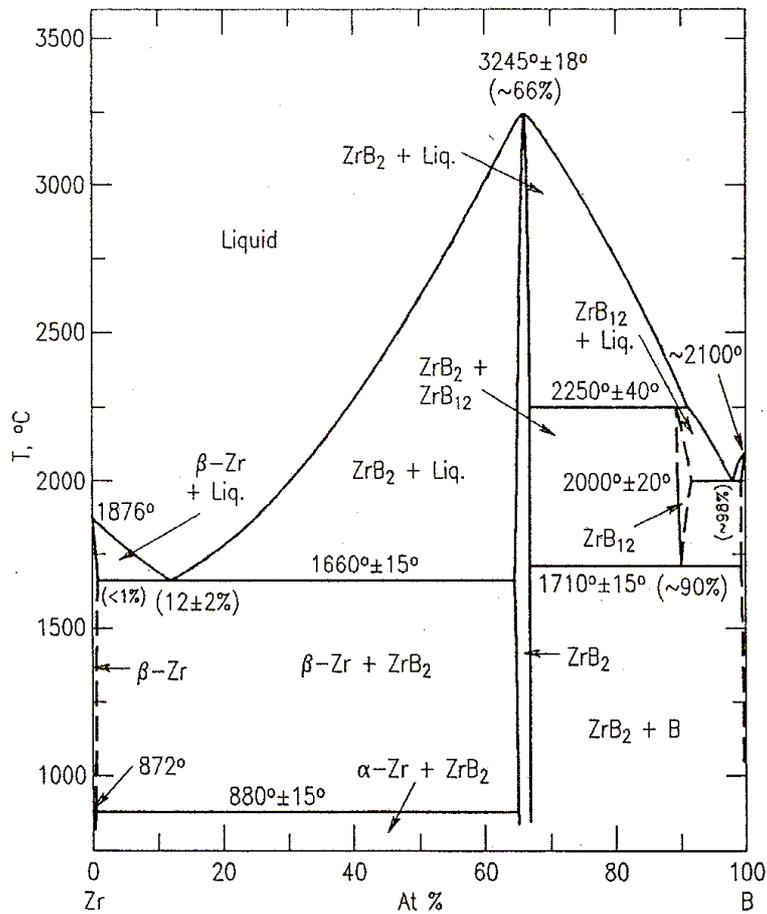
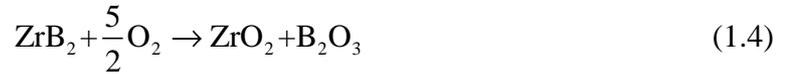


Fig. 4 : Diagramme de phase binaire Zr-B, d'après [42].

### 1.2.1.2 Oxydation dans le dioxygène

Le diborure de zirconium commence à s'oxyder dans l'air vers 700 °C pour former de la zircone ( $ZrO_2$ ) et de la borine ( $B_2O_3$ ) selon la réaction (1.4) [21, 41, 43, 47, 49-52] :



Jusqu'aux environs de 1100 °C,  $B_2O_3$  forme une couche couvrante continue en surface, au-dessous de laquelle se développe une couche de zircone poreuse et non protectrice [21, 41, 47, 49-53]. En fait, dans la gamme de température 700-1100 °C, l'oxydation du matériau est contrôlée par la diffusion du dioxygène à travers  $B_2O_3$ . Au delà de 1100 °C,  $B_2O_3$  commence à s'évaporer mais reste encore présent jusqu'à environ 1400 °C car il y a compétition entre sa formation et son évaporation. Finalement, à 1400 °C, le squelette de  $ZrO_2$  poreux apparaît en surface du matériau et la cinétique d'oxydation de  $ZrB_2$  devient très rapide pour les températures supérieures à 1400 °C [21, 41, 47, 49-53].

Enfin, il a été signalé qu'à partir de 1800 °C environ, la couche de zircone peut devenir continue et donc protectrice, grâce au frittage de cette dernière [49, 51].

## 1.2.2 Le carbure de silicium SiC

### 1.2.2.1 Généralités

Le carbure de silicium (SiC) possède une multitude de formes cristallines différentes, les plus fréquemment rencontrées étant les variétés  $\alpha$ -SiC de structure hexagonale et  $\beta$ -SiC de structure cubique face centrée [54, 55], représentées à la Fig. 5. La forme  $\alpha$  est formée au-dessus de 2000 °C et possède une masse volumique de 3,21 g cm<sup>-3</sup>. La variété  $\beta$  est formée en dessous de 2000 °C et a une densité de 3,16 g cm<sup>-3</sup> [54, 55]. SiC est un solide covalent sans domaine de non stœchiométrie et à haute température de fusion (2545 °C) comme le montre le diagramme de phase de la Fig. 6 [56]. C'est un matériau semi-conducteur intrinsèque possédant un faible coefficient de dilatation thermique ( $4,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  environ entre  $T_{\text{amb}}$  et 1400 °C) [54, 55] et une conductivité thermique élevée variant entre 150 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à  $T_{\text{amb}}$  et 54 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à 1400°C [44]. Avec une dureté d'environ 25 GPa, une résistance à la rupture en

flexion de 430-650 MPa et une ténacité de 2,6-3,4 MPa m<sup>1/2</sup>, ce matériau présente d'excellentes propriétés mécaniques [54, 55]. Le carbure de silicium possède également une grande stabilité chimique vis-à-vis de la plupart des acides, de la soude et de l'eau régale, ainsi qu'une grande résistance à l'oxydation thermique dans l'air. Toutefois, à des températures élevées, typiquement au dessus de 1000 °C, il peut être attaqué par certains oxydes, métaux fondus ou par l'oxygène et la vapeur d'eau [54, 55].

Tout comme ZrB<sub>2</sub>, SiC possède de bonnes propriétés thermiques, ce qui est utile pour supporter les traitements laser impliquant de très hautes températures. Il possède également de bonnes propriétés mécaniques, largement suffisantes pour l'application au domaine des piles à combustible. De plus, il a une grande stabilité chimique, notamment vis-à-vis des acides, ce qui est un avantage dans le cas d'une PEMFC pour travailler en milieu acide. En revanche, il n'est pas, et de loin, aussi bon conducteur électrique que ZrB<sub>2</sub>.

SiC trouve déjà de très nombreuses applications, notamment dans les domaines de la métallurgie pour renforcer des alliages (aciers) et en tant qu'agent « désoxydant », ou de l'abrasion avec les papiers de polissage et les meules abrasives. Il est également utilisé pour des applications à haute température en tant qu'élément chauffant par exemple, ou dans l'électronique pour fabriquer des diodes électroluminescentes. Plus récemment, SiC a été utilisé dans l'élaboration de particules combustibles TRISO pour réacteurs. [54, 55].

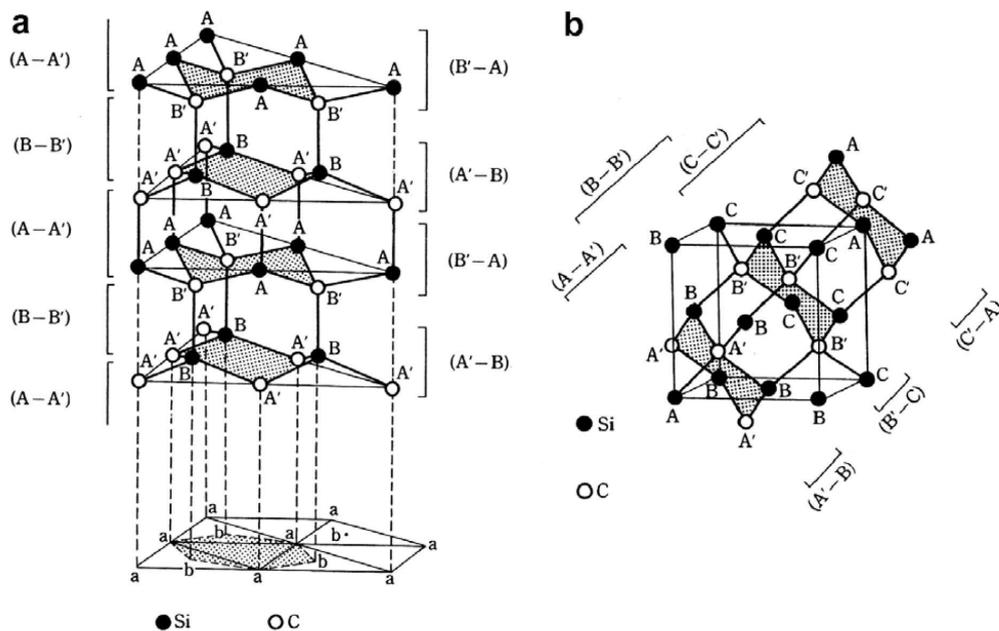
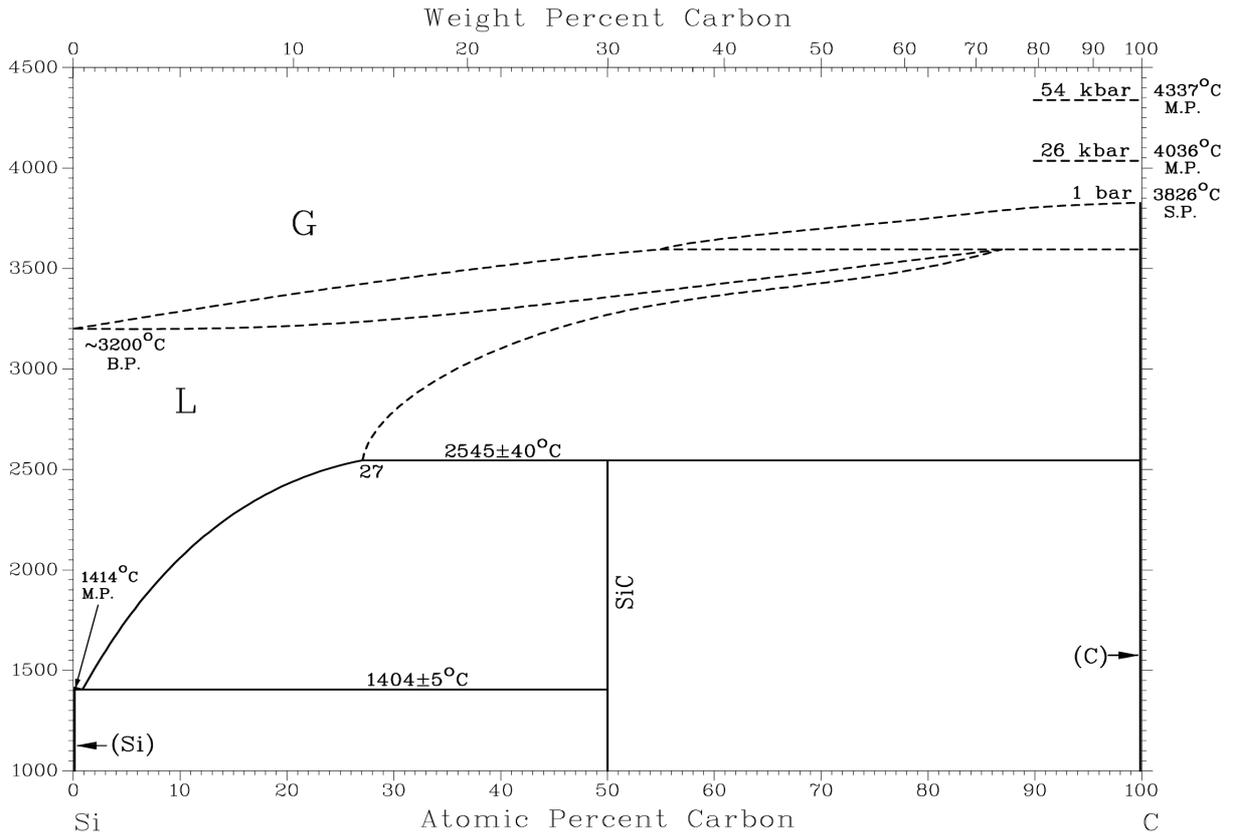


Fig. 5 : Structures cristallines de a) α-SiC et b) β-SiC, d'après [55].



**Fig. 6 :** Diagramme de phase binaire Si-C, d'après [56].

### 1.2.2.2 Oxydation dans le dioxygène

L'oxydation du carbure de silicium dans l'air débute à 600 °C environ selon la réaction (1.5) [21, 51, 54, 55, 57-60] :



Cette réaction est valable pour des températures élevées et dans des environnements ayant une pression partielle de dioxygène élevée. L'oxydation du matériau est parfois dite passive et la couche de SiO<sub>2</sub> qui se forme en surface ralentit la cinétique d'oxydation. Cette dernière est dépendante de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la couche de silice, et suit une loi de type Arrhenius en fonction de la température. De plus, la couche de silice s'épaississant au cours du temps, la diffusion de l'oxygène est de plus en plus ralentie et la vitesse d'oxydation de SiC finit par être quasiment nulle [54, 55, 57, 60].

Toutefois, au dessus de 1000 °C et pour de faibles pressions partielles de dioxygène, l'oxydation de SiC se produit selon la réaction (1.6) [21, 51, 54, 55, 57-59, 61] :



Lors de ce type d'oxydation, parfois dite active, les produits de réaction étant des espèces gazeuses, il ne peut pas se former de couche couvrante continue ralentissant la diffusion de l'oxygène comme dans le cas précédent. Par conséquent, la réaction peut se poursuivre à la même vitesse jusqu'à la consommation complète de SiC.

### 1.2.3 Composites ZrB<sub>2</sub> – SiC

#### 1.2.3.1 Généralités

Ce type de composite est habituellement présenté comme un matériau de choix pour la protection thermique d'engins aérospatiaux hypersoniques et de véhicules réutilisables sortant et rentrant dans l'atmosphère terrestre, tout spécialement pour les parties soumises à un frottement intense dans l'air tels que le nez des appareils et les bords d'attaque des ailes [14-19]. En effet, les composites ZrB<sub>2</sub> – SiC ont des propriétés intéressantes comme une bonne résistance à l'oxydation et aux chocs thermiques, ainsi que l'aptitude à conserver leur propriétés mécaniques à température élevée [15, 17-19, 41, 44, 46, 48, 51, 53,].

La température de Tammann très élevée de ZrB<sub>2</sub> (2000 °C environ) rend sa densification difficile et l'addition de SiC est bénéfique pour aider au frittage en raison de la présence d'un point eutectique à 23 % molaires en ZrB<sub>2</sub> dans le diagramme de phase SiC–ZrB<sub>2</sub> (Fig. 7) [62]. L'ajout de SiC présente aussi l'avantage d'augmenter la résistance à l'oxydation du matériau grâce à la formation d'une couche externe silicatée [15, 16, 19-22, 41, 47, 51-53, 59, 63-69].

En revanche, plus la teneur en SiC dans le composite est élevée, plus la conductivité électrique de ce dernier diminue [48, 70-72]. En outre, le comportement en oxydation des composites ZrB<sub>2</sub> – SiC varie en fonction de la teneur en SiC. Il est alors nécessaire d'ajuster la composition du composite pour obtenir le meilleur compromis entre la facilité du frittage et les propriétés obtenues. Ce point est discuté plus loin, au § 1.2.4.

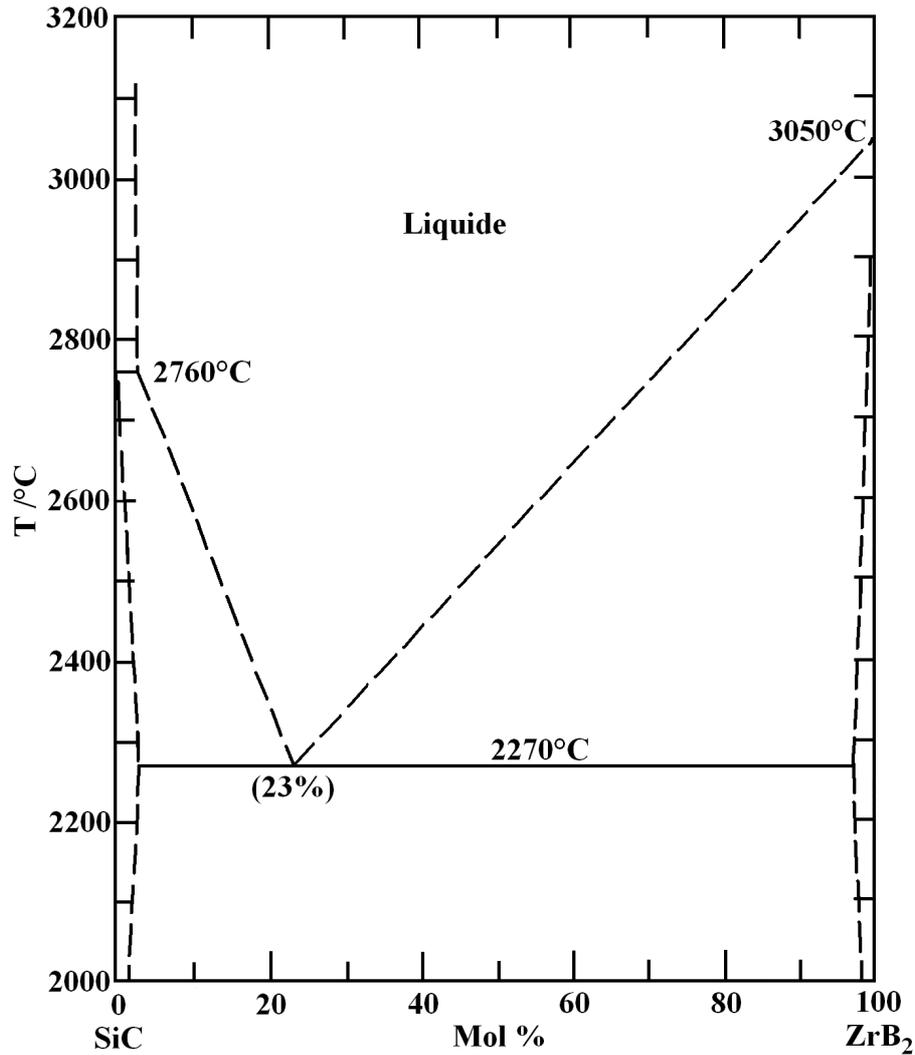


Fig. 7 : Diagramme de phase pseudo-binaire SiC–ZrB<sub>2</sub>, d'après [62].

### 1.2.3.2 Oxydation dans le dioxygène

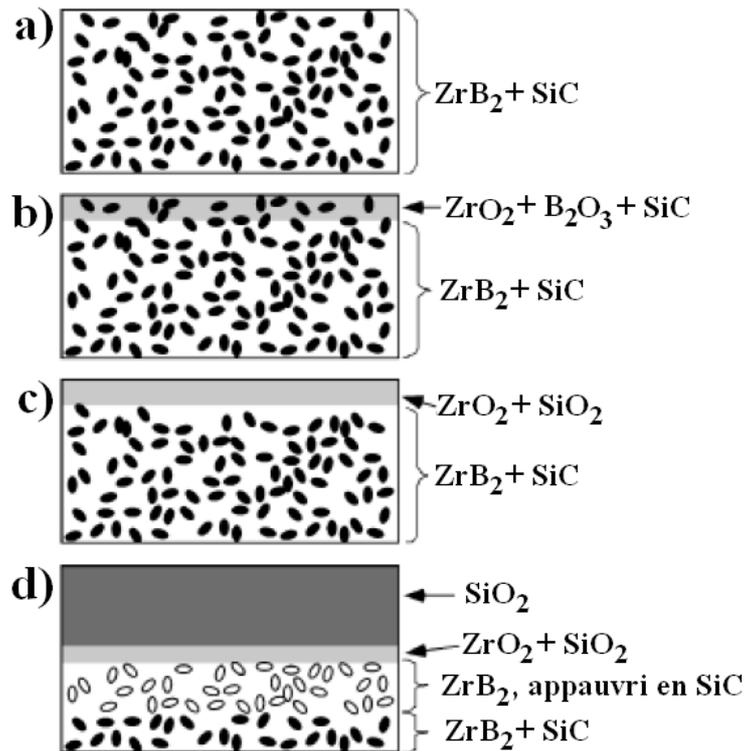
Dans la famille des céramiques à très haute température d'utilisation (*Ultra-High Temperature Ceramics*, UHTC), les composites ZrB<sub>2</sub>–SiC contenant entre 10 et 30 % volumiques de SiC possèdent une grande résistance à l'oxydation, jusqu'à environ 1600 °C [15, 16, 19-22, 41, 47, 51-53, 59, 63-69, 73-78].

L'oxydation dans l'air débute vers 700 °C, comme celle du ZrB<sub>2</sub> pur, et jusqu'à 1100 °C environ, le carbure de silicium n'a pratiquement pas d'influence sur le comportement à l'oxydation [16, 19-22, 59, 64, 66]. En effet, sa cinétique d'oxydation est beaucoup plus lente que celle du diborure de zirconium [19, 21, 64]. On peut donc faire l'approximation que seul ZrB<sub>2</sub> s'oxyde selon la réaction (1.4) et que dès les premiers instants de l'oxydation, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

forme une couche continue en surface du matériau. En dessous, une couche riche en zirconie contenant des particules non oxydées de SiC se développe (Fig. 8b). La cinétique d'oxydation dépend alors directement de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la couche de  $B_2O_3$  [16, 19-22, 59, 64].

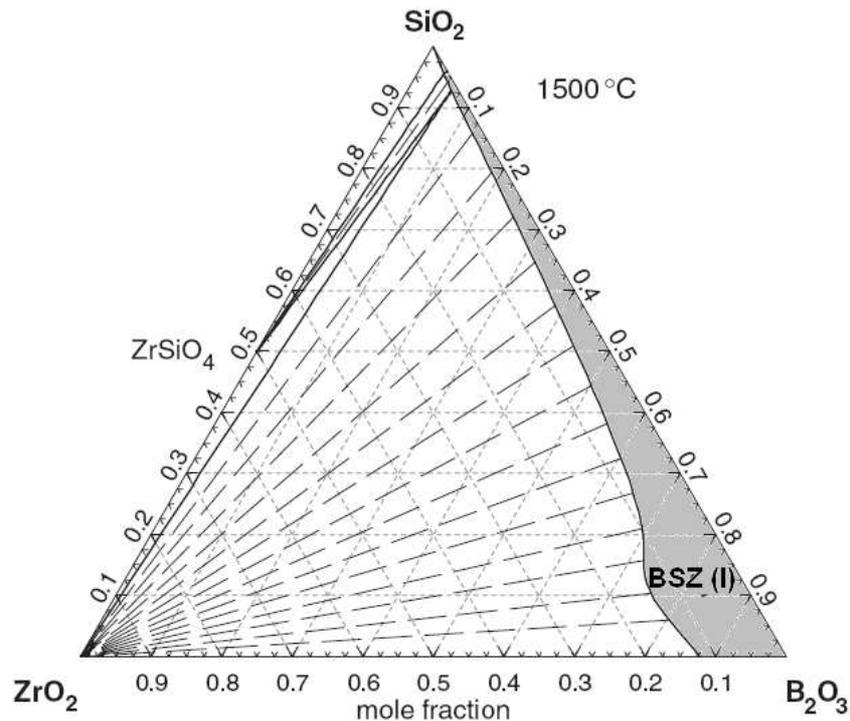
Au-dessus de 1100 °C, la tension de vapeur de  $B_2O_3$  devient suffisamment élevée pour que la borine commence à s'évaporer. En même temps, les particules de SiC débutent leur oxydation selon la réaction (1.5), en commençant par celles qui étaient retenues en surface dans la couche vitreuse à base de  $B_2O_3$ . Pendant ce temps, la formation de  $B_2O_3$  continue grâce à l'oxydation de  $ZrB_2$ , mais au fur et à mesure que la température augmente, la tension de vapeur de  $B_2O_3$  devient de plus en plus grande, jusqu'à ce que sa vitesse de vaporisation atteigne celle de sa formation à 1400 °C environ [20-22]. Parallèlement, la vitesse d'oxydation du SiC augmente aussi avec la température, ce qui mène à la formation d'une couche vitreuse borosilicatée en surface de plus en plus riche en silice au détriment de la borine et permet au composite de conserver un comportement protecteur. Au fur et mesure qu'il s'enrichit en silice, le verre de surface est de plus en plus visqueux et donc de plus en plus résistant à la diffusion de l'oxygène, ralentissant ainsi l'oxydation du composite. Pendant cette phase transitoire (1100–1400 °C), la couche de zirconie cristallisée s'épaissit et est pénétrée par le verre de surface qui finit par envelopper les grains (Fig. 8c).

Le mécanisme d'oxydation du carbure de silicium, encore mal connu (cf. § 1.2.2.2), conduit à la formation d'une zone poreuse appauvrie en SiC située juste en dessous des couches d'oxydes (Fig. 8d). Ceci qui semble impliquer une diffusion centrifuge du silicium, contradictoire avec la diffusion centripète limitante du dioxygène, communément admise [15, 19, 21, 22, 51, 63-65, 73, 75, 76].



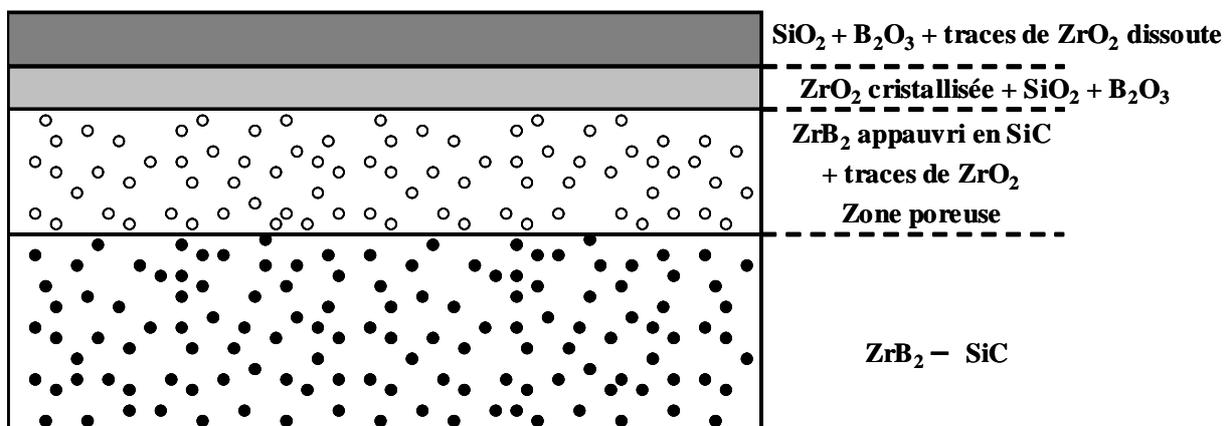
**Fig. 8 :** Schéma de l'évolution de la structure des composites  $ZrB_2 - SiC$  durant leur oxydation dans l'air, d'après [21]. a) composite non oxydé. b) structure adoptée entre 700 et 1100 °C environ. c) structure adoptée entre 1100 et 1400 °C environ. d) structure adoptée entre 1400 et 1800 °C environ, avec création d'une zone appauvrie en SiC poreuse.

Toutefois, si l'on s'en tient à ces seuls mécanismes, on devrait au final obtenir une couche de silice pure alors que plusieurs auteurs ont rapporté des quantités non négligeables de  $B_2O_3$  dans leur couche de surface finale [47, 16, 20, 67, 74-78]. Karlsdottir *et al.* ont récemment proposé un mécanisme se produisant pendant l'oxydation des composites  $ZrB_2 - SiC$  et qui nourrit la couche vitreuse supérieure avec un verre  $B_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$  (BSZ) riche en bore [67, 74-78]. Le diagramme de phase pseudo-ternaire du système  $B_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$  à 1500 °C est donné Fig. 9. Cependant, on note que le mécanisme proposé par Karlsdottir *et al.* ne fournit aucune justification à la migration externe de l'élément silicium, ni au processus d'élimination du monoxyde de carbone formé en cours d'oxydation.



**Fig. 9** : Diagramme de phase pseudo ternaire du système  $B_2O_3$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$  à  $1500\text{ °C}$ , d'après [75].

Finalement, à la fin de l'oxydation, la structure attendue pour ce type de composites est jusque vers  $1600$ - $1800\text{ °C}$  (Fig. 10) : 1) une couche supérieure de verre borosilicaté riche en silice et contenant un peu de zircon dissoute, 2) une couche de zircon cristallisé engluée dans le verre borosilicaté et pouvant éventuellement contenir quelques particules partiellement oxydées de  $ZrB_2$  et de  $SiC$ , 3) une zone poreuse, riche en  $ZrB_2$  et appauvrie en  $SiC$  pouvant contenir quelques traces d'oxyde, en particulier  $ZrO_2$  (il reste quand même un peu de  $SiC$ ) et 4) le matériau de départ  $ZrB_2 - SiC$  non affecté par l'oxydation.



**Fig. 10** : Schématisation de la structure adoptée par un composite  $ZrB_2 - SiC$  après oxydation dans la gamme de températures  $1400$ - $1800\text{ °C}$ .

Sur cette base, on remarque que la zone appauvrie en SiC, poreuse et riche en  $ZrB_2$  conducteur électronique, pourrait théoriquement constituer une électrode dans laquelle les gaz pourraient diffuser. De plus, la couche de verre BSZ dense en surface pourrait être un électrolyte conducteur protonique. Ainsi, l'assemblage des différentes couches, correspondrait théoriquement à la structure d'une demi-pile à combustible à membrane conductrice protonique.

Au-delà de 1800 °C, le comportement à l'oxydation de ce type de composite est encore plus mal connu. Selon les conditions, la couche de silice semble se vaporiser ou se rompre, laissant apparaître une couche de zircone poreuse. Le composite en dessous ne serait alors plus protégé mais le frittage de  $ZrO_2$  pourrait former une nouvelle couche protectrice [19, 41, 49, 51].

#### **1.2.4 Choix de la composition**

Le choix de la composition, s'est fait de façon à trouver le meilleur compromis possible entre les différentes propriétés des composites  $ZrB_2 - SiC$  avant et après oxydation. En effet, on souhaite de bonnes propriétés mécaniques et thermiques pour résister aux traitements laser, ainsi qu'une grande conductivité électronique pour le matériau de base qui constitue l'électrode. De plus, il doit pouvoir donner, après oxydation, une structure de demi-pile à combustible avec un électrolyte homogène ayant une épaisseur la plus faible possible et des propriétés de conduction protonique satisfaisantes.

Il faut donc minimiser la quantité de SiC introduite pour ne pas pénaliser la conduction électronique de  $ZrB_2$ , tout en en ayant suffisamment pour former une couche d'oxyde vitreuse continue en surface. Par ailleurs, la conductivité thermique et la capacité calorifique d'un matériau contenant plus de SiC sont plus faibles [44]. Il est donc plus facile de chauffer par voie laser un échantillon dont la teneur en SiC est importante et cela demande moins d'énergie.

A partir de ces considérations, la composition retenue est  $ZrB_2 - 30 \text{ vol.}\% SiC$ , soit  $ZrB_2 - 39 \text{ mol.}\% SiC$  et  $ZrB_2 - 18 \text{ pds.}\% SiC$

### 1.3 Traitements laser des céramiques

A la base, les études portant sur les traitements laser de céramiques ont surtout été menées sur celles de type oxyde, en particulier celles contenant de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Elles ont été menées, entre autre, à l'aide d'un laser Nd : YAG (utilisant une longueur d'onde  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) en régime pulsé [79-83], d'un laser  $\text{CO}_2$  ( $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) en régime continu [84] ou d'un laser à diode de forte puissance ( $\lambda = 810 \text{ nm}$ ) également en régime continu [85, 86].

Mais un intérêt grandissant a également été montré ces dernières années concernant les traitements laser de céramiques non oxydes, en particulier les carbures et les borures

Les carbures ont fait l'objet de nombreuses études. Entre autres, des densifications de surface de céramiques ZrC poreuses ont été réalisées à l'aide d'un laser à fibre dopée à l'ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) à faisceau continu ( $\lambda = 1072 \text{ nm}$ ) [7], ou d'un laser Nd : YAG en régime pulsé [87]. Mais il semble que dans la famille des carbures, ce soit SiC qui ait été le plus étudié et il a notamment fait l'objet de divers traitements de surface. Une purification de la surface d'échantillons a par exemple été envisagée à l'aide d'un laser Nd : YAG en régime pulsé [88]. De plus, le même type de laser en régime continu a été utilisé pour étudier l'oxydation de cette céramique [89]. Enfin, plusieurs auteurs ont rapporté la synthèse de membranes en SiC, à l'aide de tirs laser sur la surface de substrats eux-mêmes en SiC, à l'aide d'un laser Nd : YAG [90, 91], ou d'un laser excimère ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) [92], en régimes pulsés.

Les recherches concernant les traitements laser de borures ont surtout porté sur  $\text{ZrB}_2$ . En particulier, le frittage de cette céramique a été réalisé à l'aide d'un système comprenant un laser Nd : YAG en régime pulsé précédé par un autre laser Nd : YAG en régime continu servant à préchauffer l'échantillon [93]. L'oxydation de  $\text{ZrB}_2$  à l'aide d'un laser Nd : YAG en régime continu a aussi récemment été étudiée [87].

Pour finir, il faut noter l'existence de quelques publications concernant des composites borure – carbure. Ainsi, la fusion de surface de céramiques composites  $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$  denses a été réalisée grâce à un laser  $\text{CO}_2$  en régime continu [94] et la densification de la surface d'échantillons crus du même type a été obtenue au moyen d'un laser Nd : YAG pulsé [95]. Enfin, Jayaseelan *et al.* ont étudié l'oxydation de composites  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  en utilisant un laser Nd : YAG avec une émission continue [87]. A notre connaissance, ce sont à ce jour les seuls travaux à avoir été publiés, concernant l'irradiation laser de ce type de composites.

Il apparaît qu'actuellement, les procédés laser sont encore mal connus, dans leur complexité, pour ce type d'applications sur des céramiques non oxydes. De multiples paramètres, pas toujours bien contrôlés, entrent en jeu, et influent sur la microstructure du matériau traité, ses propriétés et ses éventuels défauts (inhomogénéités, pores, fissures...) [7, 79-85, 87-89, 94-102]. L'un des objectifs de ce travail de thèse est donc aussi d'apporter un éclairage supplémentaire sur la mise en œuvre de ce procédé.



## **Chapitre 2 : Techniques expérimentales, appareillages et matières premières**



## **Chapitre 2 : Techniques expérimentales, appareillages et matières premières**

### **2.1 Techniques de caractérisation**

#### **2.1.1 Granulométrie laser**

La granulométrie des poudres utilisées a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser CILAS 1064. La technique de mesure repose sur l'interaction du faisceau de lumière monochromatique d'un laser avec les particules de poudre en suspension dans l'eau. L'analyse des angles de diffraction par l'appareil permet le calcul des populations des différentes classes granulométriques. Cela donne accès à la répartition granulométrique, c'est-à-dire au pourcentage volumique de matière, en fonction du diamètre des grains, pour des tailles comprise entre 0,04 et 500  $\mu\text{m}$ . Afin d'éviter les erreurs dues à l'agglomération des particules, la cellule de mesure est placée sous agitation ultrasonique.

#### **2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)**

Les études par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre D5000 de marque Siemens, à géométrie Bragg-Brentano, muni d'une anticathode de cuivre (raies  $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$ ;  $\lambda = 1,5418 \text{ nm}$ ). Il fonctionne avec une tension de 40 kV pour une intensité de 30 mA et un monochromateur arrière élimine la raie  $K\beta$  du cuivre et une éventuelle fluorescence. Les mesures de DRX ont généralement été réalisées pour des valeurs d'angles  $2\theta$  comprises entre 5 et 50  $^\circ$ , avec un pas de 0,02  $^\circ$  et un temps d'exposition de 1,4 s par pas. Les diffractogrammes RX obtenus ont ensuite été comparés aux fiches PDF (*Powder Diffraction File*) existantes grâce au logiciel DIFFRAC+ EVA (Bruker AXS).

#### **2.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les images ont été acquises sur un MEB XL30 de marque Philips (résolution 20-30  $\text{\AA}$ ) qui offre les possibilités suivantes en imagerie :

- le mode électrons secondaires permet d'obtenir des images rendant compte du relief de la surface et de renseigner sur la taille des grains et des agglomérats. C'est aussi

une très bonne technique pour repérer les défauts présents tels que les porosités ou les fissures même si l'information acquise ne rend pas compte de l'étendue volumique des défauts sous la surface étudiée. Sauf indication contraire, les micrographes présentés dans cette thèse sont des clichés obtenus en mode électrons secondaires.

- le mode électrons rétrodiffusés (BSE pour *Back-Scattered Electrons*) permet d'obtenir des images en "contraste chimique". Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites mais on perd l'information sur le relief de la surface.

Une métallisation préalable par pulvérisation d'or-palladium est parfois nécessaire, en particulier quand le matériau utilisé n'est pas un bon conducteur électronique ou quand la surface de contact entre l'échantillon et le support est trop faible pour assurer un bon écoulement des charges électriques.

#### **2.1.4 Analyse chimique**

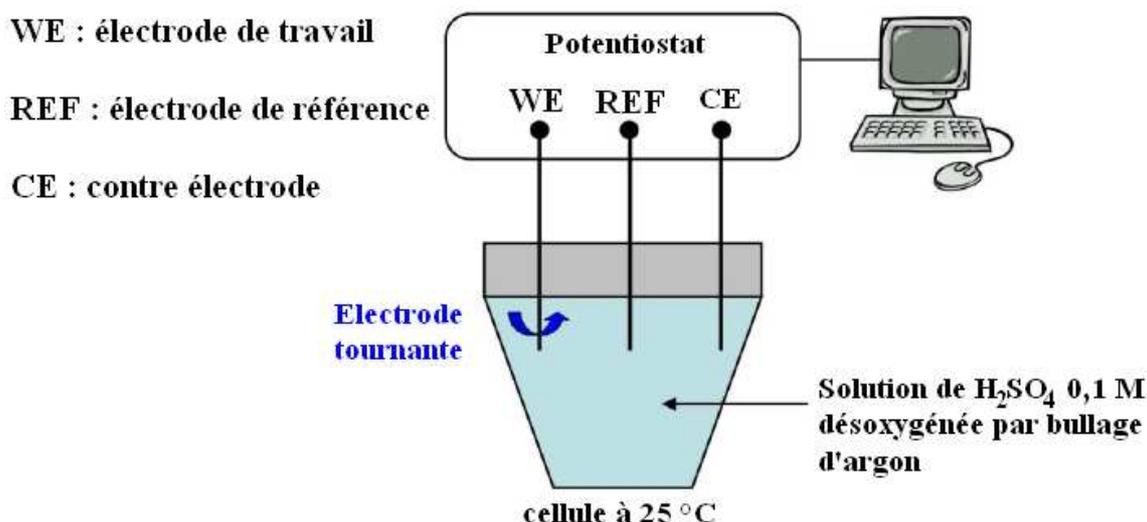
L'analyse chimique par EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*) s'est faite avec un appareil Oxford ISIS 300 (Oxford Instruments-INCA, Royaume-Uni). Il permet l'analyse de la composition et de la distribution des éléments chimiques dans les échantillons. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de  $1\ \mu\text{m}^3$  environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers [21, 64] (limite de détection au niveau du bore B).

#### **2.1.5 Mesures électrochimiques**

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante, c'est-à-dire 25 °C (298 K), dans une cellule classique à trois électrodes (Fig. 11). L'appareil utilisé est un potentiostat Autolab, modèle PGSTAT30 contrôlé par les logiciels GPES et FRA 4.9 (EcoChemie, Pays-Bas). La solution d'étude est une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M

(Aldrich et Millipore MilliQ+) désoxygénée grâce à un bullage d'argon (Air Liquide, grade Alphagaz 1,  $\text{H}_2\text{O} \leq 3 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 \leq 2 \text{ ppm}$ ). Sa concentration en protons  $\text{H}^+$ ,  $c$ , a été calculée à  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pK}_{a1} < 0$  et  $\text{pK}_{a2} = 2$ ). L'électrode de référence (REF) est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS), équipée d'un manchon contenant la solution d'étude, c'est-à-dire  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Les potentiels ont été réajustés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH), de la manière suivante :  $E_{\text{ENH}} = E_{\text{ECS}} - 0,242$ . La contre électrode (CE) est un disque de platine pur de 10 mm de diamètre et l'électrode de travail (WE pour *working electrode*) est constituée de l'échantillon à caractériser (une pastille  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  nue ou recouverte d'une couche d'oxyde), placé dans un embout porte-échantillon en Téflon et Kel-F (Radiometer-Analytical, France), avec une surface active de  $0,283 \text{ cm}^2$ . L'électrode de travail est montée sur un système d'électrode tournante EDI 101 (Radiometer-Analytical, France).



**Fig. 11** : Schéma de la cellule à trois électrodes utilisée pour les mesures électrochimiques.

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées dans l'intervalle de fréquence 10 kHz–10 Hz, depuis les hautes vers les basses fréquences, avec 10 pas par décade logarithmique et une amplitude de 10 mV rms. Lorsque cela a été impossible avec le logiciel FRA, l'ajustement des données expérimentales a été réalisé au moyen de la méthode des moindres carrés dans le plan complexe, à l'aide de la fonction *NonlinearRegress* du logiciel *Mathematica* (Wolfram Research, USA). Ce logiciel a également servi au lissage des courbes voltampérométriques en régime stationnaire.

## 2.2 Matériaux de départ

### 2.2.1 Poudres de $ZrB_2$ et $\alpha$ -SiC

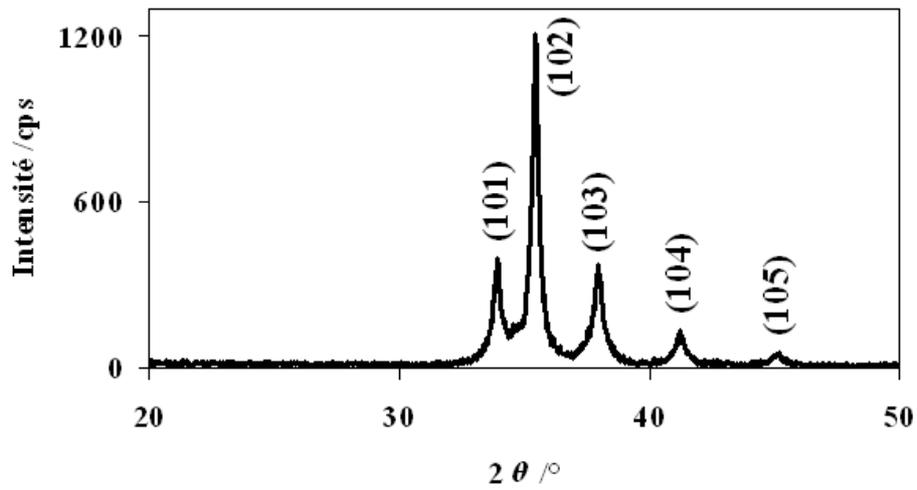
Les poudres de  $ZrB_2$  (Grade B, pureté > 97 %) et  $\alpha$ -SiC (Grade UF-25, pureté > 98 %) utilisées ont été commandées chez H.C. Starck GmbH (Allemagne). Le Tableau 1 recense leurs principales impuretés, la majoritaire étant l'oxygène avec des teneurs respectives de 1,50 et 1,81 % massiques pour  $ZrB_2$  et SiC. Cependant, la DRX n'a pas détecté de phases correspondant à des oxydes dans les poudres car les quantités d'oxygène y sont trop faibles (Figs. 12a et 13a).

La Fig. 12b montre que la poudre de SiC présente des agrégats de 5 à 10  $\mu$ m (parfois même plus) composés de grains submicroniques. L'analyse granulométrique a révélé une distribution monomodale des grains autour de 0,5  $\mu$ m environ (Fig. 12c).

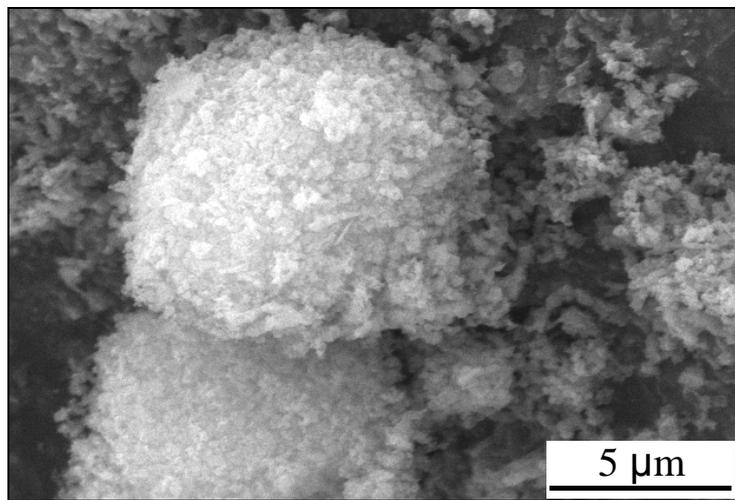
La poudre de  $ZrB_2$  est composée de grains angulaires de 3 à 5  $\mu$ m accompagnés de particules plus fines, ce qui est la morphologie caractéristique d'une poudre broyée (Fig. 13b). La distribution de sa taille de grains est donnée par la Fig. 13c.

Poudres	Principales impuretés	
	Elements	% massiques
$ZrB_2$	O	1,50
	N	0,25
	C	0,2
	Hf	0,2
	Fe	0,1
$\alpha$ -SiC	O	1,81
	Fe	0,04
	Al	0,03
	Ca	< 0,01

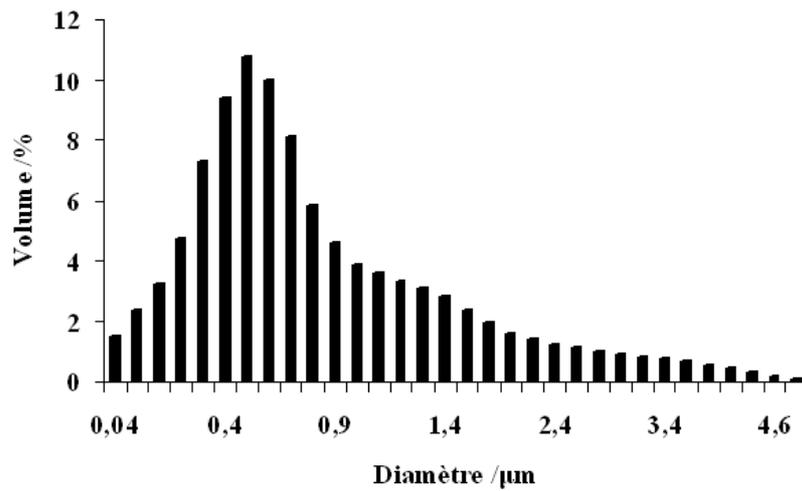
**Tableau 1** : Principales impuretés des poudres utilisées.



a)

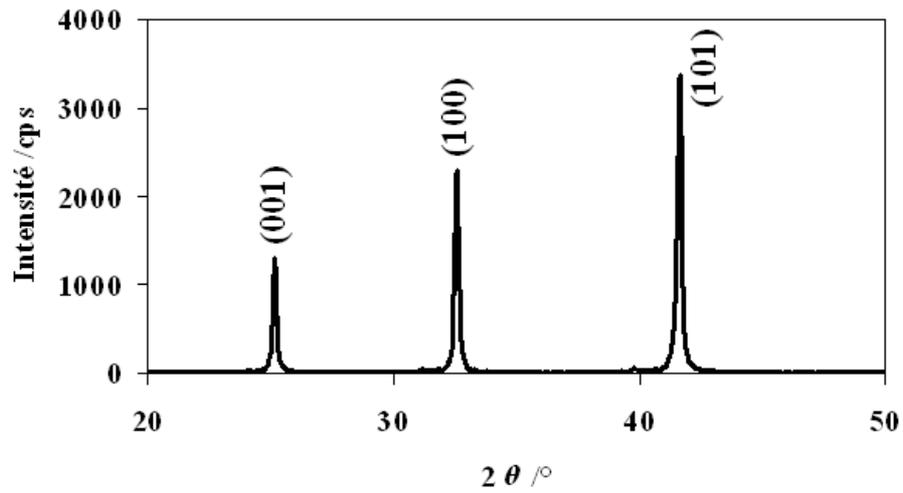


b)

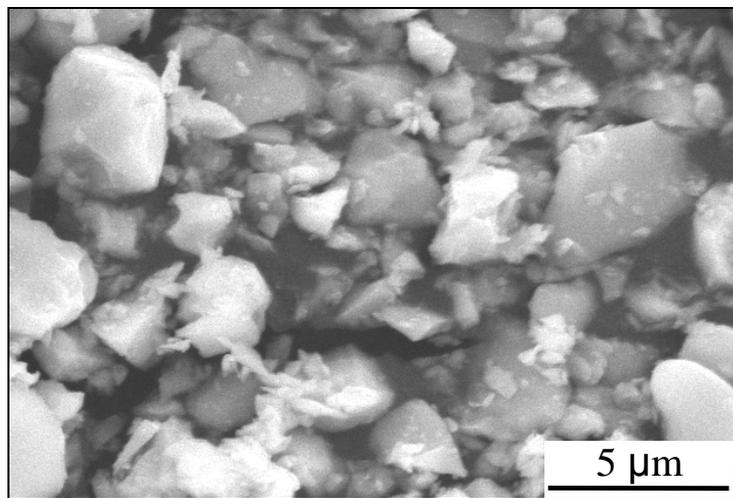


c)

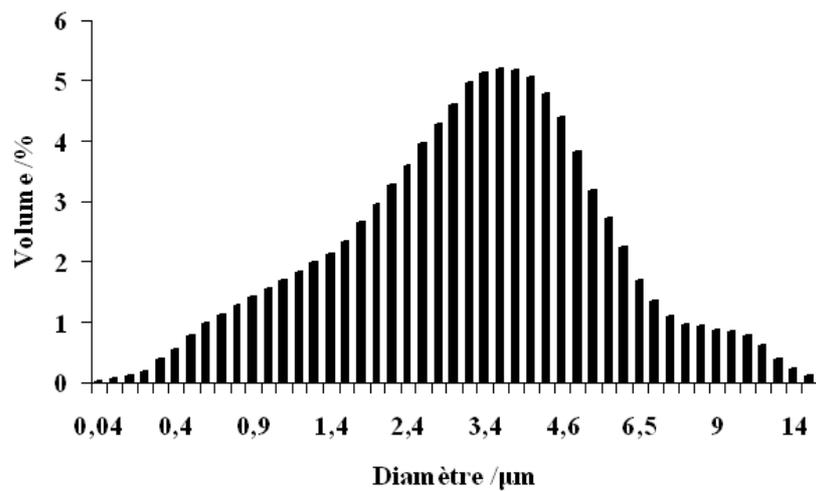
**Fig. 12** : Caractérisation de la poudre  $\alpha$ -SiC utilisée : a) diffractogramme X indexé avec la fiche PDF 00-049-1428, b) image MEB et c) distribution granulométrique.



a)



b)



c)

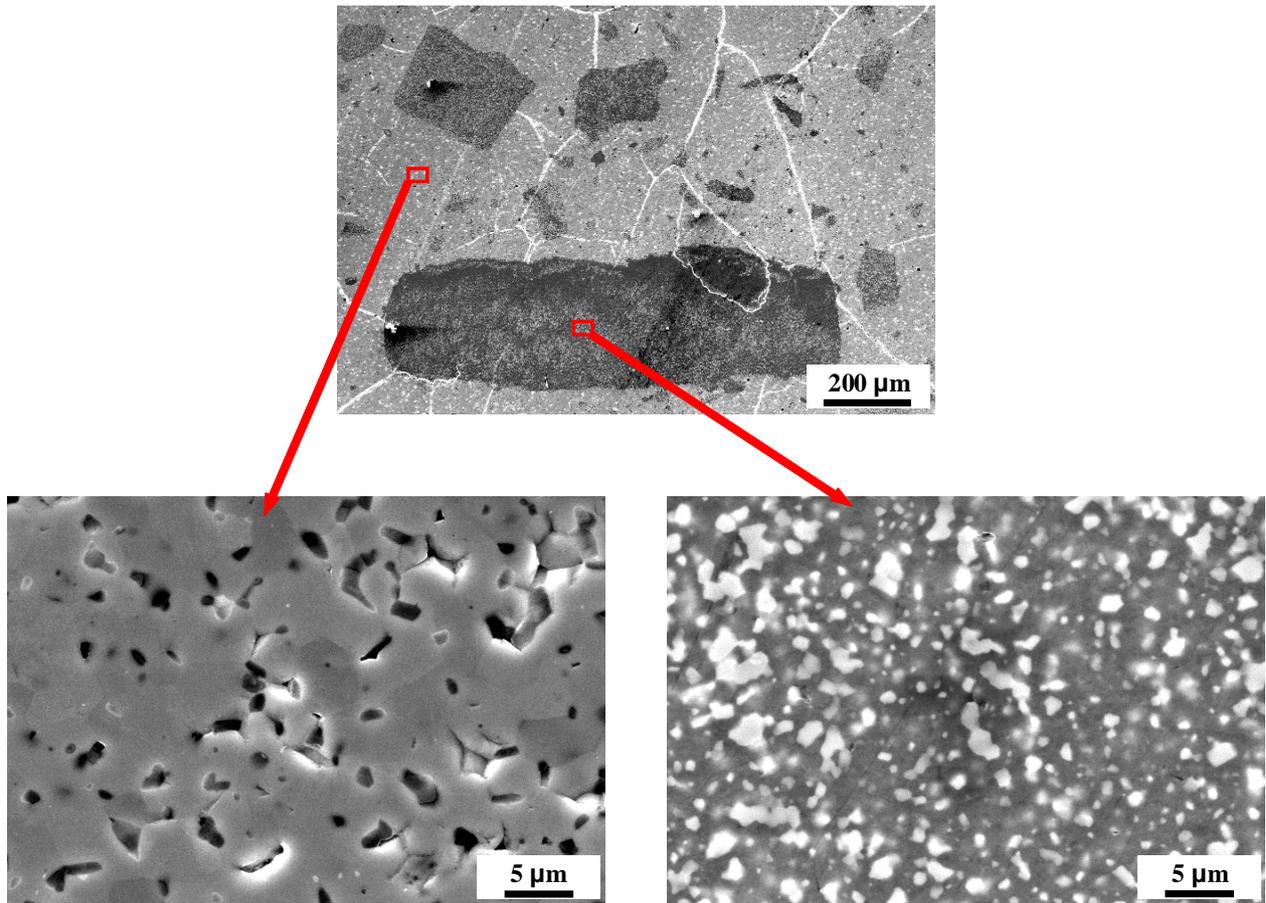
**Fig. 13** : Caractérisation de la poudre  $ZrB_2$  utilisée : a) diffractogramme X indexé avec la fiche PDF 00-034-0423, b) image MEB et c) distribution granulométrique.

### 2.2.2 Préparation des mélanges de poudres pour les composites $ZrB_2$ – SiC

Plusieurs méthodes de mélange ont été testées en voie humide avec de l'acétone ou de l'éther de pétrole, et avec agitation par barreau magnétique ou ultrasons. Après mélange, le solvant est évaporé à température ambiante sous hotte aspirante, puis la poudre finit de sécher pendant une demi-journée dans une étuve à 80°C.

Il est apparu que, dans le cas où les poudres de  $ZrB_2$  et de SiC étaient mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique dans un bain d'acétone, des agrégats de SiC, ayant une taille allant jusqu'à 2 mm de large, apparaissaient et se retrouvaient dans les pastilles composites finales. Cette très mauvaise répartition du SiC dans la matrice de  $ZrB_2$  a donné lieu par la suite des problèmes importants de fissuration entraînant la fracture de l'échantillon au moment du frittage, en particulier sous charge. L'apparition de ces fissures a été attribuée à de trop fortes contraintes internes dans le matériau dues à un trop important grossissement des grains de  $ZrB_2$ . Pour cette raison, ce mode de mélange a été abandonné.

L'utilisation d'ultrasons a permis de casser les agrégats de SiC. Un appareil Vibracell 75115 de la marque Bioblock Scientific (France), utilisant une fréquence de 20 kHz, est utilisé à cet effet. Malgré cela, des agrégats de SiC d'une taille comprise entre 0,1 et 1 mm environ sont toujours présents si le mélange est réalisé dans l'acétone (Fig. 14). Le phénomène de fissuration, dû au grossissement de grains de  $ZrB_2$  est tout de même réduit au moment du frittage. Cela permet d'éviter la fracture des échantillons malgré la présence de quelques fissures, mais cette méthode n'a pas été considérée comme satisfaisante



**Fig. 14** : Image MEB d'un composite  $ZrB_2 - SiC$  obtenu à partir d'un mélange de poudres réalisé dans de l'acétone avec des ultrasons. On note la présence de gros agrégats riches en SiC et de fissures.

En revanche, lorsque les poudres ont été mélangées à l'aide d'ultrasons dans de l'éther de pétrole, les mélanges obtenus sont homogènes. Le temps pendant lequel le mélange est soumis aux ultrasons est alors un facteur important et il faut aller jusqu'à 20 minutes, par pulsations de 5 s avec 5 s de repos entre chaque pulsation, pour que les agrégats de SiC disparaissent totalement. Toutefois, dès 5 minutes d'ultrasons, même si quelques agrégats entre 100 et 500  $\mu m$  restent présents, le mélange est assez homogène pour que SiC limite suffisamment le grossissement des grains de  $ZrB_2$ . Par conséquent, les contraintes internes du matériau sont assez faibles pour que le problème de fissuration disparaisse par la suite durant l'étape de frittage. C'est ce procédé de mélange qui a finalement été retenu et les composites obtenus sont présentés dans le § 2.3.

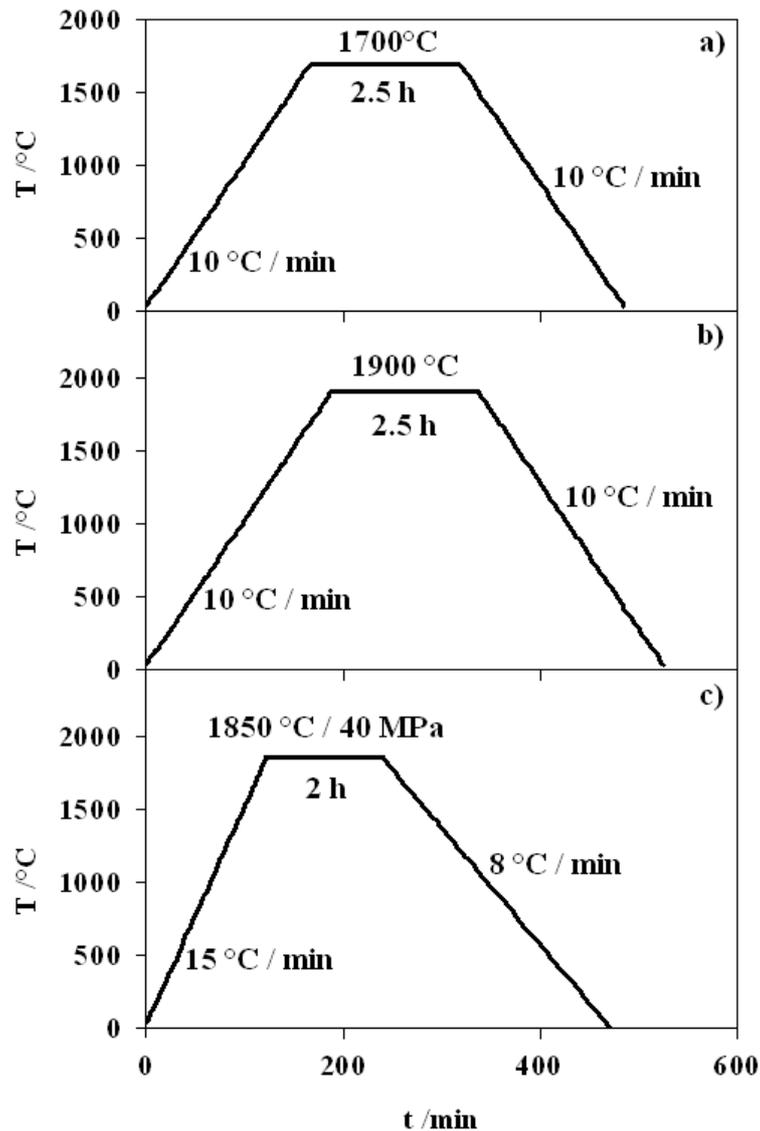
## 2.3 Frittage des composites $ZrB_2 - SiC$

### 2.3.1 Frittage naturel

#### 2.3.1.1 Protocoles expérimentaux

Deux fours différents ont été utilisés pour le frittage naturel, un four VAS (Vide Appareillages Scientifiques, France) et un four VHT 08-22/Gr, de marque Nabertherm GmbH (Allemagne). Ils possèdent tous les deux des enceintes d'un grand volume permettant le frittage de 10 à 15 pastilles à la fois. Ils sont équipés de résistors en graphite et doivent donc être utilisés sous vide ou sous atmosphère protectrice pour éviter leur détérioration.

Préalablement au frittage, des pastilles crues de 1,15 g environ sont formées grâce à une pression uniaxiale à froid de 30 MPa dans un moule de 10 mm de diamètre en acier, sans aucun liant ni additif. Ensuite, ces pastilles sont placées au centre du résistor, sur un support en graphite lui-même recouvert d'une fine couche de nitrure de bore (BN). Son rôle est d'isoler les pastilles du support en graphite afin de les empêcher de réagir ensemble. L'enceinte est placée sous un vide primaire, remplie d'argon (Air Liquide, grade Alphagaz 1) jusqu'à atteindre la pression atmosphérique, puis soumise à un balayage d'argon à un débit de  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  dans le cas du four VAS. Pour le four Nabertherm, le débit est de  $100 \text{ L h}^{-1}$ . Le programme de chauffage utilisé est décrit aux Figs. 15a et 15b. Les pastilles ainsi obtenues sont appelées "pré-frittées" et leur densité est de 60 ou 75 % environ de la densité théorique, pour des paliers respectifs à 1700 ou 1900 °C. Les densités des pastilles ont été calculées en les pesant et en mesurant leur diamètre et leur épaisseur afin d'obtenir leur volume, puis en comparant leur masse volumique expérimentale à la théorique. Cette dernière a été calculée telle que  $\rho_{ZrB_2 - 30 \text{ vol.}\% SiC} = 0,7 \rho_{ZrB_2} + 0,3 \rho_{SiC} = 5,23 \text{ g cm}^{-3}$ .



**Fig. 15** : Programmes de chauffage utilisés pour obtenir des composites : a) pré-frittés à 60 %, b) pré-frittés à 75 %, et c) frittés sous charge à environ 100 % de la densité théorique.

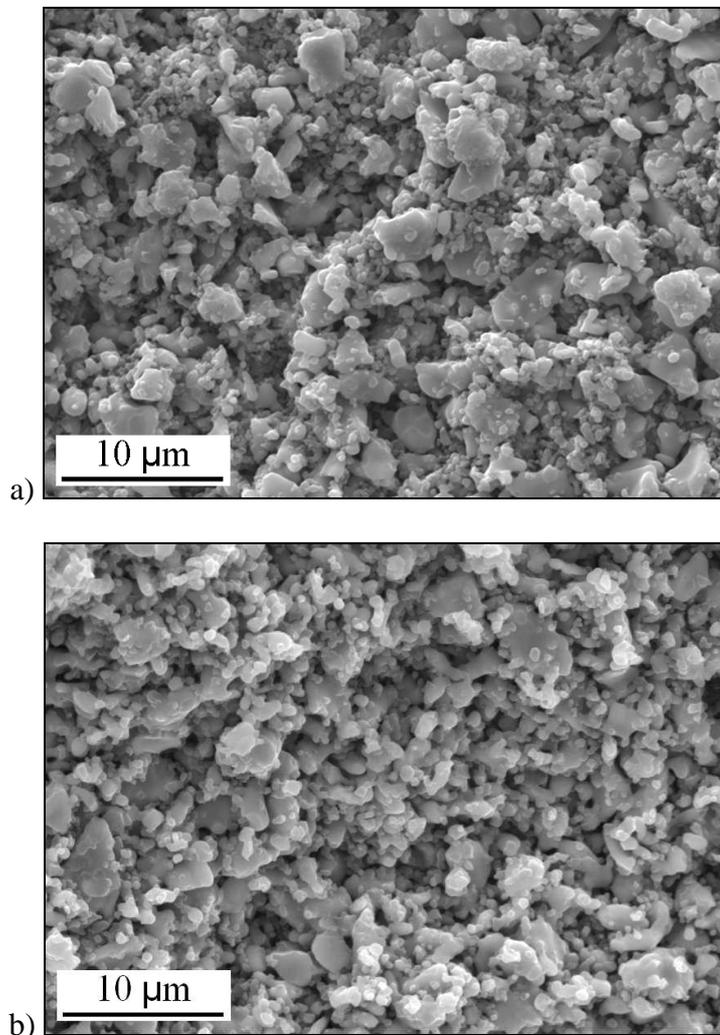
### 2.3.1.2 Les pré-frittés à 60 % de la densité théorique

Les pré-frittés à 60 %, d'environ 9,7 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, servent par la suite dans l'étude de densification de surface par laser sous argon, présentée au chapitre 4.

Les pastilles sont polies jusqu'à l'obtention d'une rugosité  $R_a$  de 30  $\mu\text{m}$  environ, au moyen de grilles abrasives diamantées modèles RG2, puis RP1 (Escil, France). Elles sont ensuite nettoyées dans un bain d'acétone à l'aide d'ultrasons, et finalement séchées 12 h dans une étuve à 80 °C. La Fig. 16 présente les images MEB d'une pastille pré-frittée à 60 %, vue de dessus (Fig. 16a) et en coupe fracturée (Fig. 16b). Malgré les différences de taille de grains et de densité entre les poudres de départ, elles ont été assez bien mélangées dans la mesure où

une distribution homogène des gros grains de  $ZrB_2$  et de ceux plus petits de SiC est observée. Notons également que la morphologie des grains n'a que peu changé en comparaison avec les poudres de départ (peu de cols sont visibles entre les grains), ce qui confirme que le frittage a été limité. Cependant, la consolidation obtenue a été suffisante pour rendre les pastilles impossibles à casser manuellement.

Que ce soit en surface ou à l'intérieur des pastilles pré-fritées, l'analyse par DRX n'a révélé que la présence des deux phases SiC et  $ZrB_2$ , ce qui montre qu'elles n'ont pas réagi quantitativement (Fig. 17). De plus, les analyses EDS ont détecté les éléments Zr, Si, C et B mais jamais O (Fig. 18). Ceci confirme qu'il n'y a pas eu d'oxydation pendant la phase de pré-frittage en four, sachant qu'une telle réaction est très peu probable dans des fours à résistor de graphite.



**Fig. 16** : Images MEB d'une pastille composite  $ZrB_2$  – SiC, pré-frittée à 60 % : a) vue de dessus et b) vue en coupe fracturée.

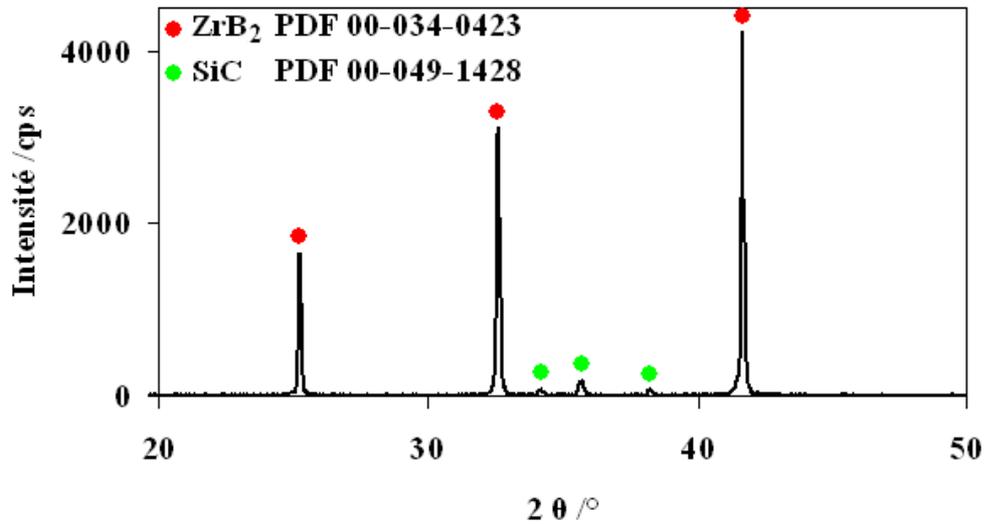


Fig. 17 : Diffractogramme X d'un échantillon  $ZrB_2 - SiC$  pré-fritté à 60 %.

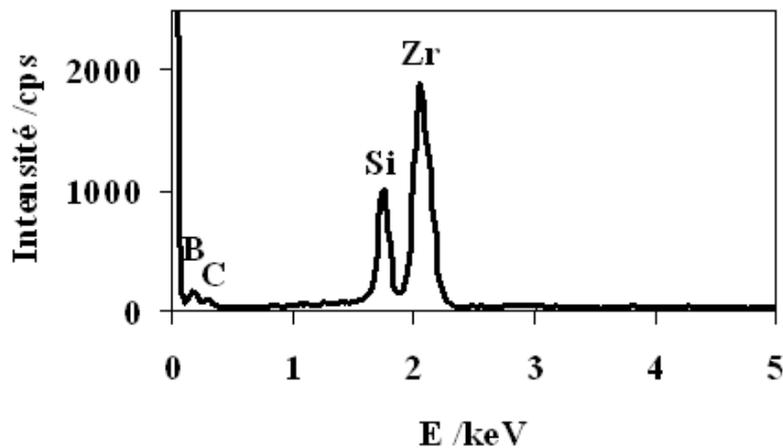


Fig. 18 : Spectre EDS de la surface d'un échantillon pré-fritté à 60 %.

### 2.3.1.3 Les pré-frittés à 75 % de la densité théorique

Ces échantillons, d'environ 9 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, sont utilisés plus tard pour des oxydations laser de surface, présentées au chapitre 5.

Leur préparation post-frittage est analogue à celle des pré-frittés à 60 %. Une fois encore, les analyses par DRX (Fig. 19) et par EDS (Fig. 20) confirment que les pré-frittés ne sont pas oxydés et que les composés  $ZrB_2$  et  $SiC$  n'ont pas réagi ensemble. En revanche, la morphologie des grains a changé puisqu'ils exhibent une plus grande cohésion en comparaison avec les pré-frittés à 60 %, ce qui confirme que le frittage a été plus important. Ceci est visible sur les images MEB en vue de dessus (face polie,  $R_a = 3 \mu m$ ) et en coupe fracturée d'une pastille pré-frittée à 75 %, données aux Figs. 21a et Fig. 21b, respectivement.

La Fig. 21c montre, grâce à un cliché en mode BSE, que les phases  $ZrB_2$  (claires) et SiC (sombres) sont régulièrement réparties, et donc que le mélange des poudres de départ était bien homogène.

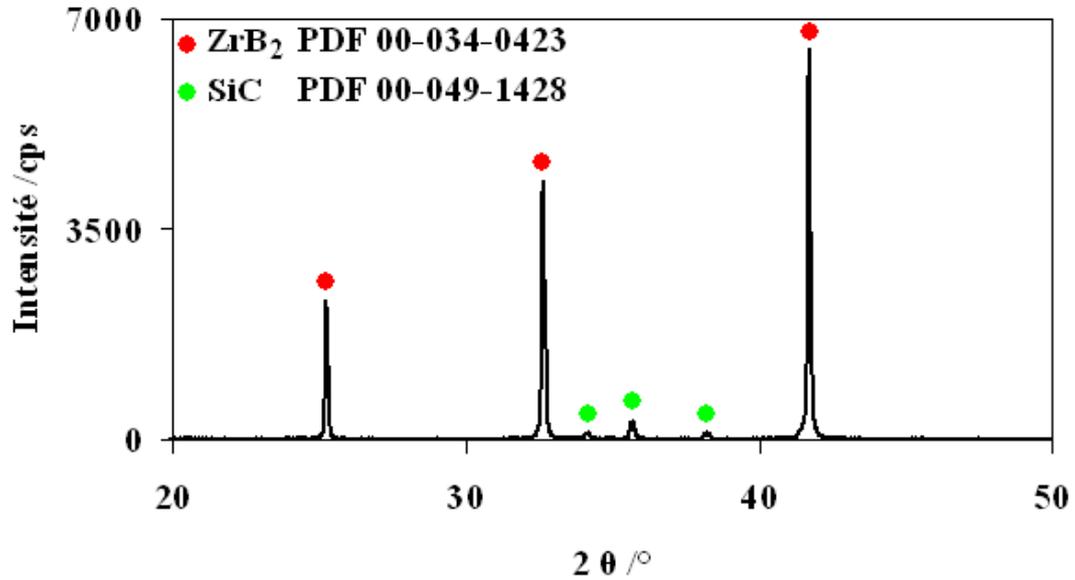


Fig. 19 : Diffractogramme X d'un échantillon  $ZrB_2$  – SiC pré-fritté à 75 %.

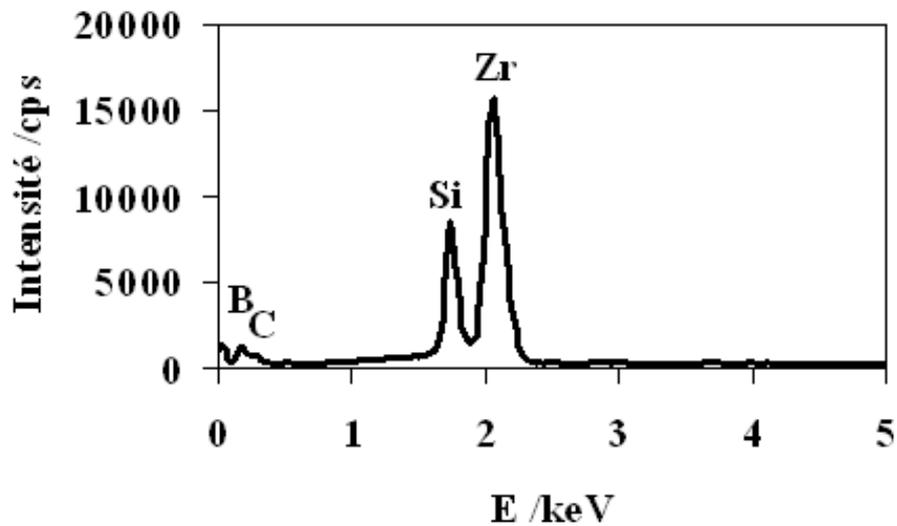
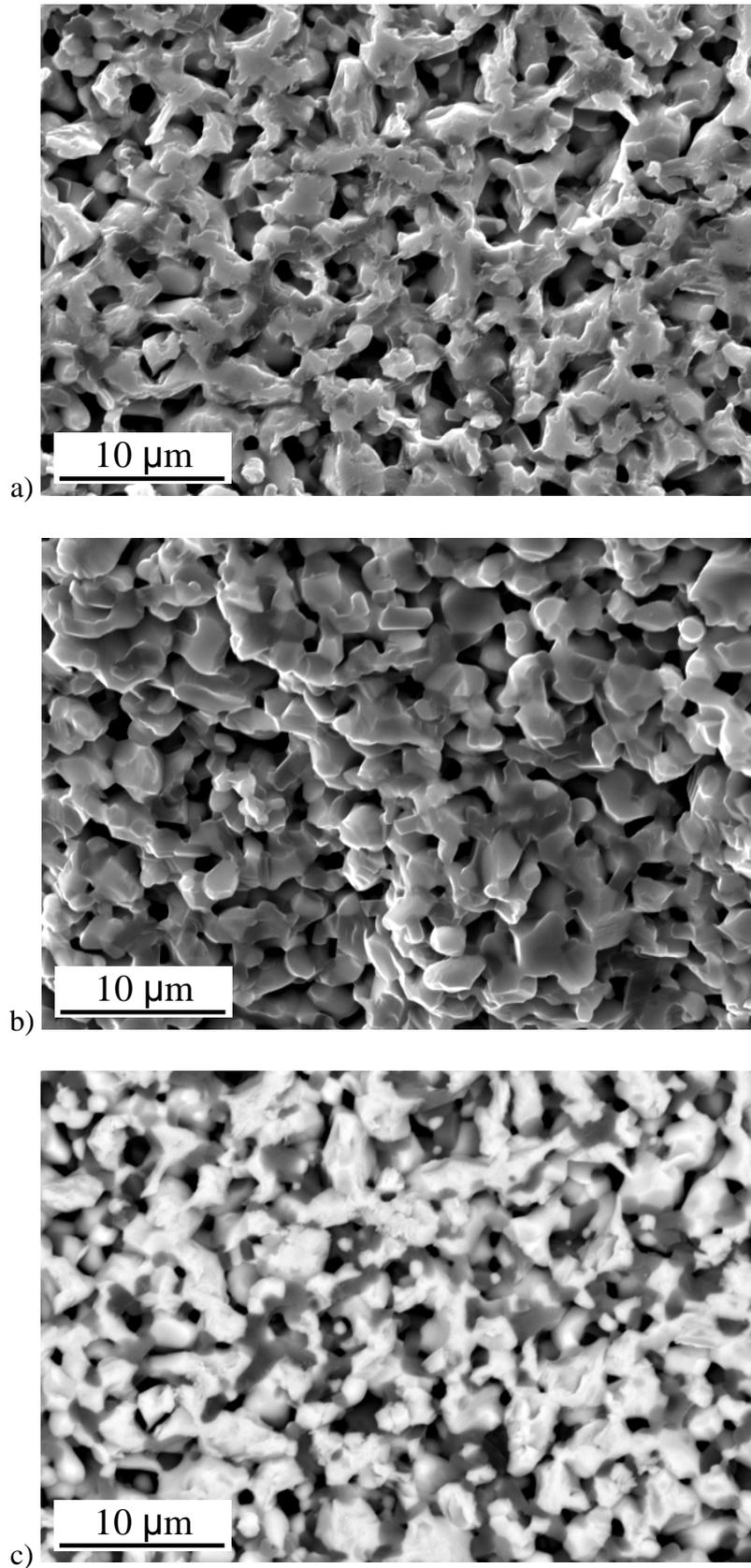


Fig. 20 : Spectre EDS de la surface d'un échantillon pré-fritté à 75 %.



**Fig. 21** : Images MEB d'une pastille composite ZrB<sub>2</sub> – SiC, pré-frittée à 75 % : a) vue de dessus et b) vue en coupe fracturée ; c) même vue que a), en mode BSE.

### 2.3.2 Frittage sous charge

#### 2.3.2.1 Protocole expérimental

Un four de frittage sous charge, modèle 200 LC, de marque LPA (La Physique Appliquée, France), a été utilisé lorsqu'une densité de 100 % était visée pour les pastilles  $ZrB_2 - SiC$ .

Un moule en graphite de diamètre interne de 25 mm est placé au centre du résistor en graphite du four. Les parois intérieures du moule sont recouvertes de BN avant d'y introduire les poudres à fritter afin d'éviter une réaction entre celles-ci et le graphite. Avant de commencer à chauffer, le vide est fait dans l'enceinte du four puis elle est remplie d'argon (Air Products, X50S) jusqu'à atteindre la pression atmosphérique et finalement soumise à un balayage d'argon pendant toute la durée du frittage. Le programme utilisé pour le frittage (Fig. 15c) comprend une rampe de montée en température de  $15\text{ °C min}^{-1}$  jusqu'à  $1850\text{ °C}$ , suivie d'un palier isotherme de 2 h, et se termine par une rampe de descente en température de  $8\text{ °C min}^{-1}$ . Une pression constante de 40 MPa est appliquée pendant la montée en température à partir de  $1100\text{ °C}$  et jusqu'à la fin du palier isotherme.

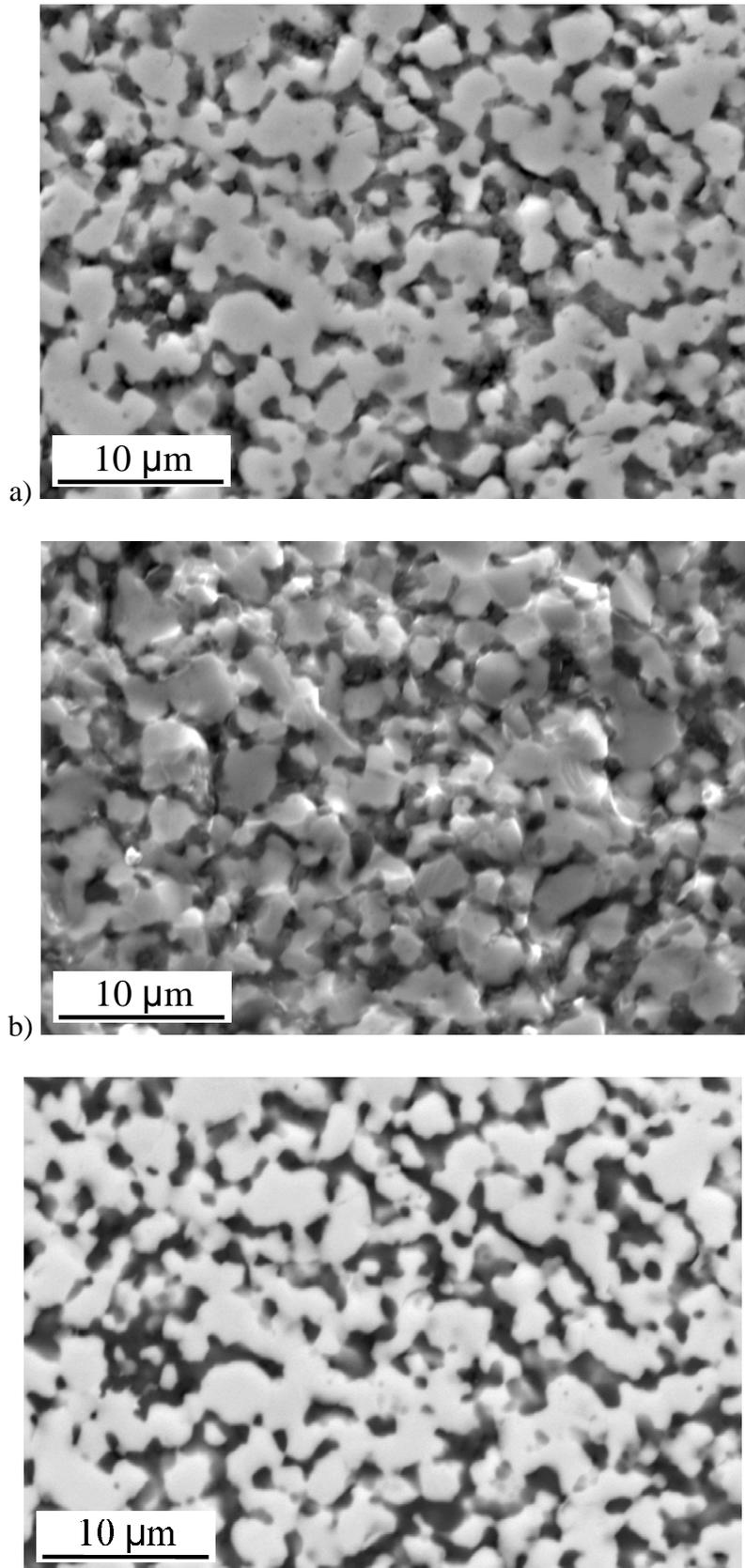
#### 2.3.2.2 Les frittés à environ 100 % de la densité théorique

Les composites frittés sous charge ont une densification d'environ 100 %, calculée comme précédemment pour les pastilles pré-frittées. Ils sont utilisés ultérieurement, pour des oxydations sous air en four, décrites au chapitre 5.

Leur observation au MEB révèle une surface avec une structure comparable à celle classiquement observée par d'autres auteurs (Fig. 22) [18, 22, 46, 64]. Les grains de SiC (phase sombre) sont uniformément dispersés dans la matrice de  $ZrB_2$  (phase claire). Aucune porosité n'est observée, ni intra, ni intergranulaire, ce qui est en accord avec la mesure de densité des pastilles à plus de 98 % de la densité théorique. En revanche, il y a un léger arrachement de grains au niveau de SiC, qui est attribué au polissage. En effet, après avoir été frittées sous charge les pastilles  $ZrB_2 - SiC$  de 25 mm de diamètre sont découpées et meulées dans le but d'obtenir quatre nouvelles pastilles de 9 mm de diamètre et 2,5 mm d'épaisseur environ. Ces dernières sont ensuite polies jusqu'à un  $R_a$  de  $1\text{ }\mu\text{m}$  à l'aide des grilles abrasives

diamantées RG2, RP1 et RP2, puis des disques de polissages FD3 et FD1 imprégnés des aérosols diamantés 3SP4A et 1SP4A (Escil, France).

Une fois encore, que ce soit sur les faces ou au cœur des pastilles frittées l'analyse par EDS ne révèle que la présence des éléments Zr, Si, C et B sans aucune trace d'oxygène (Fig. 23), ce qui n'est pas surprenant en raison du résistor en graphite du four. Ceci est également confirmé par la DRX puisque seules les phases  $ZrB_2$  et SiC sont présentes sur les diffractogrammes X, comme le montre l'exemple de la Fig. 24. De plus, cela prouve que même dans des conditions de frittage sévères, le  $ZrB_2$  et le SiC ne réagissent pas ensemble de façon quantitative.



**Fig. 22** : Images MEB d'une pastille composite  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ , frittée sous charge à environ 100 % : a) vue de dessus après polissage ( $R_a = 1 \mu\text{m}$ ) et b) vue en coupe fracturée ; c) même vue que a), en mode BSE.

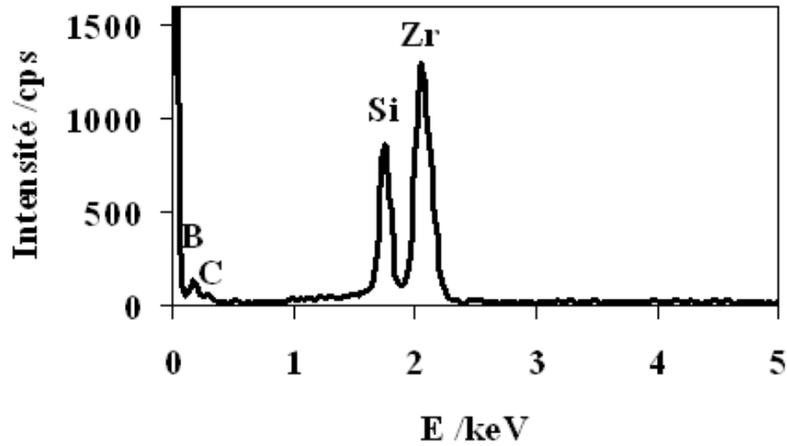


Fig. 23 : Spectre EDS de la surface d'un échantillon fritté sous charge à environ 100 %.

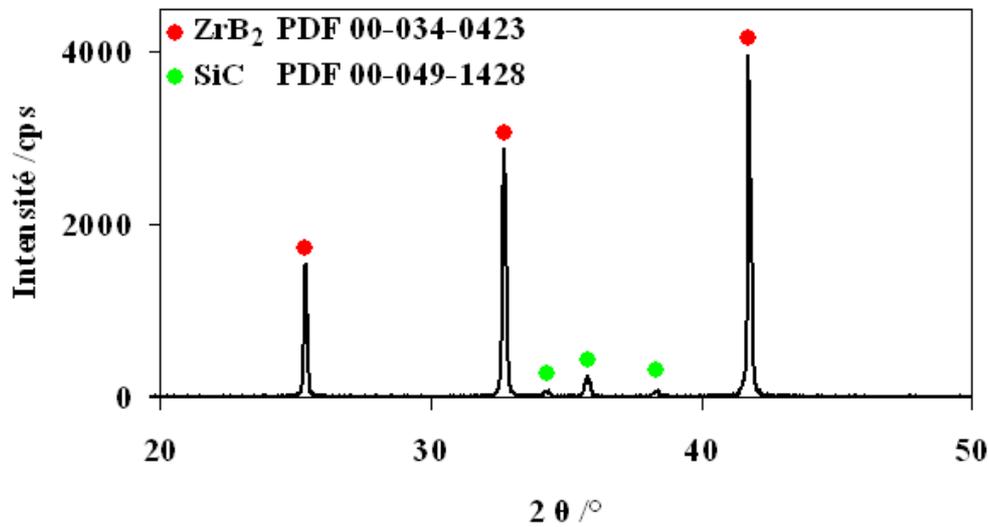
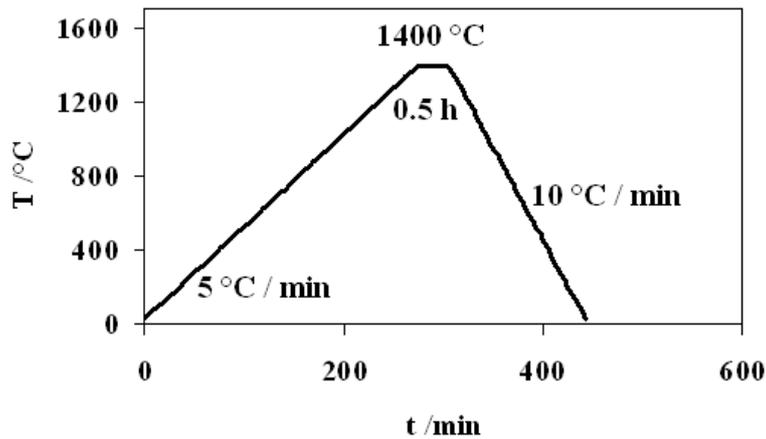


Fig. 24 : Diffractogramme X d'un échantillon ZrB<sub>2</sub> – SiC fritté sous charge à environ 100 %.

### 2.3.3 Four d'oxydation sous air

Il s'agit d'un four VHT 04/17 (Nabertherm GmbH, Allemagne) dont le résistor est en disiliciure de molybdène (MoSi<sub>2</sub>), ce qui lui permet de fonctionner sous air. Les pastilles à oxyder sont posées au centre de l'enceinte du four, sur un support en alumine. Le programme de chauffage (Fig. 25) est composé d'une première rampe de montée en température de 5 °C min<sup>-1</sup> entre la température ambiante et 1400 °C, suivie par un palier de 30 min à 1400 °C. Pour finir, il comporte une descente en température de 10 °C min<sup>-1</sup>. Ce programme de chauffage est le même que celui déjà utilisé par Rezaie *et al.* pour oxyder en four le même type de composite [64].



**Fig. 25** : Programme de chauffage utilisé pour oxyder les composites ZrB<sub>2</sub> – SiC frittés sous charge.

## 2.4 Le laser

Le laser utilisé est un laser à fibre dopée à l'ytterbium (Yb<sup>3+</sup>) émettant un faisceau continu d'une longueur d'onde de 1072 nm. Dans ce sous-chapitre, on présente successivement, de façon succincte, son principe de fonctionnement, ainsi que le dispositif et les protocoles expérimentaux utilisés.

### 2.4.1 Principe de fonctionnement

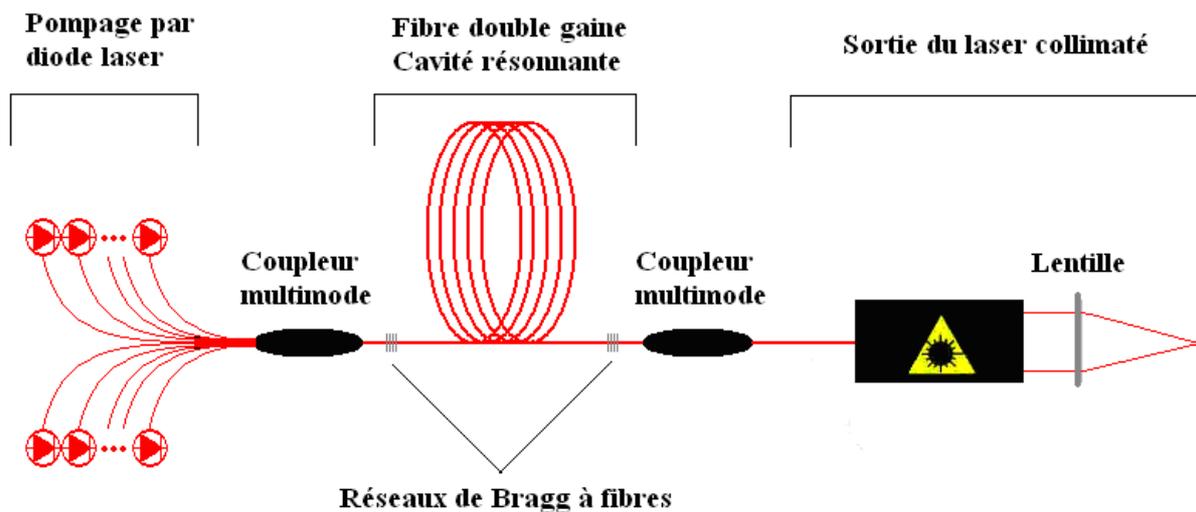
Le fonctionnement des lasers repose sur le principe de l'émission d'un atome excité par une énergie  $h\nu$  qui passe de son état fondamental  $E_1$  à un état excité  $E_2$ . Quand il se désexcite, il repasse de l'état  $E_2$  à  $E_1$  en émettant un photon d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$  avec  $E_1$  l'énergie de l'état fondamental et  $E_2$  celle de l'état excité. Maintenant, si un photon incident provoque la transition  $E_2 \rightarrow E_1$ , on obtient l'émission simultanée de deux photons qui auront la même direction et la même polarisation. On a ainsi un phénomène d'amplification de la lumière [97].

Pour rendre un tel phénomène possible, un laser est constitué de trois éléments : un milieu actif, une source d'énergie pour pompage et une cavité résonnante.

Dans un laser à fibre dopée à l'ytterbium (Fig 26), le pompage se fait à l'aide de diodes laser qui émettent à une longueur d'onde de 976 nm. Le milieu actif est le cœur d'une fibre optique de silice dopée avec des ions ytterbium Yb<sup>3+</sup> qui ont la particularité d'absorber très efficacement les photons associés à cette longueur d'onde [103-105].

La fibre doit être monomode pour obtenir un rayon laser, c'est à dire qu'elle ne doit transmettre qu'une seule longueur d'onde, ce qui implique des diamètres de cœur et de gaines faibles (environ 10  $\mu\text{m}$ ) et rend l'injection de forte puissance de pompe délicate. On utilise alors une gaine multimode, appelée gaine interne et intercalée entre le cœur et la gaine externe de la fibre. Les indices de réfraction des trois milieux sont croissants de la gaine externe vers le cœur et il y a ainsi une réflexion totale à l'interface gaine externe/gaine interne ainsi qu'un phénomène de réflexion/transmission à l'interface cœur/gaine interne. Par conséquent, lors de sa propagation, le rayonnement de pompe traverse périodiquement le cœur dopé en ions  $\text{Yb}^{3+}$  et provoque l'inversion de population dans ce dernier. Le rayon laser résultant a une longueur d'onde de 1072 nm située dans le proche infrarouge [104, 105].

Les extrémités de la cavité résonnante sont des réseaux de Bragg à fibres, c'est à dire des fibres optiques dans lesquelles l'indice de réfraction du cœur varie périodiquement et qui sélectionnent une étroite bande de longueur d'onde en transmission [105].



**Fig. 26** : Principe de fonctionnement d'un laser à fibre dopée à l'ytterbium.

### 2.4.2 Dispositif laser

Il s'agit d'un laser à fibre dopée à l'ytterbium à faisceau continu, modèle LCF100 d'IPG, Oxford, USA. Sa longueur d'onde de 1072 nm permet au faisceau d'être transportable par fibre optique. Il comprend un module d'alimentation, un boîtier de contrôle et une fibre optique munie d'un extenseur permettant d'obtenir un faisceau de 5 mm de diamètre en sortie de fibre [105].

La puissance maximale délivrée est de 100 W mais elle a été limitée à 90 W au maximum lors des traitements laser effectués pour éviter une surchauffe de l'appareil. Les montées en puissance en fonction du temps sont données Fig. 27, pour des puissances entre 10 et 90 W, par pas de 10 W. Cette figure permet de se rendre compte qu'il faut au laser environ 10 s pour atteindre 90 % de la puissance demandée et 20 s environ pour 100 %.

Un réducteur de faisceau (modèle 2x-8x1064 de Linos Photonics GmbH, Allemagne) est placé en bout de fibre et permet de diviser le diamètre du faisceau jusqu'à 8 fois sans le décollimater, c'est à dire que les rayons restent parallèles entre eux. Comme le montre la Fig. 28, cela permet d'augmenter considérablement la densité de puissance du faisceau laser. Cette densité de puissance,  $\rho$ , exprimée en  $W m^{-2}$ , ou plus communément en  $W cm^{-2}$ , est calculée d'après l'équation  $\rho = P / S$ , où est la  $P$  la puissance en W et  $S$  la surface irradiée en  $cm^2$ . Afin d'en faciliter la lecture et puisque dans la suite de cette thèse, la densité de puissance ne dépasse jamais  $11,5 kW cm^{-2}$ , les valeurs de  $\rho$  sont limitées à  $15 kW cm^{-2}$  dans la Fig. 28.

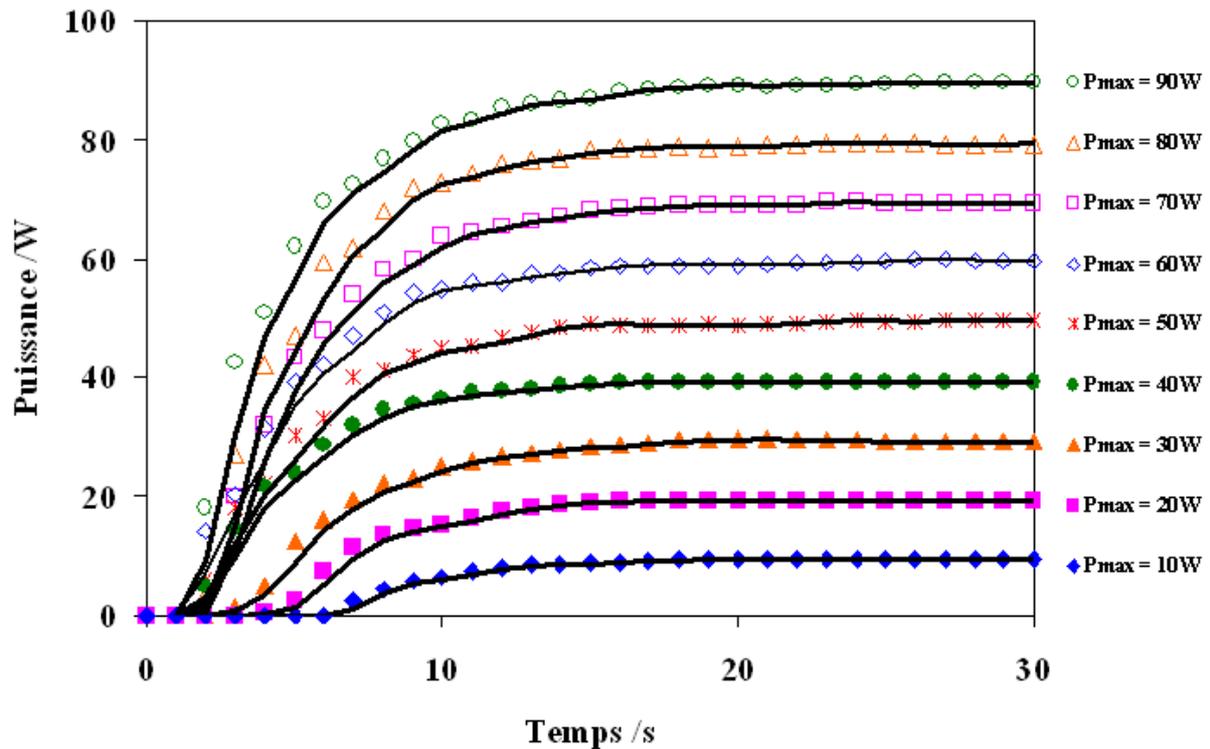


Fig. 27 : Montées en puissance en fonction du temps, pour des puissances entre 10 et 90 W.

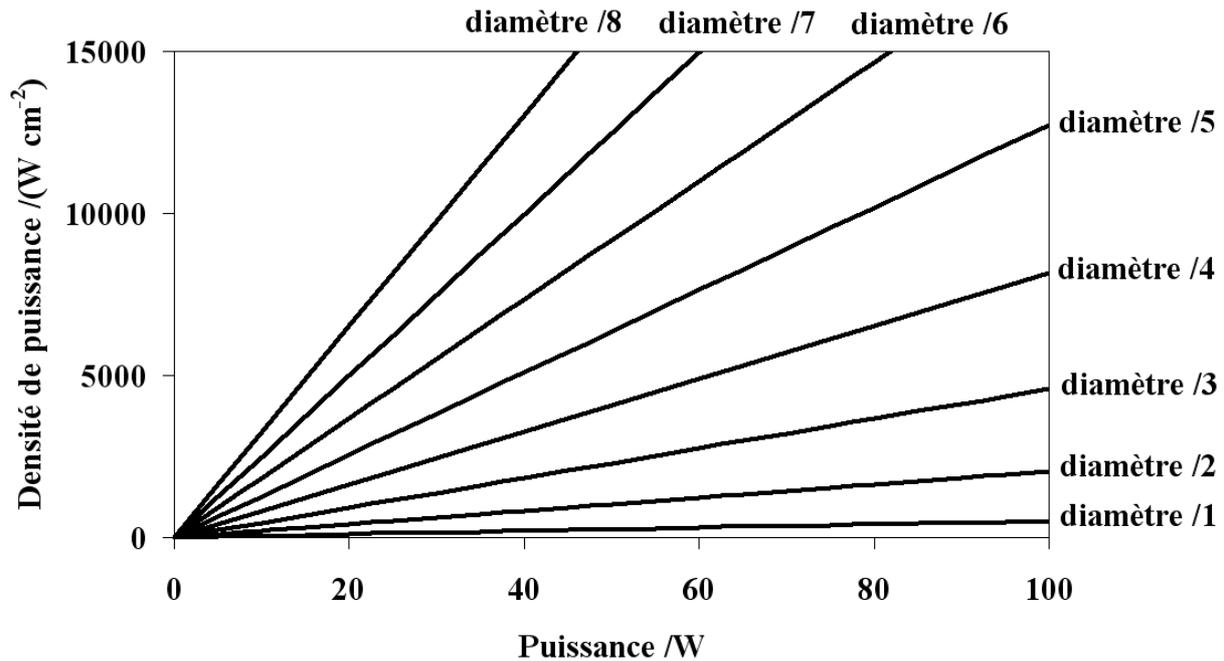


Fig. 28 : Densités de puissance en fonction du facteur de division du diamètre du faisceau laser.

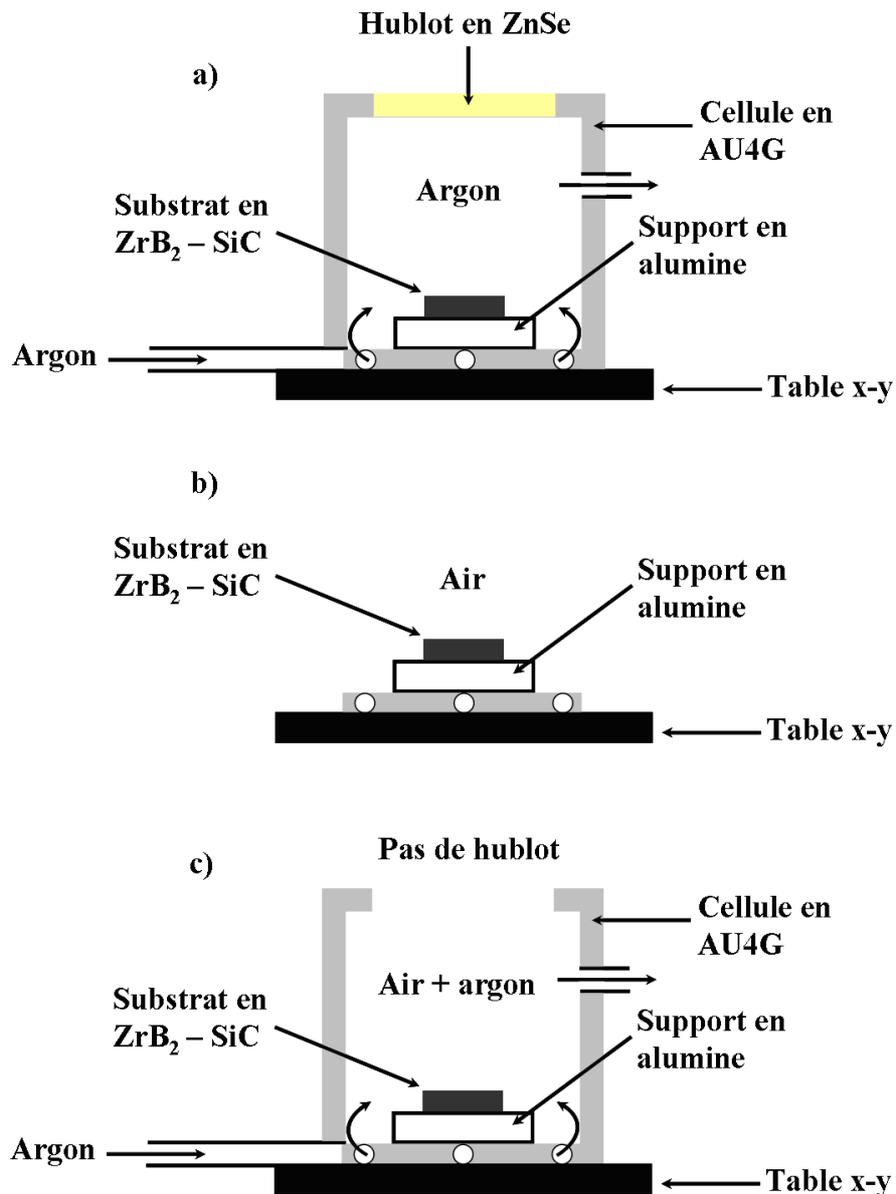
### 2.4.3 Protocoles expérimentaux

Pour les tirs lasers sous atmosphère protectrice, les échantillons pré-frittés sont placés dans une enceinte faite en alliage AU4G avec un socle en alumine. La cellule utilisée est schématisée Fig. 29a. L'enceinte est percée pour permettre l'injection d'argon (Air Liquide, grade Alphagaz 1) et ainsi pouvoir travailler sous atmosphère protectrice. On utilise un débit de  $2,8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Le dessus de l'enceinte est muni d'un hublot (CVI, France) en silice, recouvert d'un film de séléniure de zinc (ZnSe), assurant la transmission de plus de 99,75 % du rayon laser. L'enceinte est fixée sur une table de déplacement "x-y", modèle MILS100CC, de marque Newport, couplée à un contrôleur deux axes ESP300-11N1N1. Le contrôleur est lui-même relié à un ordinateur, ce qui permet de programmer divers motifs pour le traitement laser grâce au logiciel ESP Util.

Pour les tirs lasers sous atmosphère oxydante, deux protocoles différents ont été utilisés. Premièrement, une série de tirs laser a été réalisée dans l'air, c'est-à-dire que les pastilles ont été placées directement sur le socle en alumine, sur la table "x-y" (Fig. 29b). Deuxièmement, une série de tirs lasers a été effectuée sous balayage d'argon (Air Liquide, grade Alphagaz 1) avec un débit de  $2,8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Cette fois-ci, les échantillons ont été placés dans la cellule en alliage AU4G, mais sans le hublot du dessus (Fig. 29c). Cela a

permis de travailler dans une atmosphère ayant une pression partielle d'oxygène plus faible que celle de l'air, mais non connue précisément.

Le choix des paramètres tels que le déplacement du faisceau laser sur la surface des échantillons, sa puissance, son diamètre, sa vitesse de déplacement ou le nombre de cycles effectués, seront discutés plus loin dans les chapitres correspondant respectivement aux tirs laser sous argon et sous atmosphère oxydante.



**Fig. 29** : Schéma de la cellule utilisée pour réaliser les traitements laser. Les configurations sont données pour les différentes atmosphères de travail : a) dans l'argon, b) sous flux d'argon dans l'air et c) dans l'air.



**Chapitre 3 : Diagrammes de volatilité  
des systèmes  $\text{ZrB}_2 - \text{O}_2$  et  $\text{SiC} - \text{O}_2$**



## Chapitre 3 : Diagrammes de volatilité des systèmes $ZrB_2 - O_2$ et $SiC - O_2$

Les diagrammes de volatilité sont des représentations thermodynamiques permettant de prévoir les espèces gazeuses ou condensées qui se forment durant l'oxydation des matériaux à une température donnée. Il est important ici de noter qu'ils ne définissent pas de domaines de stabilité propres des espèces, mais seulement des domaines de prédominance. Les diagrammes de volatilité des systèmes  $ZrB_2 - O_2$  et  $SiC - O_2$  en fonction de la pression partielle de dioxygène ( $P_{O_2}$ ) ont déjà été étudiés par plusieurs auteurs [19, 21, 22, 51].

Dans ce chapitre, on explique en détail la construction des diagrammes de volatilité du carbure  $SiC$  et du diborure  $ZrB_2$ , à l'aide des tables thermodynamiques JANAF [106]. Ces diagrammes sont tracés dans un premier temps à 1700 K ( $\approx 1400$  °C) car c'est la température utilisée pour les oxydations en four. Puis, ils sont présentés pour 2400, 2700 et 3000 K car c'est la gamme de température estimée lors des traitements laser de surface.

### 3.1 Diagrammes de volatilité de $SiC$

Ces diagrammes ont déjà été étudiés par le passé [21, 57, 59], mais les réactions considérées ainsi que la valeur de la pression partielle en monoxyde de carbone ( $P_{CO}$ ), fixée arbitrairement, diffèrent d'un auteur à l'autre. Par conséquent, l'allure des diagrammes de volatilité obtenus par ces auteurs est variable aussi. Les réactions considérées ainsi que les logarithmes décimaux de leurs constantes d'équilibre,  $\log K_i$ , sont réunis dans le Tableau 2.

Réactions	log $K_i$			
	1700 K	2400 K	2700 K	3000 K
(1) $SiC(s) + 1,5 O_2 \rightarrow SiO_2(l) + CO(g)$	24,955	16,593	14,349	12,559
(2) $SiC(s) + O_2 \rightarrow SiO(g) + CO(g)$	13,699	12,242	11,823	11,477
(3) $SiC(s) + 0,5 O_2 \rightarrow Si(g) + CO(g)$	0,076	3,603	4,534	5,270
(4) $SiC(s) \rightarrow Si(g) + C(s)$	-7,937	-3,343	-2,114	-1,134
(5) $2 SiO_2(l) \rightarrow 2 SiO(g) + O_2$	-22,512	-8,702	-5,052	-2,164
(6) $SiO_2(l) \rightarrow SiO_2(g)$	-9,253	-4,116	-2,761	-1,691
(7) $SiO(g) + 0,5 O_2 \rightarrow SiO_2(g)$	2,003	0,235	-0,235	-0,609
(8) $Si(g) + 0,5 O_2 \rightarrow SiO(g)$	13,623	8,639	7,289	6,207
(9) $2 C(s) + O_2 \rightarrow 2 CO(g)$	16,026	13,892	13,296	12,808

**Tableau 2** : Réactions considérées lors de l'oxydation de SiC et leurs constantes d'équilibre à 1700, 2400, 2700 et 3000 K, d'après [106].

Pour chaque réaction, les pressions partielles des espèces volatiles formées de type  $Si_xC_yO_z$  peuvent s'écrire sous la forme :

$$\log P_{Si_xC_yO_z} = a \log P_{O_2} + b \log K_i + \text{constante} \quad (3.1)$$

en prenant une pression de référence égale à  $10^5$  Pa (cf. Annexe 1). Les équations, pour chaque réaction du Tableau 2, sont données dans le Tableau 3.

Réactions	Equations
(1)	$\log P_{CO} = 1,5 \log P_{O_2} + \log K_1 - 2,5$
(2)	$\log P_{SiO} = \log P_{O_2} - \log P_{CO} + \log K_2 + 5$ Et si $\log P_{CO} = \log P_{SiO}$ , alors $\log P_{SiO} = 0,5 \log P_{O_2} + 0,5 \log K_2 + 2,5$
(3)	$\log P_{Si} = 0,5 \log P_{O_2} - \log P_{CO} + \log K_3 + 7,5$ Et si $\log P_{CO} = \log P_{Si}$ , alors $\log P_{Si} = 0,25 \log P_{O_2} + 0,5 \log K_3 + 3,75$
(4)	$\log P_{Si} = \log K_4 + 5$
(5)	$\log P_{SiO} = -0,5 \log P_{O_2} + 0,5 \log K_5 + 7,5$
(6)	$\log P_{SiO_2} = \log K_6 + 5$
(7)	$\log P_{SiO} = \log P_{SiO_2} - 0,5 \log P_{O_2} - \log K_7 + 2,5$ Et si $\log P_{SiO} = \log P_{SiO_2}$ , alors $\log P_{O_2} = -2 \log K_7 + 5$
(8)	$\log P_{Si} = \log P_{SiO} - 0,5 \log P_{O_2} - \log K_8 + 2,5$ Et si $\log P_{Si} = \log P_{SiO}$ , alors $\log P_{O_2} = -2 \log K_8 + 5$
(9)	$\log P_{CO} = 0,5 \log P_{O_2} + 0,5 \log K_9 + 2,5$

**Tableau 3** : Expression des pressions partielles des espèces volatiles formées de type  $Si_xC_yO_z$  pour les différentes réactions considérées lors de l'oxydation de SiC.

Plutôt que de fixer la pression  $P_{CO}$  arbitrairement, elle est prise pour la réaction (2) comme égale à celle du monoxyde de silicium SiO, soit  $P_{CO} = P_{SiO}$ , car d'après la réaction (2), il y a une mole de CO(g) formée pour une mole de SiO(g). De même, pour la réaction (3), il y a une mole de CO(g) formée pour une mole de Si(g) et la pression  $P_{CO}$  est considérée comme égale à celle du silicium gazeux, soit  $P_{CO} = P_{Si}$ . En revanche, pour les réactions (1) et (9),  $P_{CO}$  est exprimée en fonction de  $P_{O_2}$ . Dans les réactions (7) et (8), SiO(g) est considéré comme

étant en équilibre respectivement avec  $SiO_2(g)$  et  $Si(g)$  c'est-à-dire  $P_{SiO} = P_{SiO_2}$  et  $P_{SiO} = P_{Si}$ . La résolution des équations donne alors  $P_{O_2} = \text{constante}$  et les réactions (7) et (8) sont représentées par des droites verticales sur les diagrammes de volatilité. Au contraire, les réactions (4) et (6) ne font pas apparaître l'oxygène et les solutions à leurs équations sont par conséquent indépendantes de  $P_{O_2}$ . Elles sont donc représentées par des droites horizontales sur les diagrammes de volatilité.

Il est important ici de rappeler que espèces gazeuses ne possèdent pas de domaines de stabilité propres, mais seulement des domaines où une espèce est majoritaire. Pour cette raison, la séparation entre deux espèces gazeuses,  $Si(g)$  et  $SiO(g)$  par exemple, est représentée par une ligne en pointillés. Sur cette ligne, les deux pressions partielles sont égales, et plus on s'éloigne vers la gauche, plus  $P_{SiO}$  devient faible devant  $P_{Si}$ . Par exemple, à 1700 K, pour  $P_{O_2} = 10^{-30}$  Pa et  $P_{Si} = 10^{-5}$  Pa,  $P_{SiO}$  ressort à  $10^{-8,9}$  Pa, soit 8000 fois plus faible que  $P_{Si}$ .

Le diagramme de volatilité de  $SiC$  établi à 1700 K est donné à la Fig. 30, tandis que ceux tracés à 2400, 2700 et 3000 K sont superposés sur la Fig. 31. Il apparaît ainsi que le carbure  $SiC$  n'est thermodynamiquement stable sous oxygène qu'à de très faibles  $P_{O_2}$ . Dans l'air ( $P_{O_2} \approx 2 \times 10^4$  Pa), il s'oxyde en donnant de la silice liquide en équilibre avec  $SiO_2(g)$  ou  $SiO(g)$  selon la température, ces gaz ayant des pressions partielles élevées atteignant  $10^{4,268}$  Pa à 3000 K. Dans ces conditions, une vaporisation intense de  $SiO_2(l)$  doit se produire, surtout en présence d'un courant gazeux. Pour des pressions partielles en dioxygène plus réduites, on observe que la pression d'équilibre de  $SiO(g)$  atteint des valeurs particulièrement élevées à la jonction des droites (1), (2) et (5), qui dépassent  $10^5$  Pa dès avant 2400 K. Cela signifie que l'oxydation, à pression atmosphérique, devient intense pour ces faibles  $P_{O_2}$ , jusqu'à saturation de l'atmosphère en  $SiO(g)$ , pourvu qu'il y ait suffisamment d'oxygène pour alimenter la réaction. Si ce n'est pas le cas, on peut s'attendre à ce que  $P_{O_2}$  chute jusqu'à de très faibles valeurs, c'est-à-dire que l'on doit se déplacer, probablement très rapidement, vers la gauche du diagramme de volatilité, entraînant la formation de silicium gazeux et de carbone solide pour  $P_{O_2} < 10^{-26,8}$  Pa à 1700 K par exemple. La pression partielle maximale en dioxygène pour la formation de carbone solide augmente avec la température pour atteindre  $10^{-10,1}$  Pa à 3000 K.

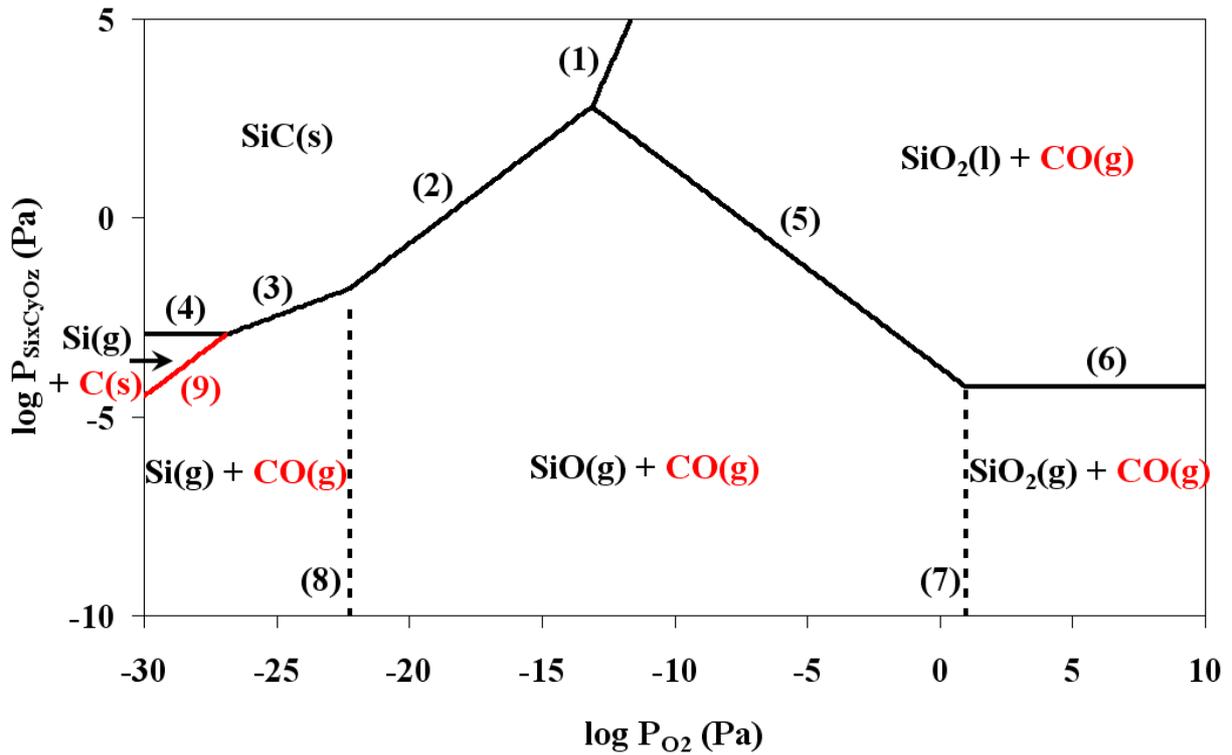


Fig. 30 : Diagramme de volatilité du système  $SiC - O_2$  à 1700 K.

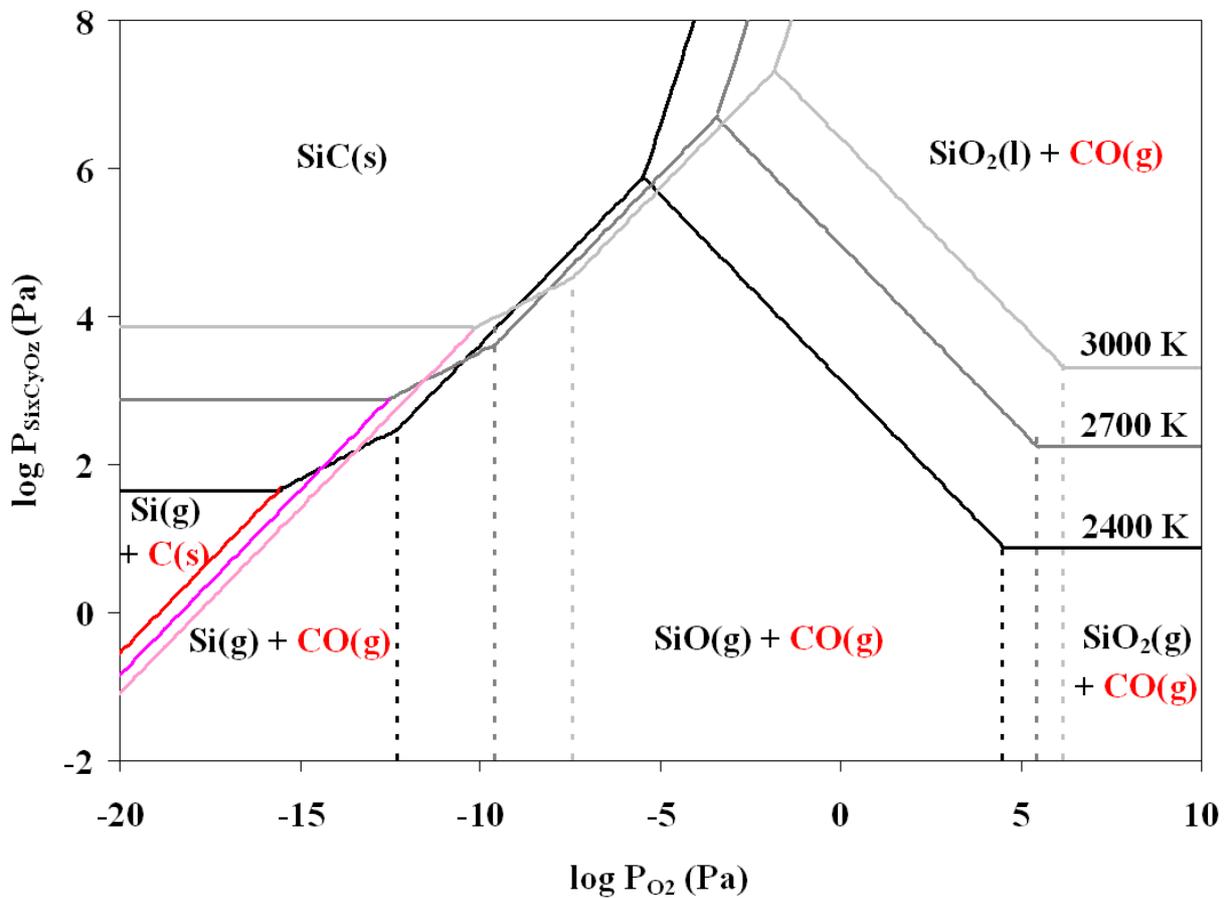
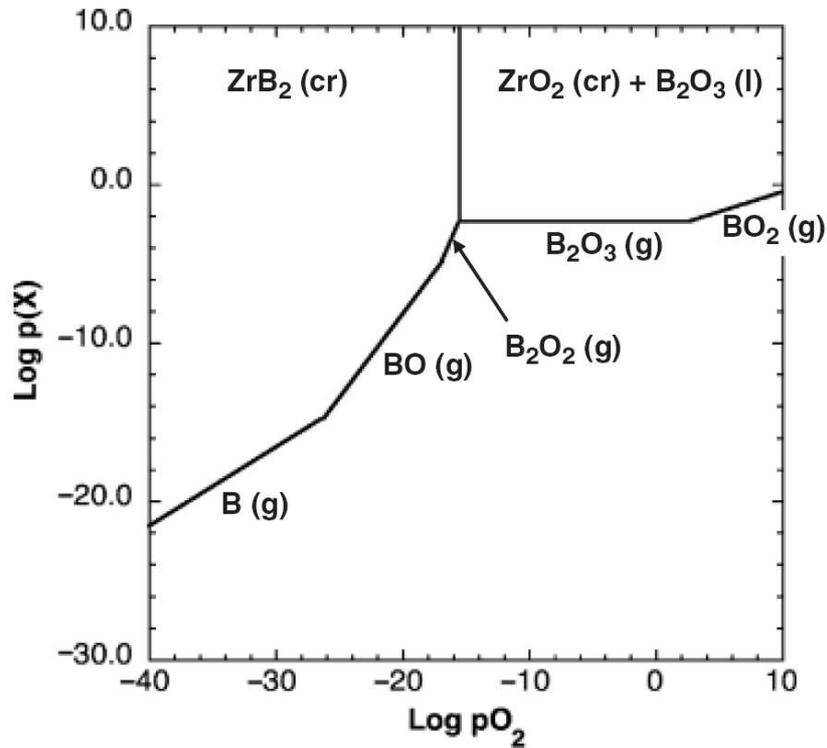


Fig. 31 : Diagrammes de volatilité du système  $SiC - O_2$  à 2400, 2700 et 3000 K.

### 3.2 Diagrammes de volatilité de $ZrB_2$

Les diagrammes de volatilité de  $ZrB_2$  en fonction de  $P_{O_2}$  ont aussi été étudiés dans la littérature, en particulier par Fahrenholtz [21, 49]. Le diagramme  $ZrB_2 - O_2$  obtenu par ce dernier à 1800 K est représenté à la Fig. 32.



**Fig. 32** : Diagramme de volatilité du système  $ZrB_2 - O_2$  à 1800 K, d'après [49]. A noter que la pression de référence égale à  $10^5$  Pa n'a pas été utilisée pour la construction de ce diagramme

Les réactions considérées pour tracer le diagramme de la Fig. 32 sont présentées dans le Tableau 4. En se servant des mêmes réactions, et en considérant les logarithmes décimaux de leurs constantes d'équilibre,  $\log K_i$ , également répertoriés dans le Tableau 4, il est possible d'extrapoler les résultats de Fahrenholtz à 1700, 2400, 2700 et 3000 K.

Réactions	log $K_i$			
	1700 K	2400 K	2700 K	3000 K
(10) $\text{ZrB}_2(\text{s}) + 2,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$	41,801	24,240	19,533	15,775
(11) $\text{ZrB}_2(\text{s}) + 2,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$	38,695	24,400	20,599	17,517
(12) $\text{ZrB}_2(\text{s}) + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s}) + \text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$	30,310	19,464	16,534	14,185
(13) $\text{ZrB}_2(\text{s}) + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s}) + 2 \text{BO}(\text{g})$	24,582	17,680	15,802	14,286
(14) $\text{ZrB}_2(\text{s}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s}) + 2 \text{B}(\text{g})$	-3,810	-0,544	0,328	1,018
(15) $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$	-3,106	0,205	1,066	1,742
(16) $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BO}_2(\text{g})$	-7,251	-1,508	0,007	1,207
(17) $\text{B}(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{BO}(\text{g})$	14,196	9,112	7,737	6,634
(18) $\text{ZrB}_2(\text{s}) + 2 \text{BO}(\text{g}) + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{s}) + 2 \text{B}_2\text{O}_2$	36,038	21,248	17,266	14,084
(19) $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$	8,385	4,981	4,065	3,332
(20) $2 \text{B}_2\text{O}_3(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BO}_2(\text{g}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$	-1,039	-1,918	-2,125	-2,277

**Tableau 4** : Réactions considérées lors de l'oxydation de  $\text{ZrB}_2$ , d'après [49], et leurs constantes d'équilibre à 1700, 2400, 2700 et 3000 K, d'après [106].

Pour chaque réaction, les pressions partielles des espèces volatiles  $\text{Zr}_x\text{B}_y\text{O}_z$  formées peuvent s'exprimer de manière analogue à l'Eq. (3.1) ci-dessus, en prenant toujours une pression de référence égale à  $10^5$  Pa. La résolution des équations obtenues est donnée, pour chaque réaction considérée, dans le Tableau 5.

Réactions	Résolution des équations
(10)	$\log P_{O_2} = -0,4 \log K_{10} + 5$
(11)	$\log P_{B_2O_3} = 2,5 \log P_{O_2} + \log K_{11} - 7,5$
(12)	$\log P_{B_2O_2} = 2 \log P_{O_2} + \log K_{12} - 5$
(13)	$\log P_{BO} = \log P_{O_2} + 0,5 \log K_{13}$
(14)	$\log P_B = 0,5 \log P_{O_2} + 0,5 \log K_{14} + 2,5$
(15)	$\log P_{B_2O_3} = \log K_{15} + 5$
(16)	$\log P_{BO_2} = 0,25 \log P_{O_2} + 0,5 \log K_{16} + 3,75$
(17)	$\log P_{BO} = \log P_B + 0,5 \log P_{O_2} + \log K_{17} - 2,5$ Et si $\log P_{BO} = \log P_B$ , alors $\log P_{O_2} = -2 \log K_{17} + 5$
(18)	$\log P_{B_2O_2} = \log P_{BO} + \log P_{O_2} + 0,5 \log K_{18} - 5$ Et si $\log P_{B_2O_2} = \log P_{BO}$ , alors $\log P_{O_2} = -0,5 \log K_{18} + 5$
(19)	$\log P_{B_2O_3} = \log P_{B_2O_2} + 0,5 \log P_{O_2} + \log K_{19} - 2,5$ Et si $\log P_{B_2O_3} = \log P_{B_2O_2}$ , alors $\log P_{O_2} = -2 \log K_{19} + 5$
(20)	$\log P_{BO_2} = \log P_{B_2O_3} + 0,25 \log P_{O_2} + 0,5 \log K_{20} - 1,25$ Et si $\log P_{BO_2} = \log P_{B_2O_3}$ , alors $\log P_{O_2} = -2 \log K_{20} + 5$

**Tableau 5** : Expression des pressions partielles en espèces volatiles formées de type  $Zr_xB_yO_z$  pour les différentes réactions considérées lors de l'oxydation de  $ZrB_2$ .

La réaction (10) ne fait pas apparaître d'autre espèce gazeuse que l'oxygène et par conséquent son équation est de la forme  $P_{O_2} = \text{constante}$ . Elle est donc représentée par une droite verticale, en trait continu car elle sépare des phases condensées. De même, si l'on considère les équilibres  $P_{BO} = P_B$ ,  $P_{B_2O_2} = P_{BO}$ ,  $P_{B_2O_3} = P_{B_2O_2}$ , et  $P_{BO_2} = P_{B_2O_3}$ , pour les

réactions (17), (18), (19) et (20), les solutions des équations prennent aussi la forme  $P_{O_2} = \text{constante}$ , ce qui conduit également à des droites verticales. Cette fois-ci, elles sont représentées en pointillés car elles séparent des espèces gazeuses. De plus, l'oxygène n'apparaît pas dans la réaction (15) et la solution à son équation est donc indépendante de la  $P_{O_2}$ , ce qui mène à la construction d'une droite horizontale sur les diagrammes de volatilité. A noter, pour finir, que le segment correspondant à la réaction (11) n'est pas visible à sur le diagramme à 1700 K, même s'il est théoriquement présent.

Le diagramme de volatilité de  $ZrB_2$  construit à 1700 K, est présenté Fig. 33 et ceux obtenus à 2400, 2700 et 3000 K sont superposés sur la Fig. 34. Le diborure  $ZrB_2$ , tout comme le carbure  $SiC$ , n'est thermodynamiquement stable sous oxygène qu'à de très faibles  $P_{O_2}$ . Dans l'air, il s'oxyde en donnant de la borine liquide en équilibre avec  $B_2O_3(g)$  qui a une pression partielle de  $10^{1,894}$  Pa à 1700 K et atteint la valeur très élevée de  $10^{6,742}$  Pa à 3000 K. Dans ces conditions, une vaporisation intense de  $B_2O_3(l)$  est à prévoir, surtout en présence d'un flux d'argon. Pour des pressions partielles en dioxygène plus réduites, la pression partielle de  $B_2O_3(g)$  reste constante jusqu'à des valeurs de  $P_{O_2}$  relativement faibles ( $10^{-1,31}$  Pa à 3000 K par exemple), voire très faibles ( $10^{-11,72}$  Pa à 1700 K par exemple). L'oxydation de  $ZrB_2$  se fait donc de façon similaire sur une large gamme de  $P_{O_2}$ , à pression atmosphérique. Mais si on se déplace vers de trop faibles pressions partielles de dioxygène, l'espèce gazeuse formée n'est plus  $B_2O_3(g)$  mais  $B_2O_2(g)$ ,  $BO(g)$ , puis  $B(g)$  pour des valeurs respectives de  $P_{O_2}$  de  $10^{-11,77}$ ,  $10^{-13,019}$ , et  $10^{-23,392}$  Pa à 1700 K par exemple. Ces valeurs augmentent quand la température s'élève et atteignent  $10^{-1,664}$ ,  $10^{-2,042}$  et  $10^{-8,268}$  Pa à 3000 K, pour la formation des espèces  $B_2O_2(g)$ ,  $BO(g)$ , puis  $B(g)$ , respectivement.

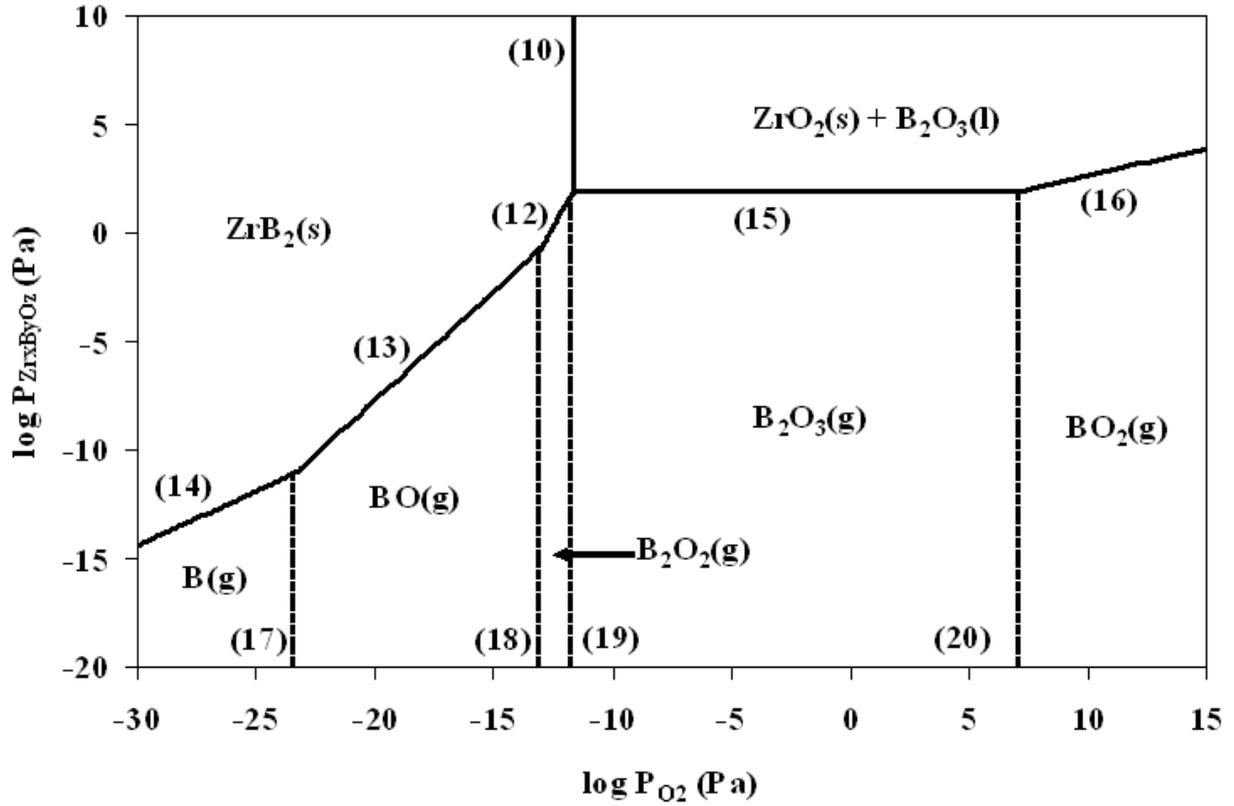


Fig. 33 : Diagramme de volatilité du système  $ZrB_2 - O_2$  à 1700 K.

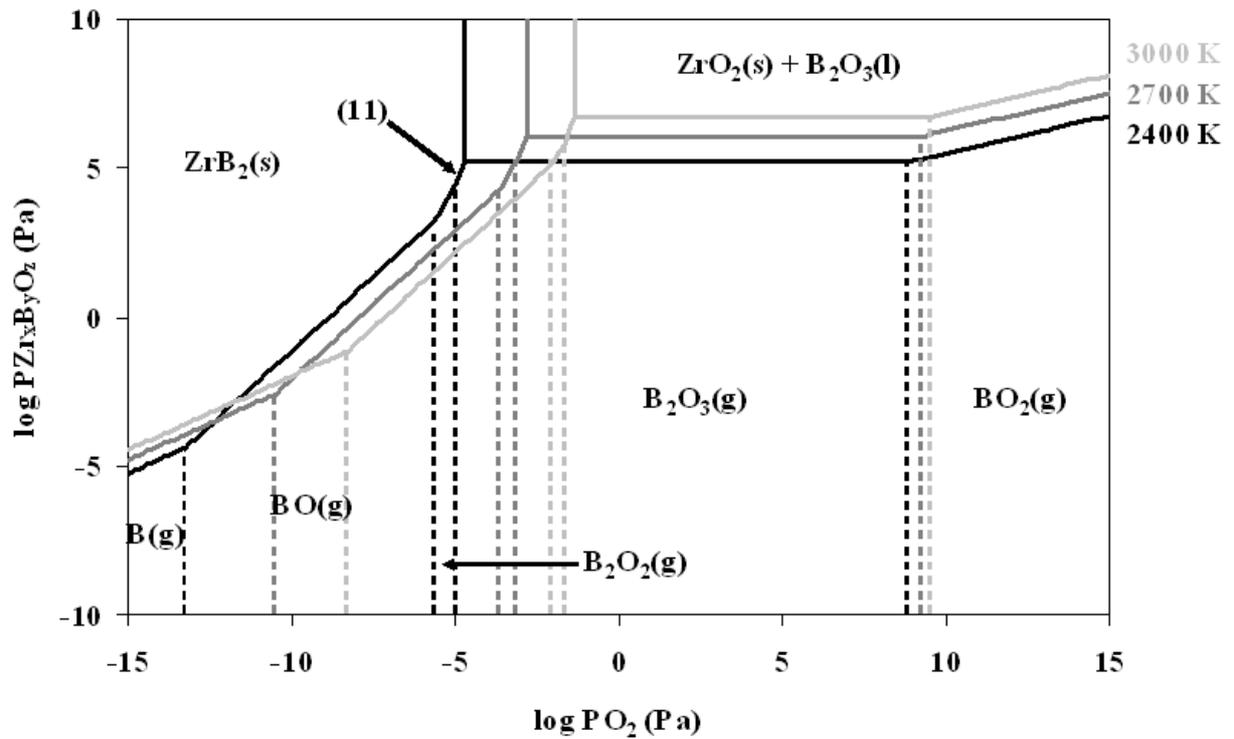


Fig. 34 : Diagrammes de volatilité du système  $ZrB_2 - O_2$  à 2400, 2700 et 3000 K.

### 3.3 Prédiction des phases formées pendant l'oxydation des composites $ZrB_2 - SiC$

Après oxydation en four sous air ( $P_{O_2} \approx 2 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 10^{4,3} \text{ Pa}$ ) à  $1400 \text{ °C}$  ( $\approx 1700 \text{ K}$ ), les phases attendues en surface des échantillons  $ZrB_2 - SiC$  sont  $SiO_2(l)$  (Fig. 30), ainsi que  $ZrO_2(s)$  et  $B_2O_3(l)$  (Fig. 33). Les gaz en équilibre au-dessus des phases condensées sont  $SiO_2(g)$  et  $B_2O_3(g)$  à des pressions respectives de  $10^{-4,253}$  et  $10^{1,894} \text{ Pa}$  à  $1700 \text{ K}$ . La pression partielle de  $B_2O_3$  est relativement élevée, ce qui signifie qu'une volatilisation de cet oxyde est possible quantitativement selon les caractéristiques du réacteur (balayage d'argon et parties froides susceptibles de recondenser les gaz)

Dans la gamme de température  $2400 - 3000 \text{ K}$ , c'est-à-dire celle attendue lors des tirs laser, les diagrammes de volatilité se décalent vers les fortes  $P_{O_2}$ .

Dans l'air, les phases oxydes stables sont toujours  $SiO_2(l)$  et  $ZrO_2(s)$  mais  $B_2O_3$  possède une tension de vapeur trop élevée pour exister sous forme liquide à la pression atmosphérique. A  $2400 \text{ K}$  par exemple, il faudrait  $P_{B_2O_3} > 10^{5,21} \text{ Pa}$  pour conserver la borine liquide stable et à  $3000 \text{ K}$ ,  $P_{B_2O_3} > 10^{6,74} \text{ Pa}$ , c'est-à-dire des pressions partielles de  $B_2O_3$  supérieures à la pression atmosphérique. La borine liquide ne pouvant pas exister à pression atmosphérique à ces températures,  $ZrB_2$  s'oxyde selon la réaction (11) pour donner directement  $ZrO_2(s)$  et  $B_2O_3(g)$  ou selon la réaction (10) mais avec volatilisation immédiate de  $B_2O_3(l)$ . Au-dessus de  $SiO_2(l)$ , la phase gazeuse en équilibre n'est plus  $SiO_2(g)$  mais  $SiO(g)$  à des pressions partielles élevées atteignant  $10^{4,268} \text{ Pa}$  à  $3000 \text{ K}$ . Une forte volatilisation est donc à prévoir, avec une intensité fonction des caractéristiques du réacteur.

Les oxydes attendus en surface des composites  $ZrB_2 - SiC$  après oxydation laser dans l'air sont donc  $ZrO_2(s)$  (Fig. 34) et  $SiO_2(l)$  (Fig. 31).

Maintenant, considérons cette même gamme de température élevée,  $2400 - 3000 \text{ K}$ , mais dans les conditions des traitements lasers dans un mélange air/argon. La pression  $P_{O_2}$  a maintenant une valeur comprise entre celle de l'air et celle de l'argon utilisé, soit environ  $0,2 \text{ Pa} < P_{O_2} < 2 \times 10^4 \text{ Pa}$  ou encore  $10^{-0,7} \text{ Pa} < P_{O_2} < 10^{4,3} \text{ Pa}$ .

En ce qui concerne le carbure  $SiC$  (Fig. 31), la formation de  $SiO_2(l)$  selon la réaction (1) n'est plus possible si  $P_{O_2}$  descend en dessous d'un certain seuil. Les valeurs de ce seuil sont par exemple  $10^{-5,4} \text{ Pa}$  à  $2400 \text{ K}$  et  $10^{-1,8} \text{ Pa}$  à  $3000 \text{ K}$ , mais elles sont inférieures à notre limite basse de  $P_{O_2}$ ,  $10^{-0,7} \text{ Pa}$ . La réaction (1) peut donc toujours se produire et le gaz en équilibre est toujours  $SiO(g)$  à des pressions partielles particulièrement fortes. Là encore, tout

dépend des caractéristiques du réacteur mais si la surface des échantillons est soumise à un balayage d'argon,  $SiO(g)$  formé doit très probablement être évacué en continu. Compte tenu des valeurs élevées des pressions d'équilibre  $P_{SiO}$  au-dessus de  $SiO_2(l)$  pour  $P_{O_2} < 4,3 \text{ Pa}$  ( $10^{4,3} < P_{SiO} < 10^{7,4} \text{ Pa}$ ), il serait donc surprenant de pouvoir former  $SiO_2(l)$  de façon quantitative.

Pour le diborure  $ZrB_2$  (Fig. 34), l'oxydation selon la réaction (10) n'est plus possible pour des valeurs seuils  $P_{O_2} = 10^{-5,7} \text{ Pa}$  à 2400 K ou  $P_{O_2} = 10^{-1,3} \text{ Pa}$  à 3000 K par exemple. La limite basse de la pression partielle de dioxygène étant  $P_{O_2} = 10^{-0,7} \text{ Pa}$ , la réaction (10) peut donc toujours se produire mais avec volatilisation immédiate de  $B_2O_3(l)$  vu que la pression partielle d'équilibre de  $B_2O_3(g)$  est alors supérieure à la pression atmosphérique. La réaction (11) est également encore possible.

Après oxydation laser des composites  $ZrB_2 - SiC$  dans un mélange air/argon, l'espèce attendue en surface est donc  $ZrO_2(s)$  seule avec éventuellement des traces de silice liquide.

**Chapitre 4 : Traitements laser sous  
argon des composites  $ZrB_2$  – SiC poreux**



## **Chapitre 4 : Traitements laser sous argon des composites ZrB<sub>2</sub> – SiC poreux\***

Le laser utilisé durant cette thèse a permis de synthétiser antérieurement une couche dense de ZrC pur, sur et à partir d'un substrat de ZrC poreux, grâce à des traitements de surface sous argon [7]. L'avantage de travailler sous argon est de limiter l'influence des réactions d'oxydation susceptibles de se produire lors de traitements sous atmosphère oxydante. Il s'agit ici, dans un premier temps, de tester l'effet de ce procédé sur les composites ZrB<sub>2</sub> – SiC, sachant que le comportement de ce type de composites sous irradiation laser est méconnu. Les montées et descentes en température imposées sont très brutales, les températures atteintes sont très élevées, et les cinétiques de réaction s'en trouvent bouleversées par rapport aux études antérieures en four traditionnel.

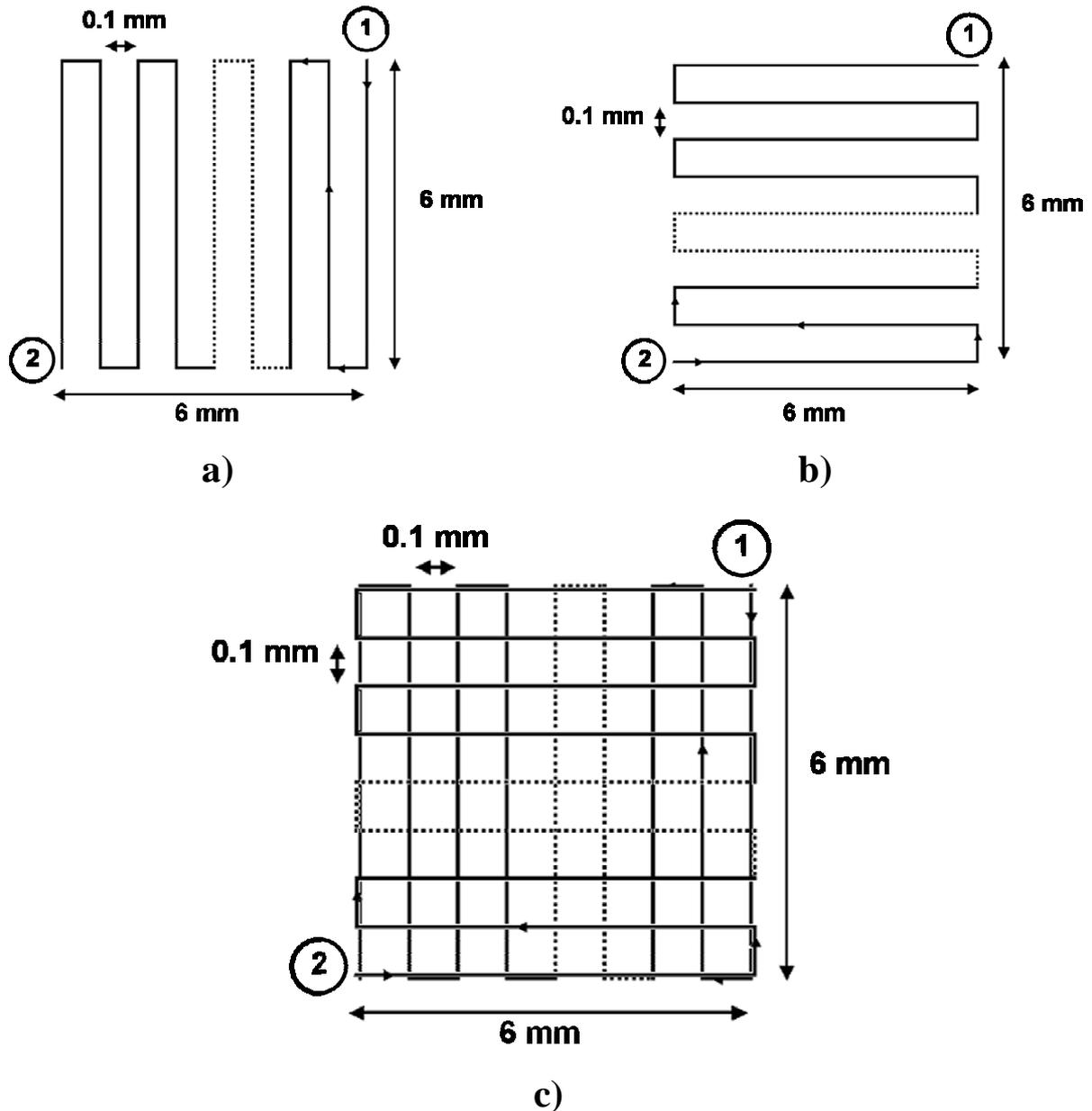
### **4.1 Influence de la vitesse et du nombre de cycles du traitement laser**

Les densifications de surface à l'aide d'un traitement laser sous argon ont été effectuées sur des composites denses à 60 %, préparés comme indiqué au § 2.3.1 ci-dessus. Une grande porosité du substrat a été choisie ici car la densification laser finale est plus aisée à réaliser et nécessite une densité de puissance inférieure pour fondre la surface des échantillons quand ceux-ci ne sont que peu densifiés. En effet, à cause de la grande conductivité thermique des matériaux utilisés, les pertes de chaleur par transfert thermique à travers la masse sont moins importantes pour des pastilles de faible densité.

Le trajet du laser sur la surface des échantillons est schématisé à la Fig. 35. Il s'agit d'une maille composée de créneaux espacés de 0,1 mm formant au final un carré de 6 × 6 mm<sup>2</sup>. Le chemin 1 → 2 est d'abord réalisé (Fig. 35a), tout de suite suivi par le chemin 2 → 1 (Fig. 35b) qui se superpose perpendiculairement sur le chemin 1 → 2. L'ensemble des deux chemins, 1 → 2 + 2 → 1, constitue un seul cycle laser (Fig. 35c). Ce type de motif laser a été choisi car il est classiquement utilisé pour les traitements laser de surface et permet d'optimiser le recouvrement entre les pistes laser. Le but est de rechercher des états de surface les plus homogènes possibles et sans défauts tels des fissures ou des porosités.

---

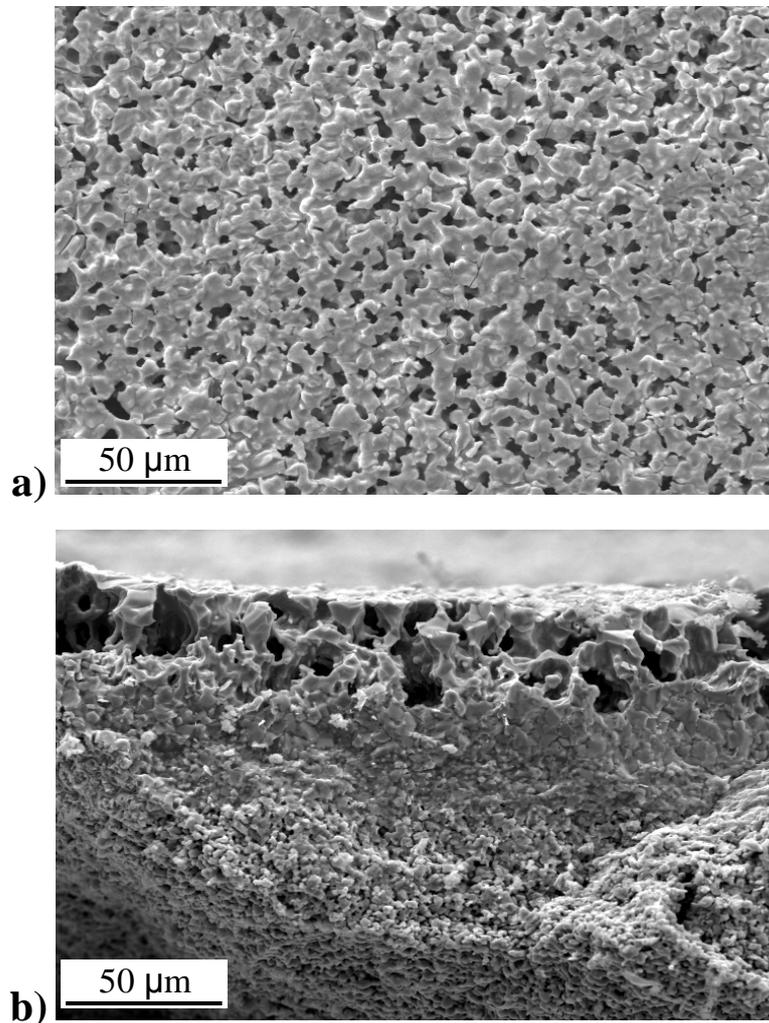
\* L'essentiel des résultats présentés dans ce chapitre est publié dans *Journal of European Ceramic Society* [107].



**Fig. 35** : Motif laser réalisé pendant les tirs sous argon à la surface des échantillons.

Les densifications de surface ont été réalisées avec une puissance et un diamètre de faisceau fixés à 90 W et 1 mm, respectivement, ce qui correspond à une densité de puissance de  $11,5 \text{ kW cm}^{-2}$  environ. En effet, les densités de puissances inférieures à  $11,5 \text{ kW cm}^{-2}$  n'ont jamais permis d'obtenir une surface complètement densifiée. L'exemple d'un échantillon traité avec un cycle à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ , une puissance de 80 W et un diamètre de faisceau de 1 mm, soit une densité de puissance de  $10,2 \text{ kW cm}^{-2}$  environ, est donné en Fig. 36. Les Figs. 36a et 36b donnent une vue de dessus et en coupe fracturée du composite irradié. On peut constater qu'une couche superficielle du matériau a été thermiquement affectée sur une

épaisseur d'environ  $30\ \mu m$ , mais que la densification de cette zone demeure incomplète, et qu'une importante porosité y subsiste.

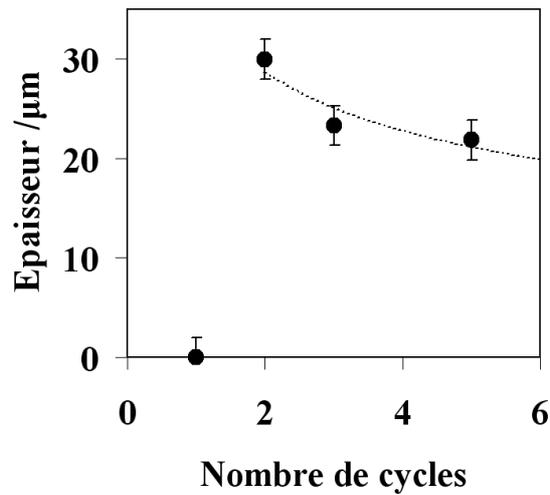


**Fig. 36** : Images MEB d'un échantillon traité avec un cycle à  $0,5\ mm\ s^{-1}$ , une puissance de  $80\ W$  et un diamètre de faisceau de  $1\ mm$ , pour une densité de puissance de  $10,2\ kW\ cm^{-2}$  environ : a) vue de dessus et b) vue en coupe fracturée.

La densité de puissance étant fixée à  $11,5\ kW\ cm^{-2}$ , les deux paramètres que nous avons fait varier ont été le nombre de cycles (Fig. 37) et la vitesse de balayage du faisceau (Fig. 38).

Pour l'étude de l'influence du nombre de cycles, la vitesse a été fixée à  $10\ mm\ s^{-1}$  car le cyclage à de trop faibles vitesses donne des surfaces très accidentées entraînant parfois des décollements de la couche densifiée, voire la rupture de la pastille. Des tirs lasers ont alors été réalisés avec 1, 2, 3 ou 5 cycles successifs sans pause entre chaque cycle. Le tir réalisé avec

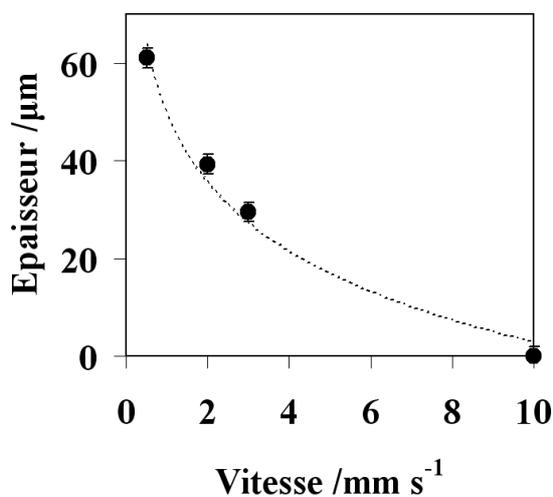
un seul cycle ayant donné une surface encore poreuse (densification incomplète), il a été retiré de l'étude.



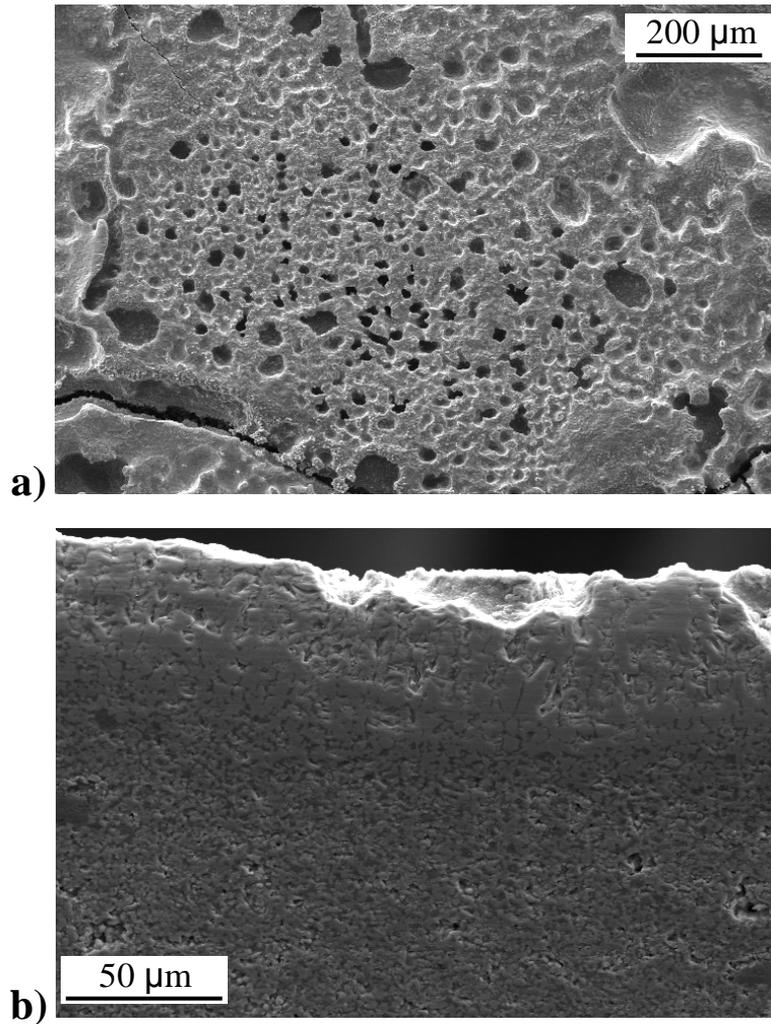
**Fig. 37** : Epaisseur de la couche densifiée en fonction du nombre de cycles pour une densité de puissance de  $11,5 \text{ kW cm}^{-2}$  et une vitesse fixée à  $10 \text{ mm s}^{-1}$ .

Les conclusions tirées de ces résultats sont présentées en même temps que celles de l'influence de la vitesse, après le Tableau 6 ci-après.

En ce qui concerne l'étude de l'influence de la vitesse, le nombre de cycles a été fixé à un seul et les essais ont été réalisés à  $0,5, 2$  et  $3 \text{ mm s}^{-1}$ . La surface étant déjà très accidentée à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ , avec la présence de macropores et de sévères fissures (Fig. 39), nous n'avons pas testé de vitesse inférieure.



**Fig. 38** : Epaisseur de la couche densifiée en fonction de la vitesse de déplacement du faisceau laser pour une densité de puissance de  $11,5 \text{ kW cm}^{-2}$  et un seul cycle.



**Fig. 39** : Images MEB d'un échantillon irradié avec un cycle à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$  et une densité de puissance de  $11,5 \text{ kW cm}^{-2}$  : a) vue de dessus et b) vue en coupe polie.

Les paramètres laser utilisés pour cette étude sont résumés dans le Tableau 6. Les énergies totales incidentes reçues par les échantillons y sont aussi présentées et ont été estimées grâce à l'équation  $E = P t = P d / v$ , où  $E$  est l'énergie totale incidente reçue en J,  $P$  la puissance fixée à  $90 \text{ W}$ ,  $t = d / v$  le temps en s,  $v$  la vitesse en  $\text{mm s}^{-1}$  et  $d = (\text{longueur d'un motif laser}) \times (\text{nombre de cycles}) = 744 \times (\text{nombre de cycles})$  la distance parcourue par le faisceau laser en mm. Enfin, les épaisseurs moyennes mesurées des couches densifiées y sont répertoriées.

N° de l'essai	Nombre de cycles	Vitesse / mm s <sup>-1</sup>	d /mm	t /s	E /kJ	Epaisseur de la couche densifiée / $\mu$ m $\pm 2 \mu$ m
1	1	0,5	744	1488	133,9	61
2	1	2	744	372	33,5	39
3	1	3	744	248	22,3	30
4	2	10	1488	148,8	13,4	30
5	3	10	2232	223,2	20,1	23
6	5	10	3720	372	33,5	22

**Tableau 6** : résumé des paramètres laser utilisés pour l'étude de densification de surface avec les énergies incidentes totales reçues, E, et les épaisseurs moyennes de couches densifiées.

Pour un balayage monocycle, l'énergie incidente reçue par la surface des échantillons augmente quand la vitesse de balayage du laser diminue, et on constate que l'épaisseur de la couche densifiée augmente aussi, logiquement, ce qui correspond à un frittage plus important (essais n° 1 à 3).

Pour une vitesse fixée, l'épaisseur de la couche densifiée diminue lorsque le nombre de cycles augmente, c'est-à-dire pour des énergies incidentes plus élevées, ce qui ne peut se justifier que par la volatilisation d'au moins l'un des matériaux, SiC ou ZrB<sub>2</sub> (essais n° 4 à 6).

On peut aussi remarquer que les échantillons correspondant aux essais n° 2 et 6 reçoivent des énergies incidentes égales alors que la couche densifiée est plus épaisse de 15  $\mu$ m pour les premiers. La façon dont l'énergie incidente est fournie au composite a donc une influence sur l'épaisseur finale de la couche dense de surface. On peut considérer que l'absorption du rayonnement laser par les échantillons à surface poreuse entraîne une densification sur une profondeur importante dès le premier passage du faisceau, à condition que l'énergie fournie soit suffisante. Ensuite, lors d'un second passage suivant un premier, donc sur une zone déjà au moins partiellement densifiée et non complètement refroidie, la chaleur diffuse mieux dans la zone superficielle, et la température s'y élève. Cela permet une fin de densification plus facile (comparer les essais n° 3 et 4 où la densification superficielle est identique malgré une énergie reçue plus faible pour l'échantillon ayant été exposé deux

fois au faisceau laser). Par contre, si la température s'élève trop, par suite de passages trop rapprochés et trop nombreux du faisceau laser, alors une volatilisation superficielle se produit, entraînant un amincissement de la couche densifiée (essais n° 4 à 6). Il est probable que la volatilisation touche principalement SiC plutôt que  $\text{ZrB}_2$ , car le premier se décompose à plus basse température, et que la croûte densifiée finit par n'être constituée presque que de  $\text{ZrB}_2$  après 5 cycles (essai n° 6).

Dans la suite de l'étude, seuls les échantillons traités avec 2 cycles à  $10 \text{ mm s}^{-1}$  (essai n° 4) ou 1 cycle à 2 et  $3 \text{ mm s}^{-1}$  (essais n° 2 et 3) seront pris en compte car ce sont ceux qui donnent les états de surface les plus homogènes pour des épaisseurs les plus importantes.

## **4.2 Etude de la densification de surface**

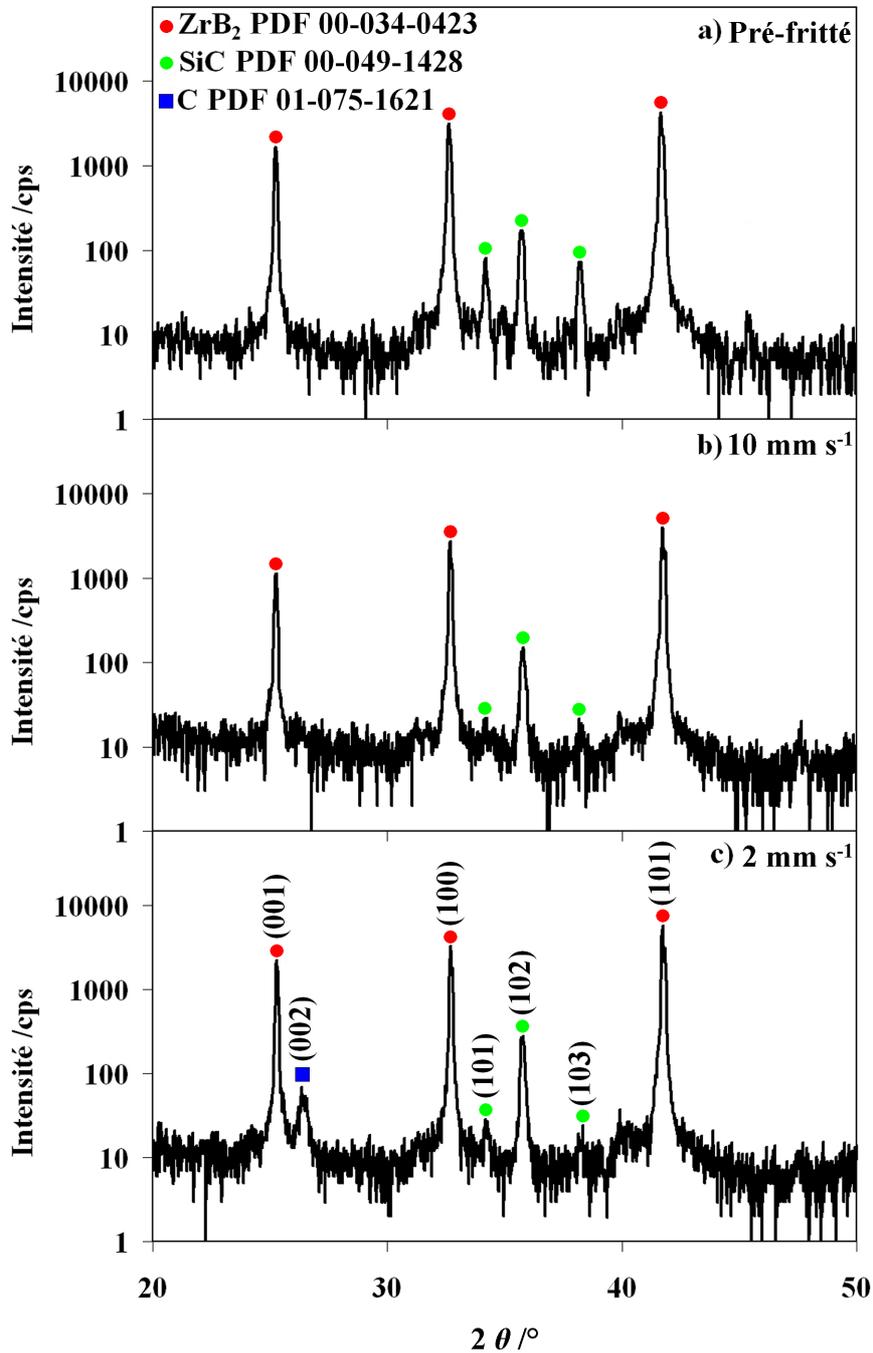
Les traitements laser provoquent des modifications significatives dans la microstructure des échantillons pré-frittés, accompagnant leur densification de surface. La morphologie et la composition de la surface sont modifiées ainsi que celles de la zone affectée thermiquement (ZAT) qui s'étend jusqu'à quelques microns en dessous la surface. On présente ci-après et successivement les résultats expérimentaux, puis leur interprétation.

### **4.2.1 Aspect expérimental**

#### **4.2.1.1 Etude de surface**

L'étude des surfaces par DRX n'a révélé que la présence des pics de diffraction des phases  $\text{ZrB}_2$  et SiC pour les échantillons traités avec 2 cycles à  $10 \text{ mm s}^{-1}$  (Fig. 40b). Pour ceux traités avec un cycle à 2 ou  $3 \text{ mm s}^{-1}$  un pic supplémentaire correspondant à du carbone libre apparaît sur les diffractogrammes X, comme le montre la Fig. 40c pour un échantillon traité à  $2 \text{ mm s}^{-1}$ . Il est important ici de rappeler que le pic correspondant au carbone libre est absent des diffractogrammes X réalisés sur les poudres de départ (Figs. 12a et 13a, § 2.2.1) ou les échantillons pré-frittés en four (Fig. 40a). Sa présence résulte donc bien du traitement laser. Notons également que les intensités des diffractogrammes X de la Fig. 40 sont présentées en échelle logarithmique afin d'exalter le pic du carbone. On remarque aussi que les pics de  $\text{ZrB}_2$  ne connaissent aucune évolution significative tandis que ceux de SiC

évoluent sensiblement en faveur de l'orientation (102), ce qui témoigne d'une restructuration superficielle des grains du carbure.

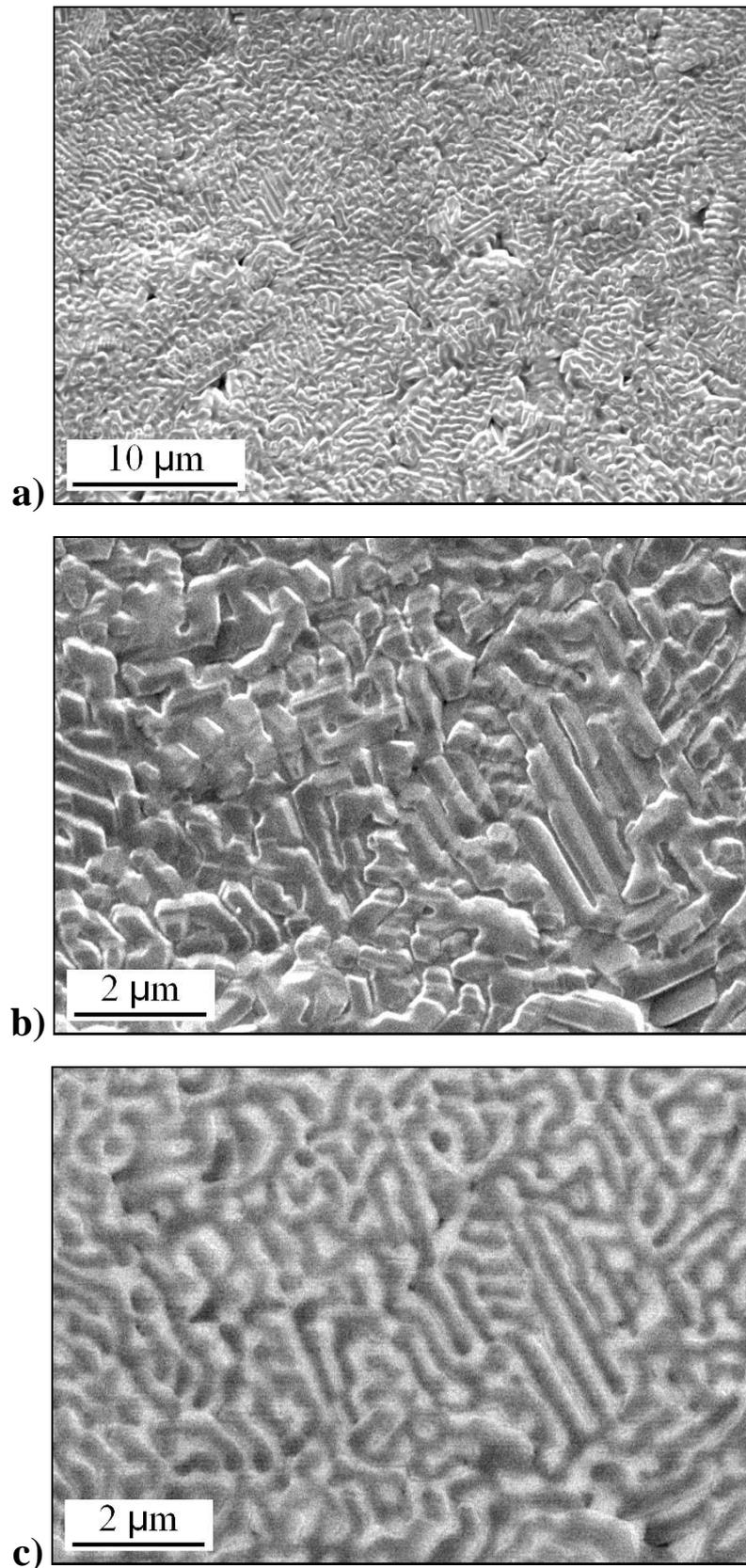


**Fig. 40** : Diffractogrammes X de a) un échantillon pré-fritté, b) un échantillon traité avec 2 cycles à 10 mm s<sup>-1</sup>, c) un échantillon traité avec 1 cycle à 2 mm s<sup>-1</sup>.

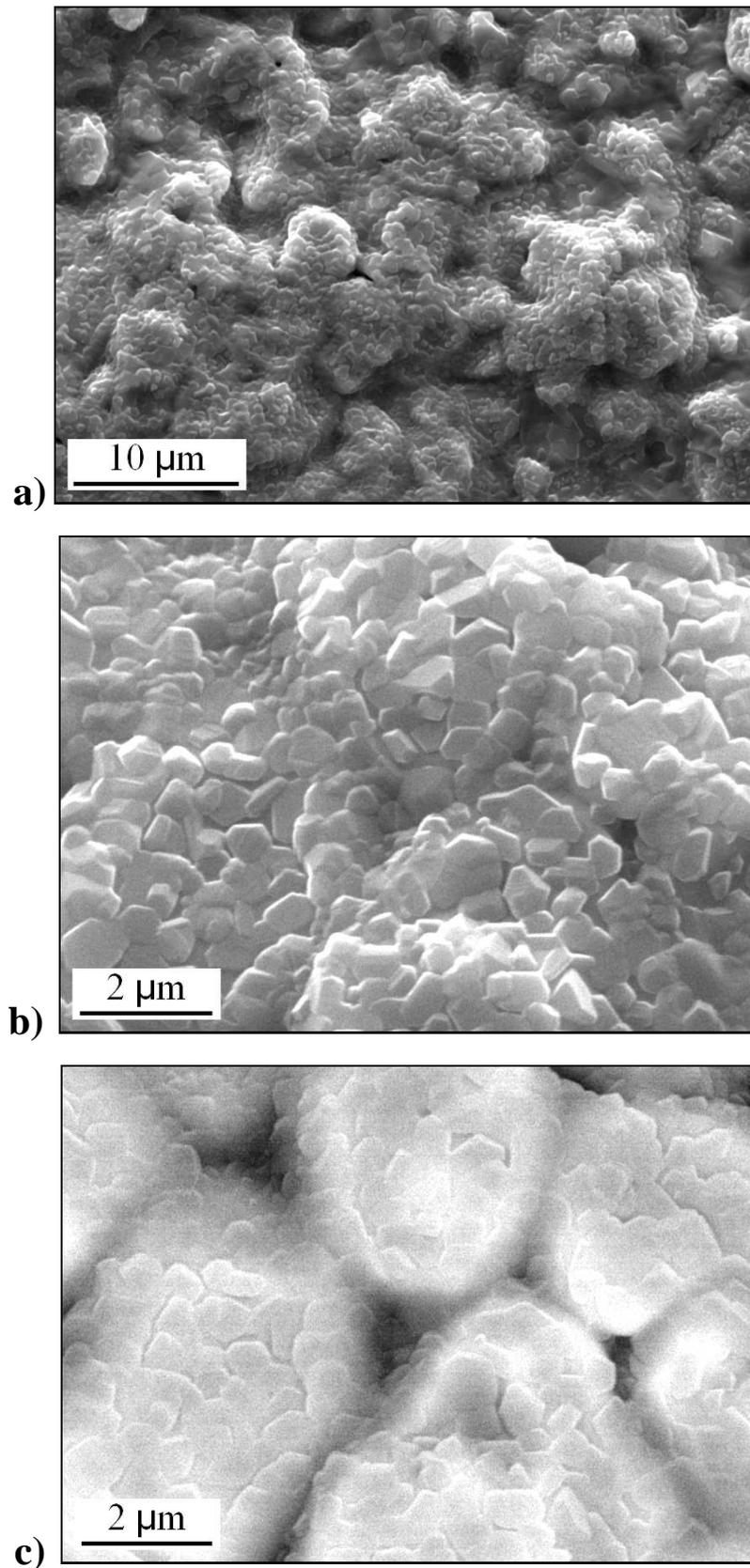
Quelle que soit la vitesse de déplacement du laser sur les échantillons, les observations MEB de leur surface montrent toujours deux types de régions avec des morphologies différentes, appelées par la suite “région 1” et “région 2”. Les Figs. 41 et 42 montrent ces deux types de régions sur la surface d’un échantillon traité avec un cycle à une vitesse de  $3 \text{ mm s}^{-1}$ .

Pour la région 1, la Fig. 41a présente les caractéristiques d’une structure eutectique lamellaire avec quelques micropores. Cette morphologie typique indique très probablement que la surface des échantillons traités a atteint l’état fondu sous le rayon laser. Les lamelles de la structure eutectique peuvent être observées à un plus fort grossissement sur l’image MEB de la Fig. 41b, avec en Fig. 41c, leur observation en mode électrons rétrodiffusés. La localisation des deux phases peut alors être réalisée, la plus claire contenant l’élément le plus lourd, Zr, correspondant à  $ZrB_2$ , et la plus sombre contenant l’élément le plus léger, Si, correspondant à SiC.

La région 2, montrée sur la Fig. 42a, est de type granulaire avec des grains d’une taille relativement proche de ceux des échantillons pré-frittés à 60 % (Fig. 16a, § 2.3.1.2). De plus, la Fig. 42b montre que ces grains sont frittés et recouverts de petites plaquettes entre 500 nm et  $1 \mu\text{m}$  de large. L’observation en mode électrons rétrodiffusés de la Fig. 42c confirme qu’il s’agit de grains de  $ZrB_2$  (phase claire) liés entre eux par des cols avec une phase plus sombre (SiC) située au niveau des jonctions entre trois grains.

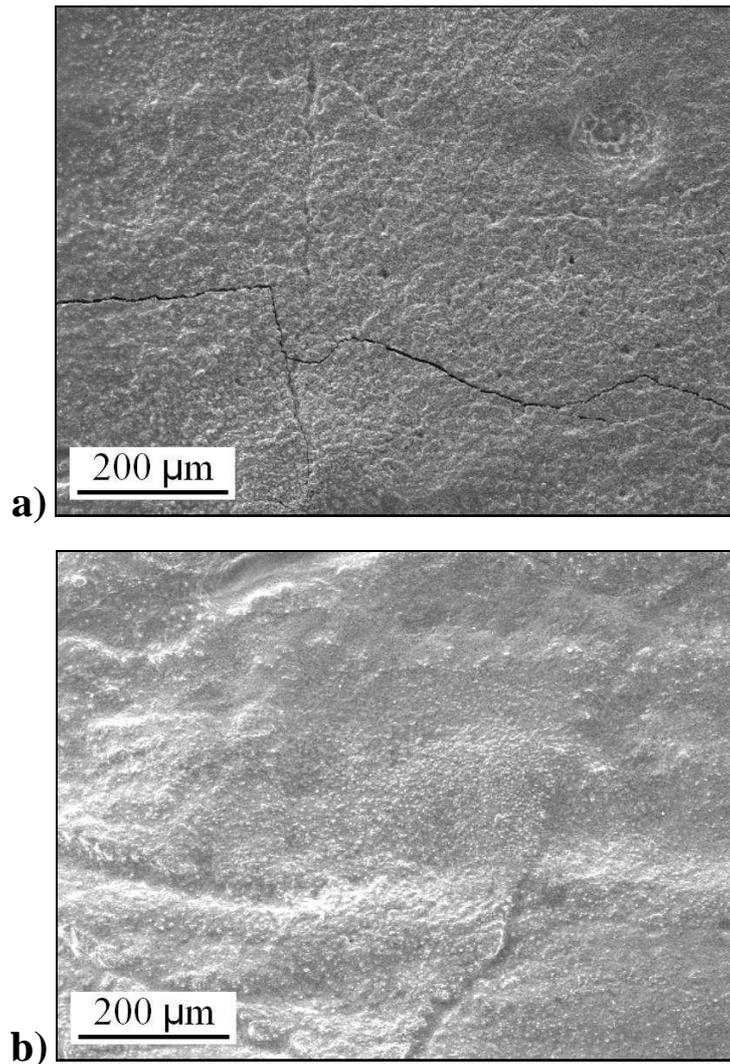


**Fig. 41** : a) Observation MEB de la surface d'une région eutectique après un traitement laser utilisant 1 cycle à  $3 \text{ mm s}^{-1}$  ; b) détail de a) ; c) même vue que b) en mode BSE.



**Fig. 42** : a) Observation MEB de la surface d'une région granulaire après un traitement laser utilisant 1 cycle à  $3 \text{ mm s}^{-1}$  ; b) détail de a) ; c) même vue que b) en mode BSE.

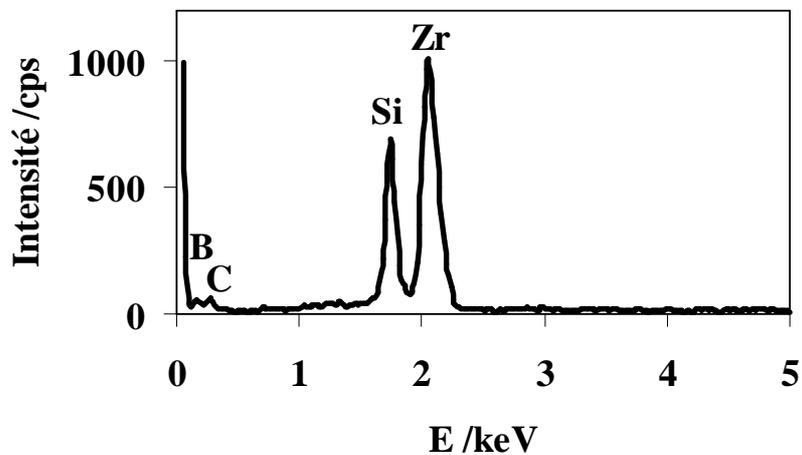
Quelques fissures superficielles sont parfois observées, comme celle présentée sur la Fig. 43a (exemple de l'essai n° 4). Elles peuvent être attribuées à des chocs thermiques durant le chauffage ou à la relaxation des contraintes résiduelles dans le matériau pendant le refroidissement. Cependant, ces fissures ont parfois pu être *guéries* comme le montre la Fig. 43b (exemple de l'essai n° 2). En fait, dans ce dernier cas, une sorte de film semble recouvrir toute la surface de l'échantillon.



**Fig. 43** : Observations MEB de surface. a) Exemple de fissure (essai n° 4). b) Exemple de fissure *guérie* par laser (essai n° 2).

L'analyse EDS des surfaces a détecté les seuls les éléments Zr, B, Si et C mais jamais l'oxygène (cf. Fig. 44), malgré la présence de ce dernier à l'état de traces dans les poudres de départ ainsi que dans l'argon utilisé. Une analyse semi-quantitative a été réalisée sur les éléments les plus lourds, Zr et Si. Elle a montré que le rapport Si/Zr augmente sur la surface

des échantillons, dans les zones eutectiques, quand la vitesse du laser diminue, c'est-à-dire pour les énergies transmises les plus élevées. Le Tableau 7 fournit les teneurs en Zr et Si de la surface des échantillons, avant traitement laser, ainsi que pour les différentes vitesses de passage du rayon, dans les deux types de régions. Le rapport original Si/Zr mesuré, 0,59, est proche du rapport théorique attendu, 0,64, calculé d'après la composition du mélange initial de poudres. Après traitement laser, les régions eutectiques contiennent majoritairement Si (de 55 at.% pour l'essai n° 4, à 77 at.% pour l'essai n° 2). A l'opposé, le zirconium se localise principalement dans les régions (jusqu'à 86 at.% pour l'essai n° 4), sauf pour la vitesse la plus faible,  $2 \text{ mm s}^{-1}$  (essai n° 2), où la teneur en Zr n'est que de 58 at.%.



**Fig. 44** : Spectre EDS de la surface d'un échantillon traité à  $10 \text{ mm s}^{-1}$  (essai n° 4).

Vitesses du laser /mm s <sup>-1</sup>	Régions	Eléments	Teneurs (at.%)	Si/Zr
0 (pré-fritté)	Surface originale	Zr	63	0,59
		Si	37	
2 (1 cycle)	Granulaire	Zr	58	0,72
		Si	42	
Essai n° 2	Eutectique	Zr	23	3,35
		Si	77	
3 (1 cycle)	Granulaire	Zr	70	0,43
		Si	30	
Essai n° 3	Eutectique	Zr	38	1,63
		Si	62	
10 (2 cycles)	Granulaire	Zr	86	0,16
		Si	14	
Essai n° 4	Eutectique	Zr	45	1,22
		Si	55	

**Tableau 7** : Teneurs en Zr et Si, déterminées par EDS, pour les différentes vitesses de passage du laser, et pour les deux types de régions.

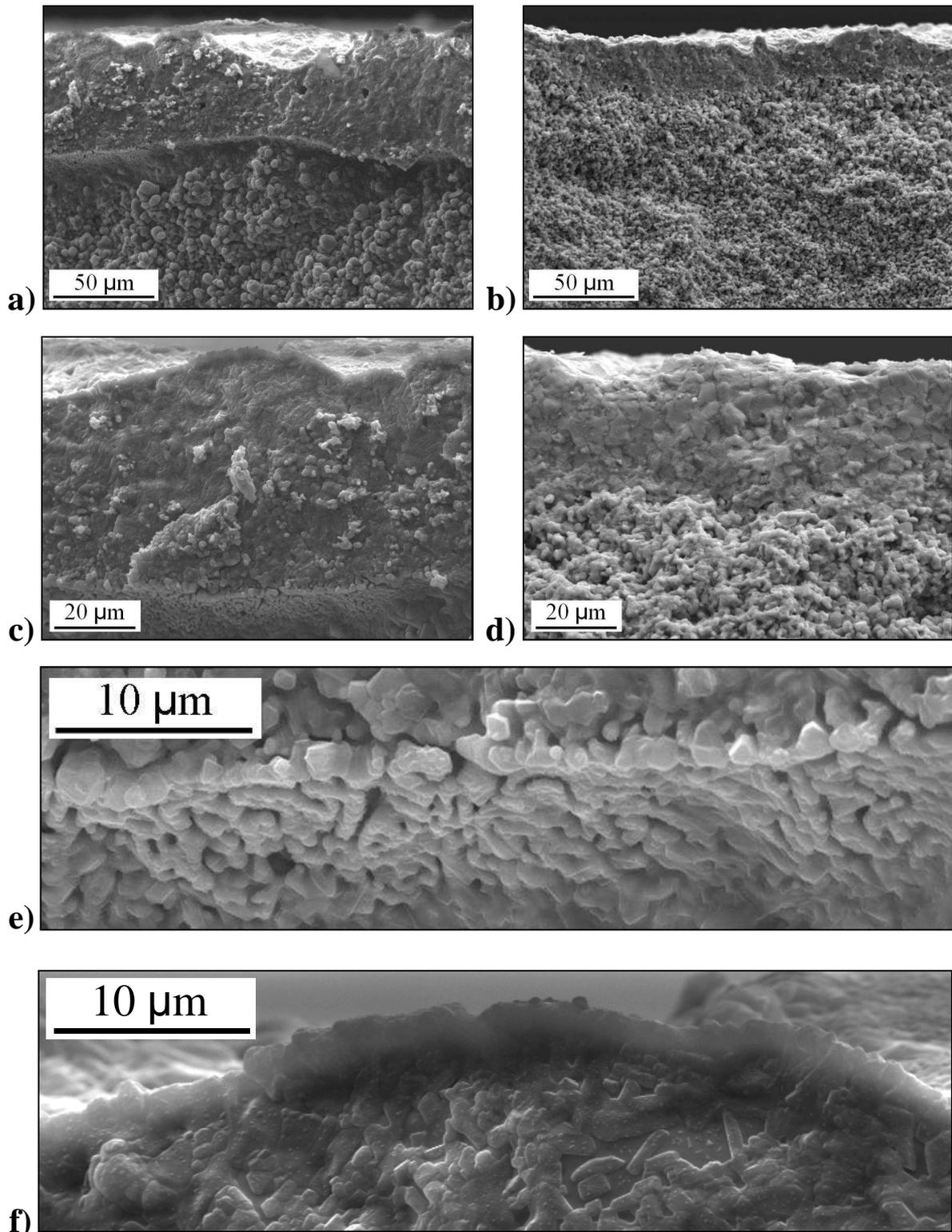
#### 4.2.1.2 Etude en coupe

Les observations en coupe ont confirmé la présence d'une couche dense en surface des composites traités par laser. Les Figs. 45a et 45b montrent que cette couche présente les caractéristiques d'une zone fondue. Elle est homogène, d'épaisseur légèrement variable et ne contient que quelques pores, les plus gros atteignant 5 µm en diamètre.

L'interface zone fondue/zone non fondue est sensiblement plane. La microstructure du composite en dessous ne semble pas affectée de façon significative en comparaison avec la Fig. 16b.

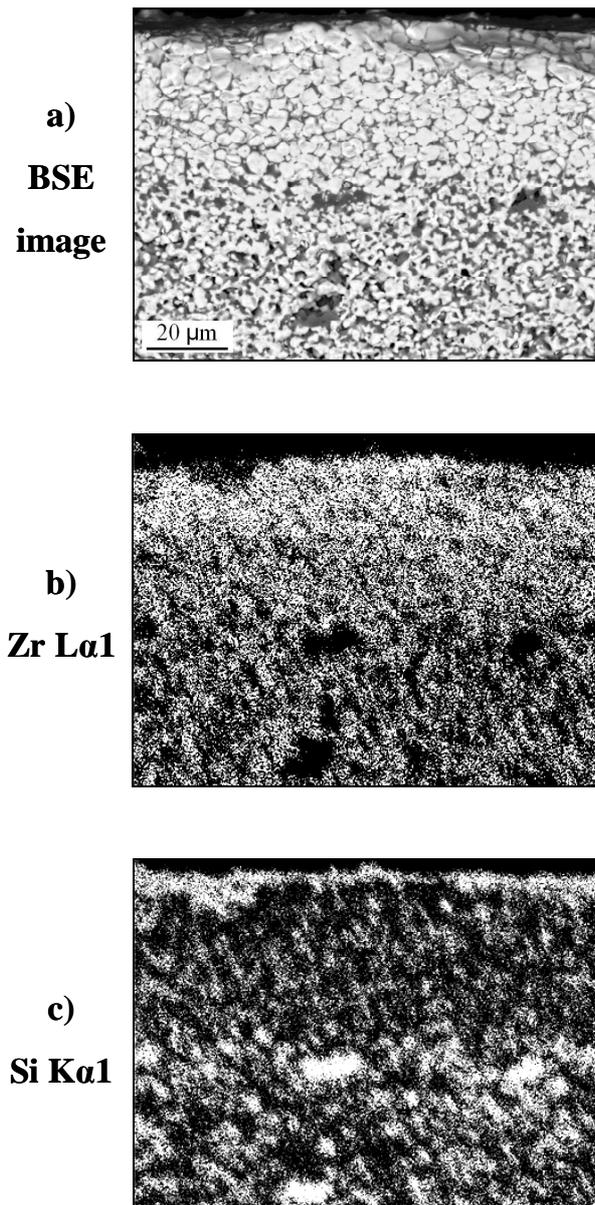
La couche dense se compose d'un mélange des microstructures granulaire (majoritaire) et eutectique (minoritaire). Cette dernière est particulièrement présente pour le

traitement laser le plus énergétique (essai n° 2), comme montré sur la Fig. 45c, alors que les composites correspondant à l'essai n° 4 contiennent plus de régions granulaires (Fig. 45d). La microstructure eutectique est principalement visible en surface de la couche dense et en dessous, à l'interface zone fondue/zone non fondue (cf. bas de la Fig. 45c, agrandi sur la Fig. 45e). Au sommet de la zone fondue, on peut voir un film très fin, d'une épaisseur d'environ 1 ou 2  $\mu m$ , recouvrant la surface et surtout observé pour l'essai n° 2 (Fig. 45f).



**Fig. 45** : Observations MEB en coupe d'échantillons traités par laser. a) Essai n° 2. b) Essai n° 4. c) et d) Parties supérieures de a) et b), respectivement. e) Zoom sur la microstructure eutectique à l'interface zone fondue/zone non fondue pour l'essai n° 2. f) Zoom sur le film recouvrant la surface de l'échantillon correspondant à l'essai n° 2.

Des cartographies élémentaires de coupes polies des échantillons irradiés par laser ont été réalisées pour Zr et Si, mais pas pour C et B qui sont trop légers et donnent des réponses inexploitable. L'image MEB en mode BSE de l'essai n° 2 est fournie Fig. 46a. Sur la cartographie X du zirconium, Fig. 46b, la couche dense apparaît plus claire que le composite en dessous, ce qui signifie qu'elle est plus riche en zirconium. Corrélativement, la couche dense est appauvrie en silicium, comme le montre la cartographie X de la Fig. 46c. Cette dernière révèle également que le film superficiel recouvrant la zone fondue est principalement composé de silicium. Enfin, les cartographies X permettent de voir que le mélange initial n'était pas parfait, puisque plusieurs zones d'environ 10-15  $\mu m$  de large situées dans la zone non fondue, contiennent seulement du silicium (correspondant à la phase SiC) et pas de zirconium (correspondant à la phase  $ZrB_2$ ). A l'opposé, il est intéressant de remarquer que la croûte densifiée en surface est beaucoup plus homogène. Ce type de répartition des phases est observé pour tous les traitements laser ayant entraîné une densification superficielle.



**Fig. 46** : Image MEB en mode BSE (a), et cartographies X des éléments Zr (b) et Si (c), d'une coupe polie d'un échantillon traité avec un cycle à  $2 \text{ mm s}^{-1}$  (essai n° 2).

#### 4.2.2 Discussion

Le traitement laser de composites  $ZrB_2 - 39 \text{ mol.}\% \text{ SiC}$  poreux à 40 % a conduit à leur densification quasi-totale (avec seulement quelques fissures) sur une surface de  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  et sur plus de  $20 \mu\text{m}$  d'épaisseur, pour des durées comprises entre 2,5 et 6 minutes environ. Ce met en jeu, de façon évidente, un processus de frittage en phase liquide dont l'interprétation est présentée ci-après.

#### 4.2.2.1 Mécanisme de frittage

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence les éléments suivants :

- une partie non négligeable de la surface a fondu, ce qui a formé les régions eutectiques après refroidissement ;
- les grains de carbure  $SiC$  originaux ont entièrement disparu dans la zone fondue ;
- Les grains de diborure  $ZrB_2$  originaux ont pratiquement conservé leur morphologie initiale, ce qui montre qu'ils n'ont été que peu affectés pendant le frittage. Cependant, la présence de  $ZrB_2$  dans les régions eutectiques, ainsi que les cols entre les grains de  $ZrB_2$ , bien visibles sur l'image en mode électrons rétrodiffusés de la Fig. 42c, prouvent que  $ZrB_2$  a participé au processus de frittage ;
- seules les phases  $ZrB_2$  et  $SiC$  ont été détectées par DRX après refroidissement des échantillons irradiés (avec parfois du carbone libre, comme montré en Fig. 40c). Cependant, la présence de régions eutectiques contenant à la fois du zirconium et du silicium, prouve qu'une phase liquide contenant à la fois  $ZrB_2$  et  $SiC$  s'est formée durant la fusion sous le rayon laser.

Ces éléments nous ont conduits à proposer le processus de frittage suivant, pour justifier la remarquable densification de surface observée.

Sous le rayon laser, la température augmente très rapidement, à une vitesse, variable selon la vitesse de passage du laser, et dont un calcul simple peut donner un ordre de grandeur. En effet, la température atteinte reste probablement en dessous de  $2760\text{ }^\circ\text{C}$ , où  $SiC$  commence à se décomposer à la pression atmosphérique [62, 98], puisqu'il est toujours présent après refroidissement. Mais elle excède très certainement  $2270\text{ }^\circ\text{C}$ , qui est la température eutectique de formation de la phase liquide dans le système pseudo-binaire  $ZrB_2 - SiC$  [62], représenté Fig. 9, § 1.3.3.1. Elle se situe donc autour de  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ . Eu égard au temps de séjour du rayon laser en un même point de la surface (entre 0,1 et 0,5 s pour un point médian du faisceau selon la vitesse de balayage), la vitesse de montée en température se situe entre  $5000$  et  $25000\text{ K s}^{-1}$  environ.

Sous de telles conditions, une phase liquide riche en  $SiC$  doit se former très rapidement au niveau des points de contacts entre les grains de  $ZrB_2$  et de  $SiC$  et dissoudre

totale des petits grains de SiC mais seulement partiellement ceux de ZrB<sub>2</sub>. En surface de ZrB<sub>2</sub>, cette phase liquide agit probablement comme une phase secondaire lors d'un frittage en phase liquide, ce qui explique la formation des ponts entre les grains de ZrB<sub>2</sub>, vus sur la Fig. 42c. Classiquement, une telle phase liquide attaque préférentiellement le diborure au niveau des joints de grains, ce qui justifie le faciès également observé sur la Fig. 42c. Durant ce processus de densification du ZrB<sub>2</sub>, la phase liquide riche en SiC est chassée à travers les pores entre les grains de ZrB<sub>2</sub>, vers la surface où elle peut se condenser en *nappes*, et vers l'interface zone fondue/zone non fondue. Sa présence en surface est la plus marquée dans le cas des plus hautes températures atteintes (les plus faibles vitesses de balayage du laser), ce qui explique que les zones granulaires de surface soient apparemment moins riches en ZrB<sub>2</sub> dans ce cas (Tableau 7).

Pendant le refroidissement, la démixtion de la phase liquide se produit car la solubilité mutuelle des composés ZrB<sub>2</sub> et SiC est pratiquement nulle [21, 41, 62]. Ceci conduit à la morphologie eutectique observée en surface des échantillons (Fig. 41), à l'intérieur de la zone fondue et à l'interface zone fondue/zone non fondue (Fig. 45e).

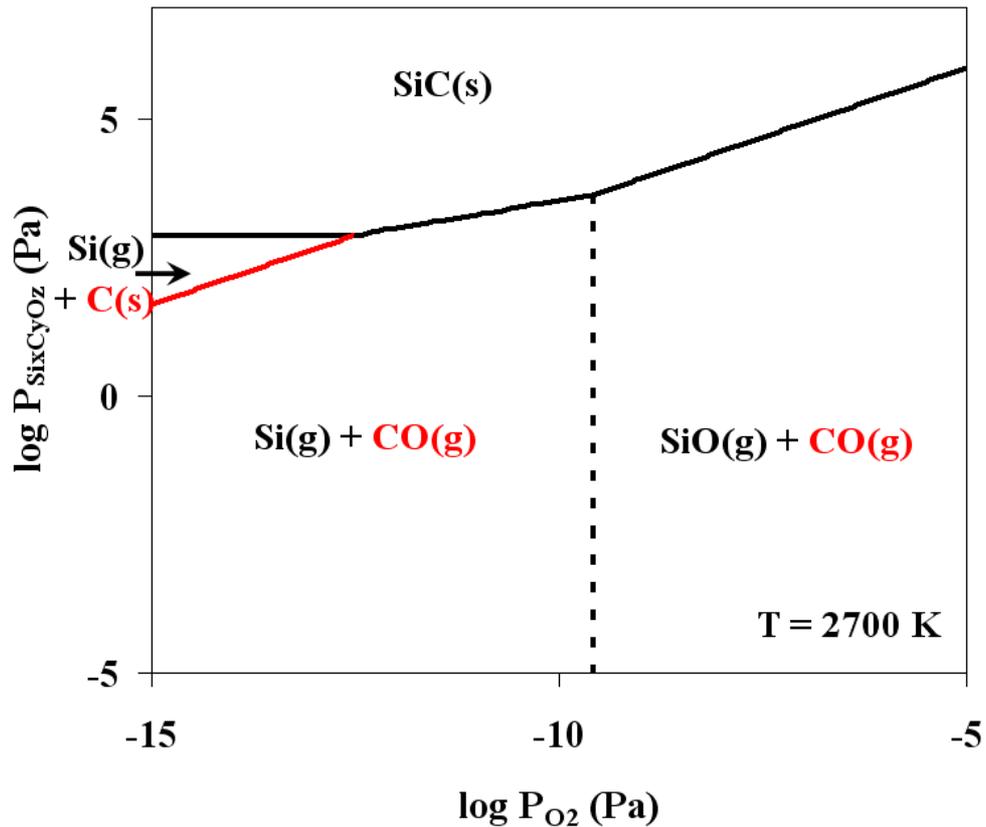
Ce mécanisme explique bien la bonne densification de la croûte de surface des échantillons, et les principales caractéristiques du composite densifié.

#### 4.2.2.2 Réactions de surface

Puisqu'une phase riche en SiC migre vers la surface des composites irradiés et que ce carbure est supposé réagir facilement avec l'oxygène [57], on pourrait s'attendre à trouver cet élément en surface des échantillons après refroidissement. En effet, des traces d'oxygène sont présentes dans l'argon utilisé ( $P_{O_2} \approx 0,2$  Pa) et la cellule dans laquelle sont réalisés les tirs lasers peut présenter des défauts d'herméticité permettant à l'air de rentrer. Cependant, l'oxygène n'a jamais été détecté dans les composites, mais au contraire, des traces de carbone libre l'ont parfois été (Fig. 40c). Il convient donc de se reporter à l'étude thermodynamique basée sur les diagrammes de volatilité de ZrB<sub>2</sub> et SiC réalisée au chapitre 3 pour essayer de comprendre ce phénomène.

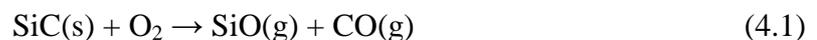
La représentation du diagramme de volatilité du système SiC – O<sub>2</sub> dans le domaine des faibles pressions partielles d'oxygène est reportée Fig. 47 pour une température de 2700 K (2427 °C). La phase SiC condensée est thermodynamiquement stable à l'intérieur de la zone délimitée par les droites pleines, fonctions de la pression partielle de dioxygène,  $P_{O_2}$ . Par exemple, pour  $P_{O_2} = 10^{-7}$  Pa ( $\log P_{O_2} = -7$ ), la phase condensée SiC est en équilibre avec la

phase gazeuse SiO (monoxyde de silicium) avec une grande pression partielle ( $P_{\text{SiO}} = 10^{4,91}$ ). Rappelons ici que pour les espèces gazeuses, les lignes ne délimitent que des domaines de prédominance. Par exemple, toujours pour  $P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$  Pa, la seule espèce gazeuse qui s'évapore de la surface du SiC, est SiO(g) d'après le diagramme de volatilité. Cependant, SiO(g) se transforme partiellement en Si(g), même si les calculs thermodynamiques indiquent que SiO(g) est de loin l'espèce gazeuse majoritaire.



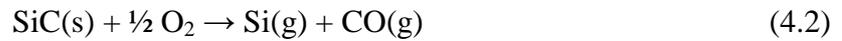
**Fig. 47** : Diagramme de volatilité du système SiC - O<sub>2</sub> à 2700 K pour les faibles P<sub>O<sub>2</sub></sub>.

Supposons maintenant que la pression partielle en dioxygène du gaz arrivant dans la cellule est de 0,2 Pa, valeur annoncée par le fournisseur. Le dioxygène peut réagir avec SiC pour donner SiO(g), ce qui a nécessairement pour effet de réduire, et sans doute très rapidement vu la température, la pression partielle en dioxygène à une très faible valeur, calculée comme pouvant atteindre à  $10^{-18,22}$  Pa, d'après la réaction suivante :



et considérant la constante d'équilibre correspondante,  $K_1 = 10^{11,823}$  (Tableau 2, § 3.1).

Mais pour des pressions partielles de dioxygène inférieures à 10<sup>-9,58</sup> Pa, l'oxydation de SiC suit l'équation suivante :



et quand la pression partielle d'oxygène tombe au-dessous de 10<sup>-12,52</sup> Pa, SiC se décompose alors selon l'Eq. (4.3), donnant ainsi du carbone libre :



Ce qui précède semble expliquer pourquoi l'oxygène ne pénètre jamais dans les échantillons, puisque l'oxyde formé est l'espèce gazeuse SiO, qui est évacuée avec le flot d'argon. Cela justifie également la présence de carbone libre en surface des composites, qui est particulièrement marquée pour les plus hautes températures. En effet, la pression partielle d'équilibre de Si(g) augmente avec la température, passant par exemple de 10<sup>2,89</sup> Pa pour 2700 K, à 10<sup>3,87</sup> Pa pour 3000 K (Fig. 31, § 3.1). En fait, le carbone libre n'a été détecté qu'en surface des échantillons traités avec 1 cycle à 2 et 3 mm s<sup>-1</sup> (essais n° 2 et 3), c'est-à-dire dans les conditions où la température était la plus haute. Cependant, il était aussi probablement présent en surface des échantillons traités à une vitesse de 10 mm s<sup>-1</sup> avec 2 cycles (essai n° 4), mais trop faiblement pour être détecté.

Il est également possible que Si(g), émanant de la zone juste sous le rayon laser (cf. Eqs. (4.2) et (4.3)), se recondense sur les zones plus froides, légèrement éloignées du rayon laser, dans les fissures en particulier. Cela pourrait contribuer à la guérison des fissures telles que celle vue Fig. 43b. La clarification de ce point nécessiterait cependant une analyse de surface plus poussée.

### 4.3 Conclusions

Cette étude confirme qu'il est possible de densifier par laser la surface d'un composite ZrB<sub>2</sub> – SiC poreux. En effet, même en utilisant un laser de laboratoire, avec une puissance relativement faible de 90 W, une croûte dense de plus de 20 µm d'épaisseur a été obtenue en quelques minutes sur une surface de 6 × 6 mm<sup>2</sup>, et ce malgré le caractère très réfractaire du composite.

Deux types de morphologies sont observés dans la croûte densifiée, l'une granulaire (majoritaire) et l'autre eutectique (minoritaire). La morphologie eutectique est surtout présente en extrême surface de la couche dense et à l'interface zone fondue/matériau non affecté. En revanche, elle est peu visible au cœur de la couche densifiée. L'étude des diagrammes de volatilité du SiC a permis de proposer une explication à la présence du carbone libre parfois détecté par DRX en surface des échantillons. Ces diagrammes ont également aidé à comprendre l'absence d'oxydes dans les couches densifiées malgré la présence de traces de dioxygène dans l'argon utilisé.



# **Chapitre 5 : Oxydation des composites**

**ZrB<sub>2</sub> – SiC**



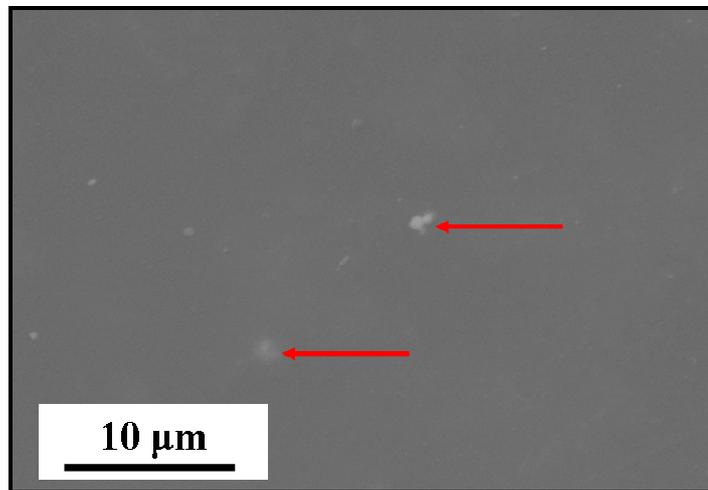
## Chapitre 5 : Oxydation des composites ZrB<sub>2</sub> – SiC

### 5.1 Oxydation en four sous air\*

Bien que les piles à combustible nécessitent des électrodes poreuses, une première étude sur l'oxydation des composites ZrB<sub>2</sub> – SiC a été réalisée en four traditionnel sous air, avec des pastilles denses à environ 100 %. Le but est de vérifier que les mécanismes réactionnels mis en jeu conduisent à une structure utilisable dans le domaine des piles à combustible, sans oxyder le cœur du matériau.

#### 5.1.1 Etude de surface

Après une oxydation de 30 minutes en four sous air à 1400 °C, la structure initiale du matériau présentée à la Fig. 22a du § 2.3.2.2 n'est plus observable en surface des échantillons (Fig. 48). En effet, la surface se recouvre d'une couche d'aspect vitreux, homogène, dense, lisse et sans fissures ni bulles.

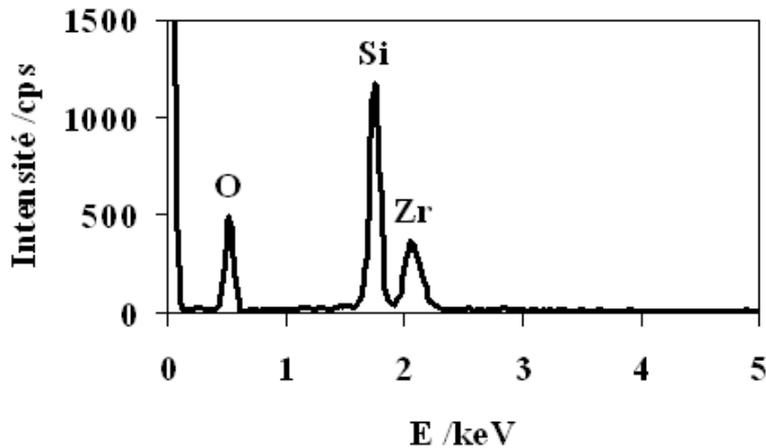


**Fig. 48** : Image MEB d'une vue de dessus d'un composite ZrB<sub>2</sub> – SiC oxydé en four. Les flèches mettent évidence des défauts mineurs isolés dans la couche de verre. Leur analyse EDS est présentée Fig. 49.

Seuls quelques défauts isolés mineurs peuvent être observés sur la surface. L'analyse EDS a révélé qu'il s'agit d'impuretés riches en zirconium (Fig. 49). En référence à la

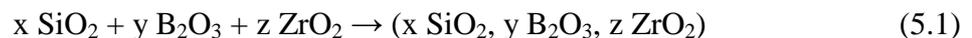
\* L'essentiel des résultats présentés dans ce sous-chapitre est publié dans *Electrochimica Acta* [108].

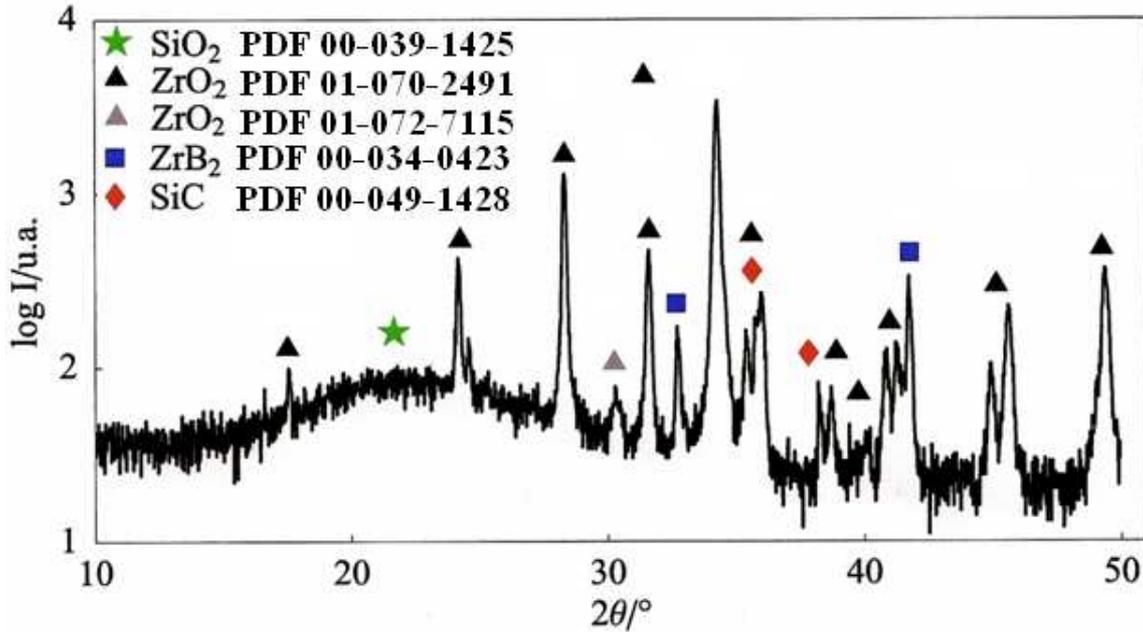
littérature, ces impuretés sont probablement des particules cristallisées de zircone, emprisonnées dans une couche de verre [53, 67, 78].



**Fig. 49** : Spectre EDS correspondant à l'analyse d'une particule de zircone emprisonnée dans la couche de verre de surface, telle que celles observées sur la Fig. 48.

Le diffractogramme X correspondant à la surface des échantillons oxydés est présenté à la Fig. 50. Il confirme la présence d'une phase vitreuse riche en silice qui se traduit par la présence d'un pic très épaté centré vers  $2\theta \approx 22^\circ$ . La zircone cristallisée y est également présente, principalement sous sa forme monoclinique. Toutefois, des traces de zircone quadratique sont révélées par un pic de diffraction situé à  $2\theta = 30,27^\circ$ . Enfin, les pics correspondant aux matériaux originaux, ZrB<sub>2</sub> et SiC, sont toujours visibles sur le diffractogramme X, probablement à cause de la faible épaisseur de la couche d'oxyde de surface. Une échelle logarithmique a été choisie pour les intensités dans le but d'exalter le pic de la silice vitreuse. On en déduit que le composite s'est revêtu d'une couche de verre, probablement borosilicaté, suite à l'oxydation du carbure et du diborure, conformément aux réactions (1.4) et (1.5), vues aux § 1.2.1.2 et 1.2.2.2. La silice (SiO<sub>2</sub>), ainsi que possiblement la borine (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), contenant des traces de zircone (ZrO<sub>2</sub>) dissoute, peuvent alors réagir pour former un verre BSZ (Borine-Silice-Zircone) [67, 74-78], selon une réaction du type :





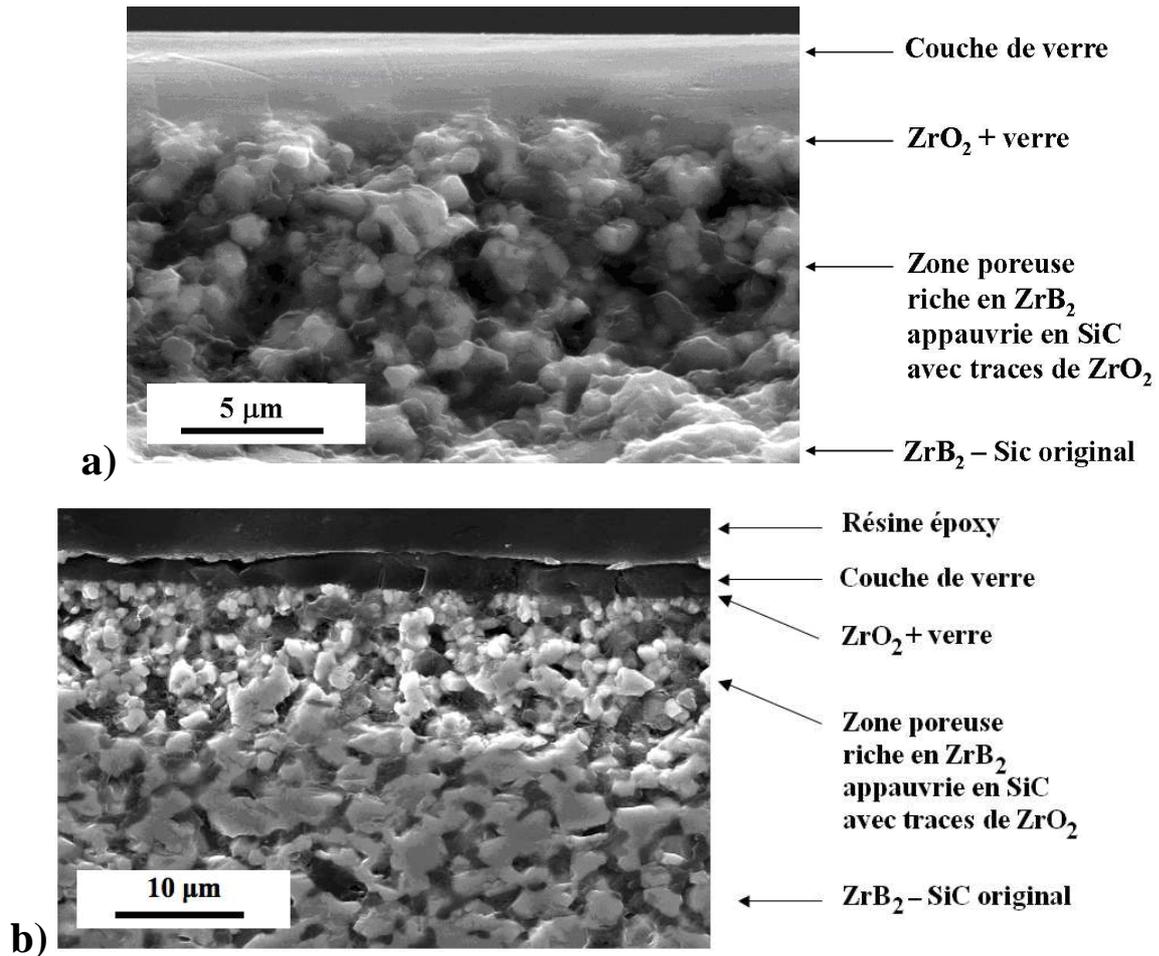
**Fig. 50** : Diffractogramme X de la surface d'un composite ZrB<sub>2</sub> – SiC oxydé sous air en four à 1400 °C pendant 30 minutes.

### 5.1.2 Etude en coupe

La Fig. 51a est une image MEB, en coupe fracturée, d'une pastille oxydée. Ici encore, la couche de surface apparaît comme vitreuse, complètement dense, homogène, sans fissures ni bulles. D'après cette figure, l'épaisseur de cette couche de verre peut être estimée à  $L = 3,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ .

Lors de l'étude électrochimique ultérieure, au chapitre 6, c'est cette valeur qui sera utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion des protons dans la couche de verre, ainsi que de la conductivité protonique de cette dernière.

L'image MEB de la Fig. 51a montre également que l'adhésion de la couche de verre sur le substrat en dessous est excellente : aucun décollement n'a été observé. Ceci est très probablement dû au bon mouillage de la phase liquide sur le solide en dessous [56, 59], lors de la formation du verre.

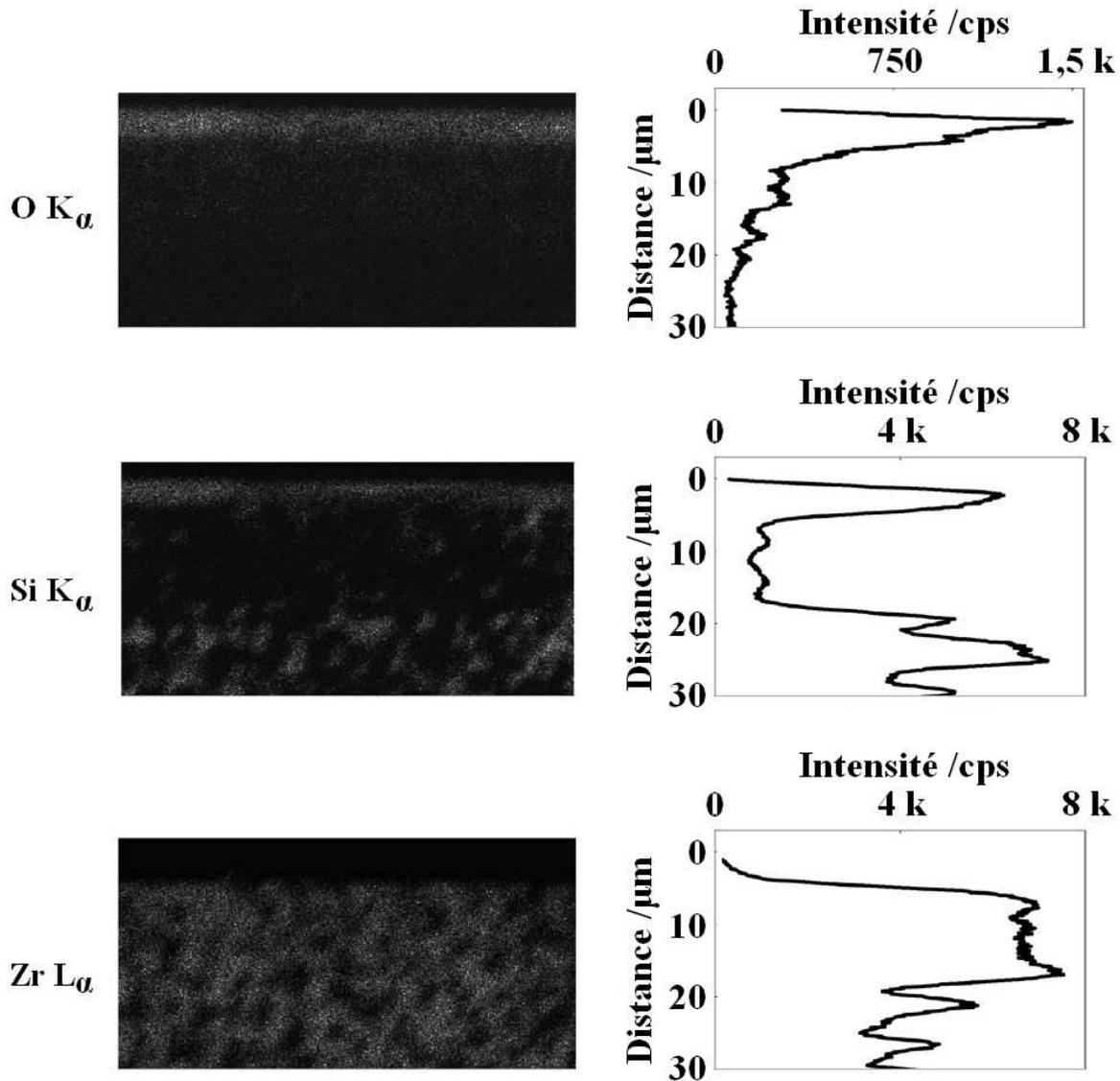


**Fig. 51** : Images MEB d'un composite  $ZrB_2 - SiC$  oxydé en four, a) en coupe fracturée et b) en coupe polie.

Des coupes polies d'échantillons oxydés ont aussi été étudiées par EDS, pour suivre les teneurs en éléments Zr, Si et O. Leurs cartographies élémentaires et leurs profils de concentration sont présentés Fig. 52. La distribution des éléments B et C n'a, quant à elle, pas pu être établie de façon concluante par analyse EDS à cause de la faible sensibilité de cette méthode vis-à-vis de ces éléments légers [21, 64].

Comme attendu, la couche externe est riche en O et Si. Elle correspond à la couche de verre, possiblement borosilicatée, riche en  $SiO_2$ , mentionnée précédemment. La couche juste en dessous contient beaucoup moins d'oxygène et seulement une petite quantité de silicium mais elle a, par contre, une forte teneur en zirconium. Cela correspond à une région poreuse, appauvrie en SiC, de 10 à 15  $\mu m$  d'épaisseur environ (Fig. 51b), précédemment décrite dans la littérature [19, 21, 22, 51, 64]. Le carbure SiC est consommé durant l'oxydation pour nourrir la couche riche en  $SiO_2$  au-dessus, laissant derrière lui des cavités (pores) à la place des grains originaux. Il est clair que le mécanisme réactionnel prend en compte la migration centrifuge

du silicium, mais les modalités de cette diffusion, ainsi que celle du carbone, constituent toujours une question non résolue. Un résultat surprenant et intéressant ici, est que  $ZrB_2$  n'est que très peu oxydé dans cette zone appauvrie en SiC d'après la teneur en oxygène vue sur la Fig. 52. Il semble être bien protégé de l'oxydation par la couche de verre supérieure.



**Fig. 52** : Cartographies élémentaires et profils de concentrations des éléments Zr, Si et O, pour un composite  $ZrB_2 - SiC$  oxydé en four.

### 5.1.3 Conclusions pour les oxydations en four

En se basant sur les données obtenues par DRX et EDS, et en considérant les résultats précédents trouvés dans la littérature, on peut dire que la structure observée dans la coupe des composites oxydés dans l'air pendant 30 minutes à 1400 °C se compose de :

- une couche externe de verre, possiblement borosilicaté si l'on se réfère à la littérature [16, 20, 47, 67, 74-78], contenant un peu de zircon dissoute ou cristallisée, d'environ 3,5  $\mu m$  d'épaisseur ;
- une fine couche de zircon cristallisée emprisonnée dans un verre riche en silice ;
- une région poreuse, appauvrie en  $SiC$  et riche en  $ZrB_2$ , contenant un peu de  $ZrO_2$ , d'environ 10 à 15  $\mu m$  d'épaisseur ;
- le composite  $ZrB_2 - SiC$  originel.

Cette structure correspond à celle d'une demi-pile à combustible où la couche de verre dense jouerait le rôle de l'électrolyte et la région poreuse riche en  $ZrB_2$  et appauvrie en  $SiC$ , celui de l'électrode. Le composite  $ZrB_2 - SiC$  non affecté en dessous pourrait être un collecteur de courant. Il n'y a pas d'interface bien définie entre ces différentes couches et un gradient de concentrations en oxygène est observable à travers la coupe. Cette grande cohésion entre les parties vitreuse et cristalline est un atout non négligeable puisque cela permet d'éviter les décollements de couches qui sont un problème récurrent dans le domaine des piles à combustible. De plus, il a été démontré qu'une structure interpénétrée entre l'électrode et l'électrolyte a tendance à augmenter la conductivité [5]. (La conductivité protonique de la couche de verre est mesurée électrochimiquement dans le chapitre 6).

## 5.2 Oxydation laser sous air

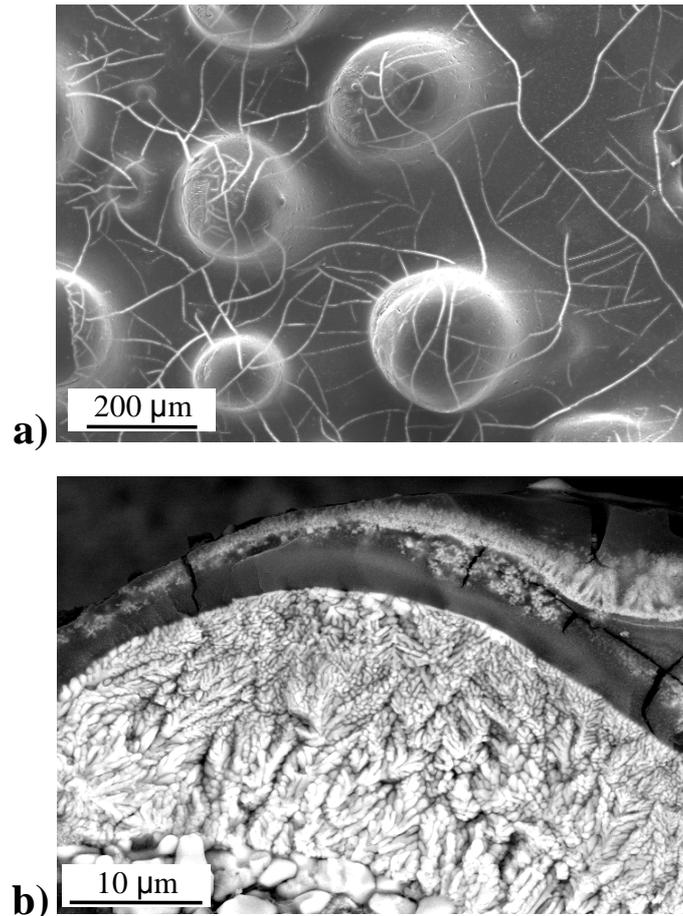
Pour cette étude, les composites  $ZrB_2 - SiC$  de départ sont des pré-frittés à 75 %. En effet, l'application au domaine des piles à combustible implique que les gaz, comburant et combustible, puissent circuler à l'intérieur des électrodes, ce qui requiert une grande porosité du solide. Les échantillons denses à 75 % apparaissent donc comme favorables à cet égard.

### 5.2.1 Réglage du laser

Le motif utilisé pour le déplacement du laser lors des oxydations de surface sous air correspond à la moitié du trajet emprunté par le faisceau durant les densifications sous argon, décrit à la Fig. 35a du § 4.1. Le faisceau suit, ici encore, un chemin en créneaux où l'espace entre deux lignes parallèles adjacentes du motif est de 0,1 mm et traite une surface totale de  $6 \times 6 \text{ mm}^2$ , mais en se limitant au trajet 1 → 2, c'est-à-dire sans croisement des pistes.

Etant donné que les composites ZrB<sub>2</sub> – SiC commencent à s'oxyder quantitativement au-dessous de 1000 °C [16, 19-22, 59, 64, 66], soit donc une température bien inférieure à celle de la densification de surface, on peut estimer que l'énergie nécessaire pour oxyder les composites ZrB<sub>2</sub> – SiC par laser doit être nettement plus faible. Par conséquent, le diamètre du faisceau a été fixé à 1,25 mm au lieu de 1 mm comme pour les densifications sous argon. Le fait d'irradier une surface plus importante à chaque passage du faisceau permet aussi une oxydation plus homogène de la surface en augmentant le recouvrement entre les pistes du motif laser.

Des essais préliminaires ont montré qu'il fallait une puissance laser de 50 W, soit une densité de puissance d'au moins  $4,1 \text{ kW cm}^{-2}$ , pour que l'oxydation superficielle soit significative. A partir de 70 W, soit  $5,7 \text{ kW cm}^{-2}$ , celle-ci devient trop importante et cela conduit à la formation d'une couche d'oxyde de surface présentant une trop grande quantité de fissures et d'inclusions de zircone dendritique dans le verre formé, comme montré vu de dessus à la Fig. 53a, et en fracture à la Fig. 53b, pour un échantillon traité avec un cycle à 70 W et  $1 \text{ mm s}^{-1}$ .



**Fig. 53** : Images MEB d'un échantillon traité avec une densité de puissance laser de  $5,7 \text{ kW cm}^{-2}$  et une vitesse de  $1 \text{ mm s}^{-1}$  : a) vue de dessus et b) vue en coupe fracturée en mode BSE d'un des défauts de surface hémisphériques visibles en a).

A une puissance de 50 W, il n'est pas possible d'obtenir une couche d'oxyde de surface dense et continue pour des vitesses supérieures à  $1 \text{ mm s}^{-1}$  et il faut au moins 5 cycles consécutifs pour commencer à la former. Pour 60 W, soit une densité de puissance de  $4,9 \text{ kW cm}^{-2}$  environ, la vitesse est fixée à  $1 \text{ mm s}^{-1}$  en se basant sur les résultats obtenus à 50 W et les tirs sont effectués avec un seul cycle car la surface est trop accidentée dès 2 cycles.

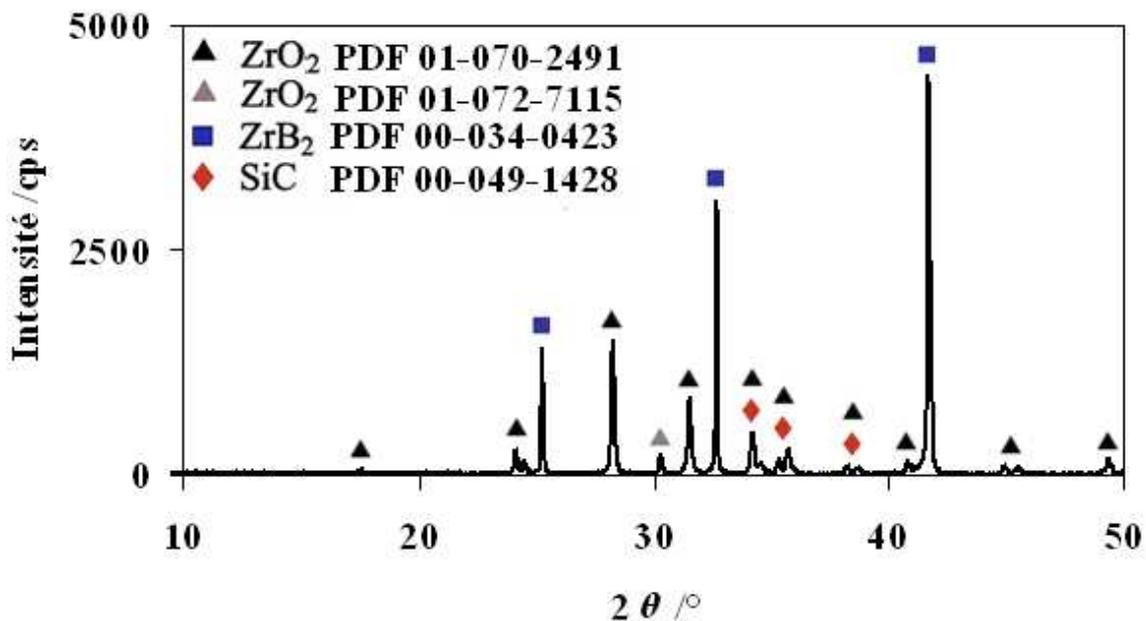
Les deux jeux de paramètres retenus pour la suite de l'étude ont donc été arrêtés à :

- diamètre du faisceau : 1,25 mm, puissance : 50 W (densité de puissance :  $4,1 \text{ kW cm}^{-2}$ ), vitesse :  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , 5 cycles ;
- diamètre du faisceau : 1,25 mm, puissance : 60 W (densité de puissance :  $4,9 \text{ kW cm}^{-2}$ ), vitesse :  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , 1 cycle.

## 5.2.2 Résultats

### 5.2.2.1 Etude de surface

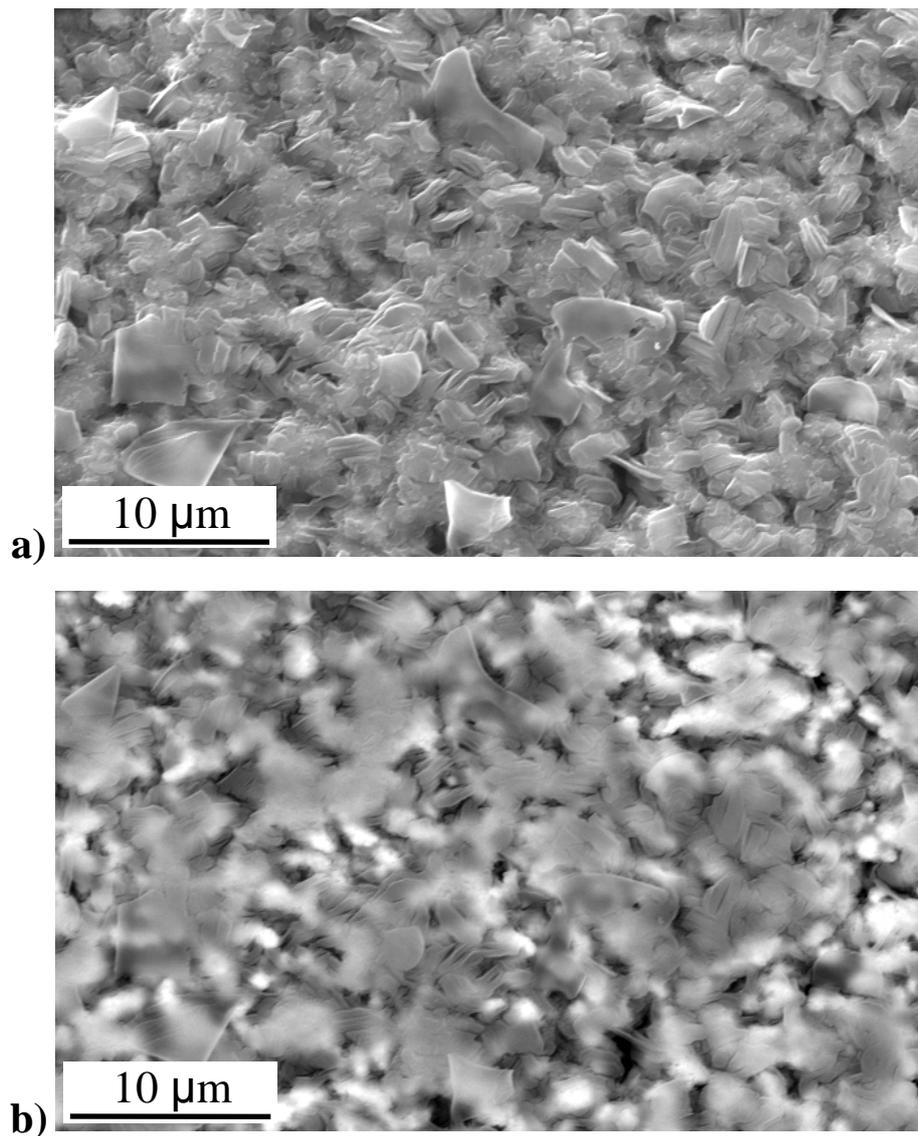
Un diffractogramme X représentatif de la surface des échantillons oxydés sous air par laser est présenté Fig. 54. Comme dans le cas des oxydations en four, il confirme la présence de zirconne cristallisée, principalement sous sa forme monoclinique. Cependant, des traces de zirconne quadratique sont toujours présentes, comme en témoigne le pic de diffraction situé à  $2\theta = 30,27^\circ$ . Les pics correspondant aux matériaux de départ, ZrB<sub>2</sub> et SiC, sont toujours présents. Ce résultat peut être causé par une faible épaisseur de la couche d'oxyde de surface (comme dans le cas des oxydations en four) ou par une oxydation incomplète du composite de départ. Enfin, le pic épaté centré vers  $2\theta \approx 22^\circ$  correspondant à la silice vitreuse n'est plus visible, ce qui peut s'interpréter par une absence de la phase vitreuse silicatée ou bien par une trop faible épaisseur de cette couche.



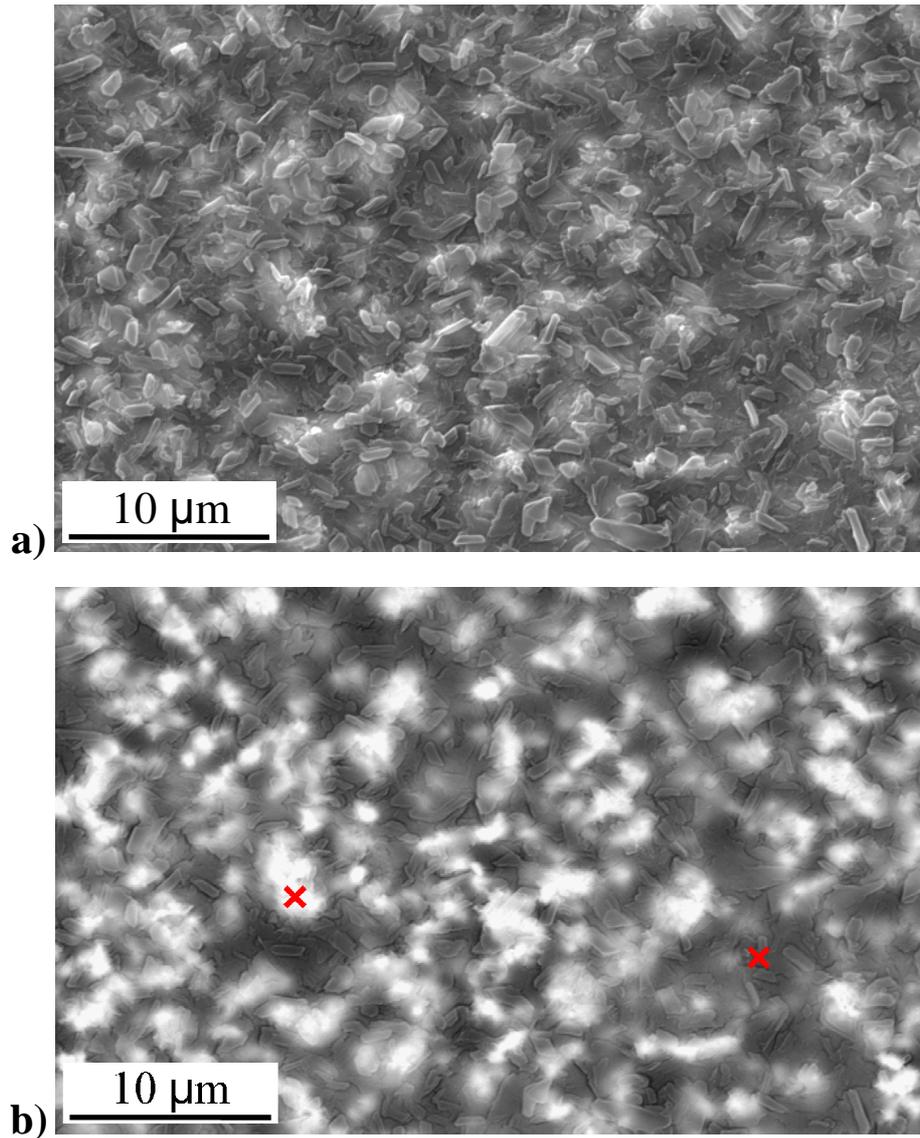
**Fig. 54** : Diffractogramme X de la surface d'un composite ZrB<sub>2</sub> – SiC oxydé sous air par laser ( $P = 60 \text{ W}$ ,  $v = 1 \text{ mm s}^{-1}$ , 1 cycle).

Les Figs. 55 et 56 montrent respectivement les images MEB, en modes électrons secondaires et rétrodiffusés, des surfaces d'échantillons ZrB<sub>2</sub> – SiC traités avec 5 cycles à 50 W (4,1 kW cm<sup>-2</sup>) et 1 cycle à 60 W (4,9 kW cm<sup>-2</sup>).

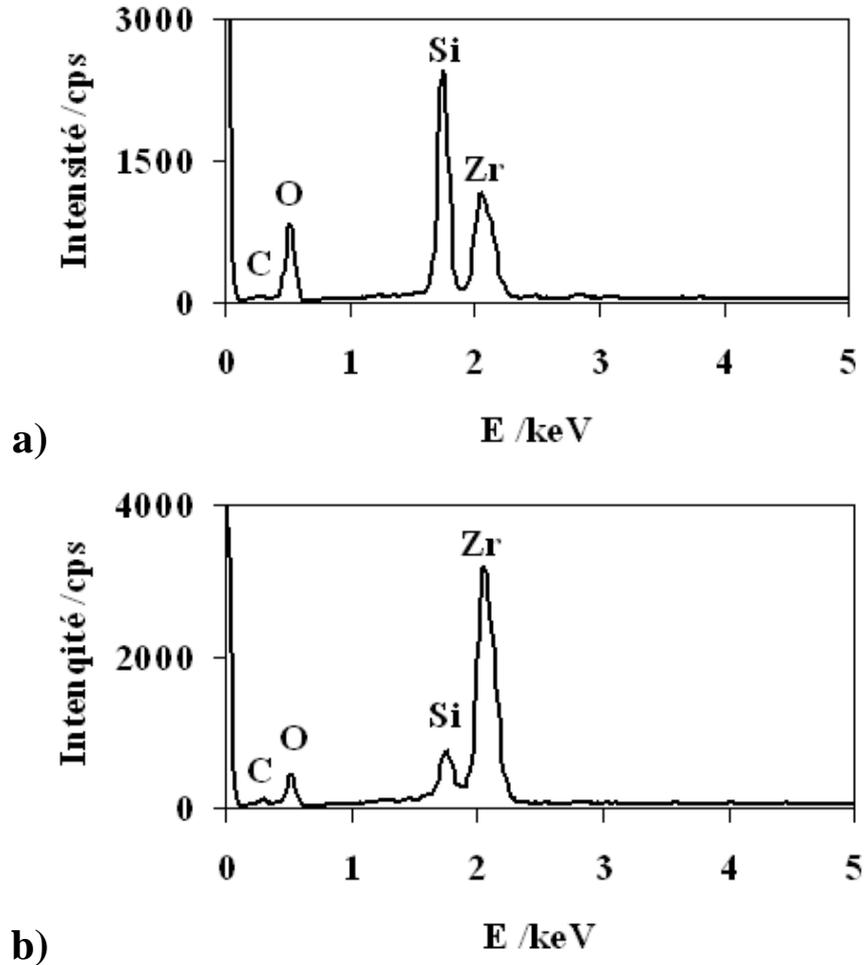
Comme dans le cas des oxydations en four, la structure originale n'est plus observable mais la couche d'oxyde de surface n'est plus aussi lisse et homogène que sur la Fig. 48. Les vues de dessus en mode électrons secondaires présentent des grains cristallisés, enrobés par une phase d'apparence vitreuse, avec la présence de quelques pores (Figs. 55a et 56a). En mode BSE (Figs. 55b et 56b), les taches sombres observées correspondent à l'élément Si, l'analyse EDS confirmant qu'il s'agit de zones riches en Si et O (Fig. 57a), et les zones claires sont, à l'inverse, riches en zirconium, résultat également confirmé par EDS (Fig. 57b).



**Fig. 55** : Images MEB de la surface d'un échantillon traité avec 5 cycles à 50 W ( $4,1 \text{ kW cm}^{-2}$ ) : a) en mode électrons secondaires et b) en mode BSE.



**Fig. 56** : Images MEB de la surface d'un échantillon traité avec 1 cycle à 60 W ( $4,9 \text{ kW cm}^{-2}$ ) : a) en mode électrons secondaires et b) en mode BSE. Les croix désignent les localisations des analyses EDS de la Fig. 57.



**Fig. 57** : Spectres EDS de la surface d'un échantillon traité avec 1 cycle à 60 W ( $4,9 \text{ kW cm}^{-2}$ ) : a) dans une zone sombre riche en Si et b) dans une zone claire riche en Zr.

Une analyse EDS quantitative de la surface a été réalisée sur les éléments les plus lourds, Zr et Si. Le Tableau 8 regroupe les résultats des mesures faites dans les régions sombres et claires, ainsi que sur l'ensemble de la surface des images MEB des Figs 55b et 56b. Ils confirment que les zones sombres sont plus riches en Si et les zones claires, en Zr. Globalement, la surface traitée à une puissance de 50 W conserve les proportions des phases zirconées et silicatées d'origine, avec un rapport Si/Zr constant et égal à 0,61. En revanche, après un traitement à une puissance de 60 W, il y a beaucoup plus de phase silicatée en surface (rapport Si/Zr = 1,43), ce qui témoigne d'une oxydation préférentielle du carbure, ainsi que déjà observé lors des oxydations en four.

Puissance du laser /W	Région identifiée sur les clichés MEB en mode BSE	Elément	Teneur /at.%	Si/Zr
0 (pré-fritté)	Surface originale	Zr	62	0,61
		Si	38	
50 (5 cycles)	Sombre	Zr	68	0,47
		Si	32	
	Claire	Zr	91	0,10
		Si	9	
	Surface totale	Zr	62	0,61
		Si	38	
60 (1 cycle)	Sombre	Zr	30	2,33
		Si	70	
	Claire	Zr	82	0,22
		Si	18	
	Surface totale	Zr	41	1,43
		Si	59	

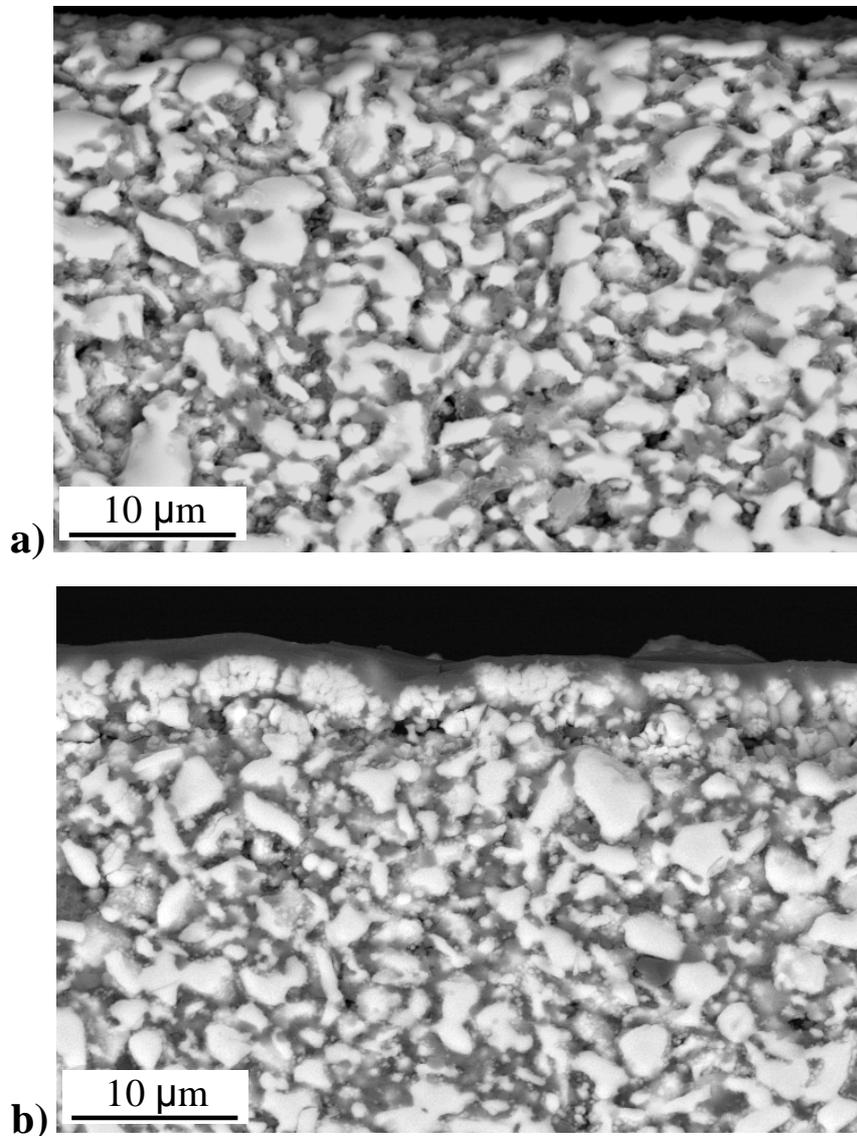
**Tableau 8** : Rapports Si/Zr selon les zones analysées, et mesures moyennes sur l'ensemble des surfaces observées aux Figs. 55 et 56.

Finalement, compte tenu des résultats des analyses par DRX, qui ne font pas apparaître de phase du type silice ou silicate, alors que les analyses EDS associent les deux éléments Si e O, on en déduit que la couche d'aspect vitreux observée sur les clichés MEB des Figs. 55 et 56 correspond à une couche de silice vitreuse ou de verre borosilicaté, en référence aux résultats des oxydations en four.

### 5.2.2.2 Etude en coupe

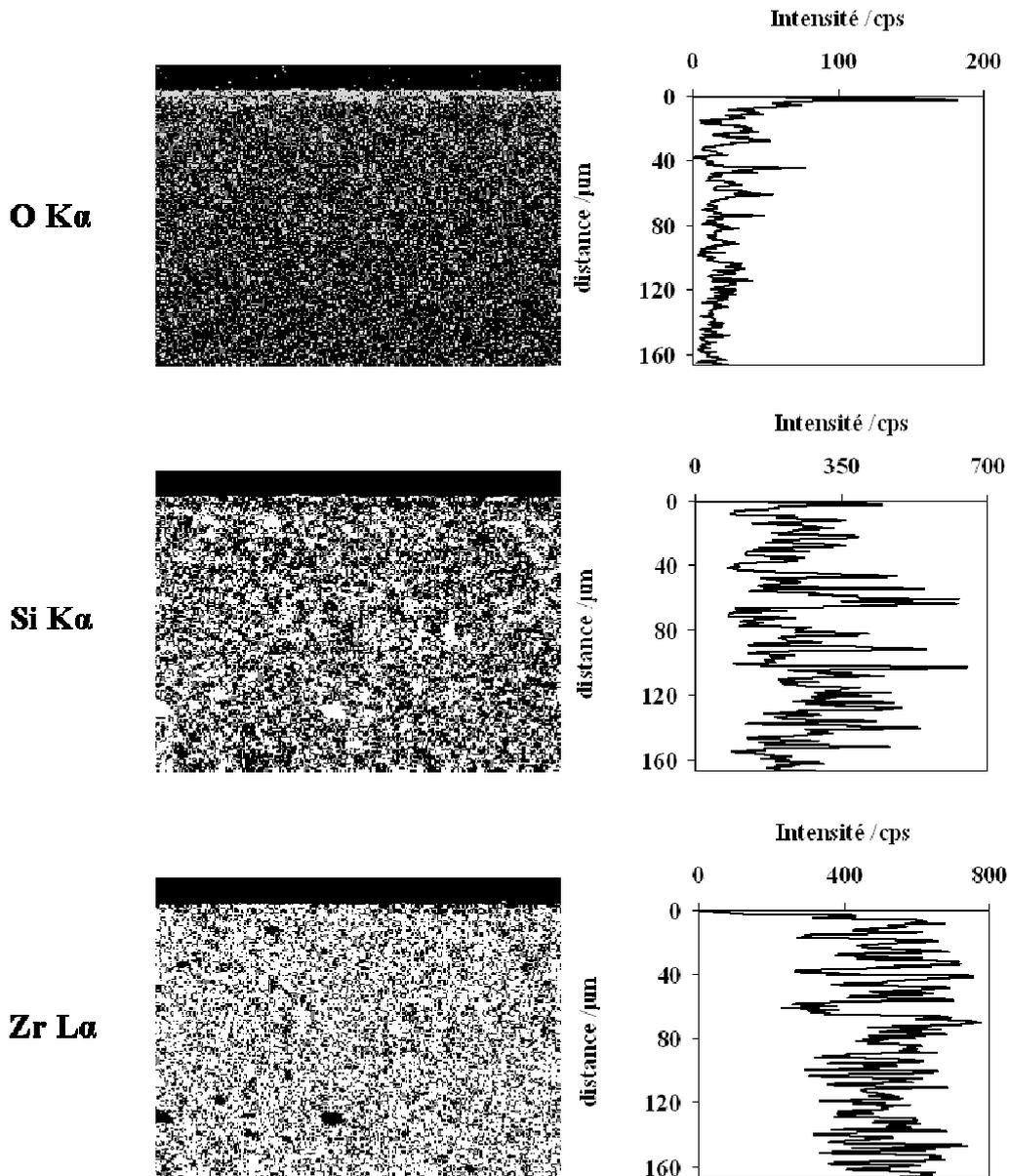
Les observations MEB en coupe polie des pastilles oxydées par laser de la Fig 58 montrent une couche vitreuse nappant la surface sur environ 100 à 500 nm pour les échantillons traités avec 5 cycles à 50 W (4,1 kW cm<sup>-2</sup>) et sur environ 0,5 à 2 µm pour ceux

traités avec 1 cycle à 60 W (4,9 kW cm<sup>-2</sup>). Elles sont plus fines que celles obtenues après oxydation en four et paraissent moins régulières. Toutefois, elles sont denses, sans fissures ni bulles. De plus, l'adhésion de la couche de verre sur la partie cristalline juste en dessous est excellente, ce qui est surtout visible sur la Fig. 58b où l'on voit bien la couche vitreuse pénétrant entre les grains cristallisés. Sa teinte foncée sur ce cliché en mode BSE confirme sa richesse en silicium. Par contre, cette figure montre également qu'une fine interface, plus poreuse que le substrat, est présente environ 5 µm sous la surface, ce qui pourrait constituer une faiblesse mécanique pour l'échantillon (risque de délaminage). Il s'agit très probablement d'une zone appauvrie en carbure SiC telle que celle observée précédemment lors des oxydations en four (Fig. 51), mais beaucoup plus fine.



**Fig. 58** : Images MEB en mode BSE de coupes polies d'échantillons oxydés par voie laser, a) avec 5 cycles à 50 W, et b) avec 1 cycle à 60 W.

Les cartographies élémentaires et les profils de concentrations obtenus par EDS sur une coupe polie, pour les éléments Zr, Si et O, sont présentés à la Fig. 59 à titre d'exemple, pour un échantillon traité avec 1 cycle à 60 W (4,9 kW cm<sup>-2</sup>). La couche externe est riche en O et Si. Cela confirme que la couche de verre qui recouvre la surface des composites est constituée à base de silice SiO<sub>2</sub>.



**Fig. 59** : Cartographies élémentaires et profils de concentrations des éléments Zr, Si et O, pour un composite ZrB<sub>2</sub> – SiC oxydé par laser sous air avec 1 cycle à 60 W.

### 5.2.3 Discussion et conclusions sur les oxydations laser sous air

L'oxydation laser apparaît comme limitée à l'extrême surface du matériau en dépit de sa porosité. La structure obtenue est composée d'une fine couche de zircone enrobée d'un verre riche en silice reposant sur des grains ayant la morphologie initiale de ceux de ZrB<sub>2</sub>, et transformés au moins partiellement en zircone. Le fait que la DRX identifie la zircone (monoclinique et quadratique) indique de façon certaine que la réaction d'oxydation du diborure a bien eu lieu de façon quantitative, ce qui prouve la formation de la borine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'après la réaction (1.4) du § 1.2.1.2. Ainsi, même s'il n'a pas été possible de doser l'élément bore dans la phase vitreuse silicatée issue de l'oxydation du carbure SiC selon la réaction (1.5) du § 1.2.2.2, il est très probable qu'il y est présent. Cependant, il est également très probable qu'il s'est aussi volatilisé en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g) de façon importante, en raison des températures très élevées atteintes sous le faisceau laser. En outre, c'est très vraisemblablement pour une raison de cet ordre que la densité de puissance du laser s'est révélée devoir être ajustée aussi précisément. Avec une densité de puissance inférieure à 4,1 kW cm<sup>-2</sup>, l'oxydation est trop lente et quasiment rien ne se passe, tandis qu'avec une densité de puissance supérieure à 4,9 kW cm<sup>-2</sup>, l'oxydation se produit de façon si intense que le verre s'enrichit en zircone au point d'y faire apparaître les nucléations observées à la Fig. 53.

On retiendra donc que les meilleurs échantillons préparés par oxydation laser sous air sont ceux obtenus avec 1 cycle à 60 W (4,9 kW cm<sup>-2</sup>). Leur structure finale se compose de :

- une couche externe de verre borosilicaté, riche en SiO<sub>2</sub>, d'environ 0,5 à 2 μm d'épaisseur ;
- une fine couche de grains de ZrB<sub>2</sub> plus ou moins oxydés en zircone cristallisée, englués dans la couche de verre ;
- une interface poreuse, appauvrie en SiC et riche en ZrB<sub>2</sub> ;
- le composite ZrB<sub>2</sub> – SiC original poreux non oxydé.

Elle présente la structure de demi-pile à combustible, déjà obtenue dans le cas des oxydations en four. Cependant, la couche de verre dense qui représente l'électrolyte est ici plus fine et le rôle de l'électrode est assuré par la zone poreuse appauvrie en SiC associée au composite ZrB<sub>2</sub> – SiC original poreux non oxydé. Ceci constitue un très gros avantage par rapport à l'oxydation en four car il est évident que l'oxydation d'un composite poreux en four

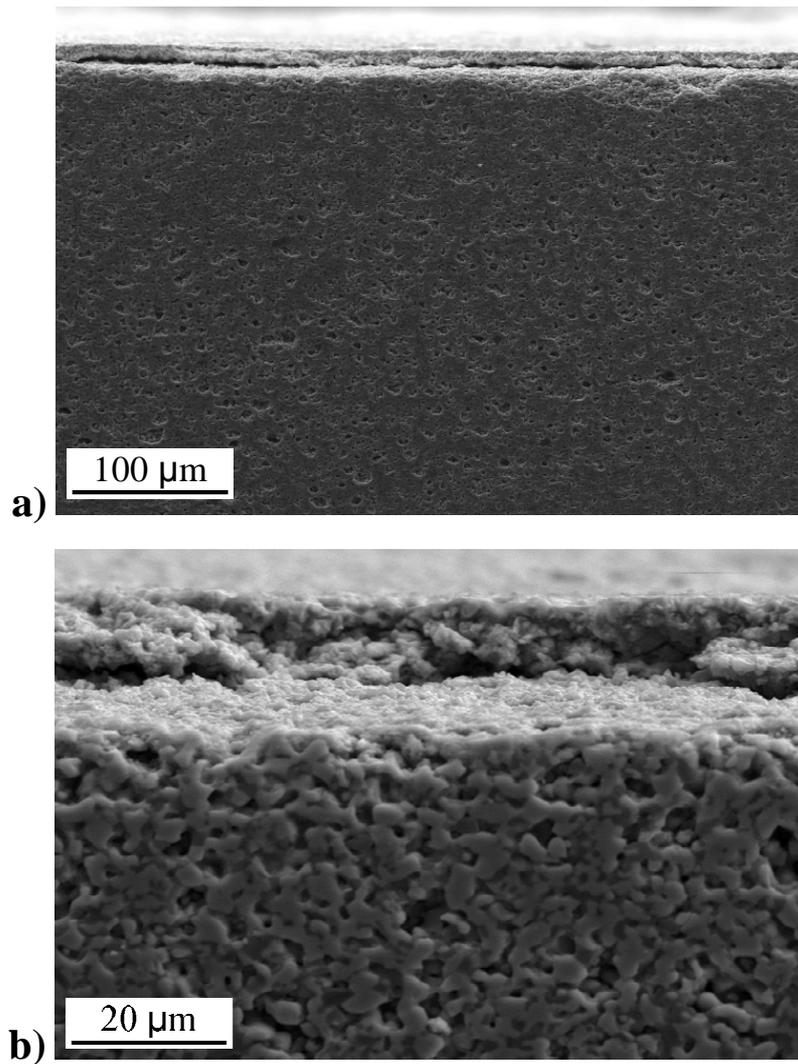
traditionnel, se produirait aussi bien au cœur du matériau qu'à sa surface. La conductivité du cœur poreux constituant l'électrode serait alors supprimée, ou au moins fortement, diminuée et il ne serait plus possible d'obtenir la structure de demi-pile à combustible espérée. La cohésion entre la partie vitreuse et la partie cristalline juste en dessous semble aussi bonne qu'après les oxydations en four mais la zone poreuse appauvrie en SiC pourrait constituer une faiblesse mécanique et conduire au délaminage des couches. Cependant, aucun problème de ce type n'a été observé lors de la caractérisation de nos échantillons. Pour finir, la finesse de l'électrolyte obtenu peut être considérée comme un avantage en termes de conductivité ionique car la résistance de l'électrolyte est proportionnelle à son épaisseur.

### **5.3 Oxydations laser dans un mélange air/argon**

Une série de tirs laser a été réalisée sur des pastilles pré-frittées à 75 % soumises à un balayage d'argon pendant leur irradiation dans l'air, dans la cellule ouverte (Fig. 29b, § 2.4.3). Le but est ici d'abaisser la pression partielle en dioxygène et d'en voir l'influence sur l'oxydation laser des composites ZrB<sub>2</sub> – SiC ainsi que sur la microstructure des composites oxydés.

#### **5.3.1 Conditions expérimentales**

Le motif laser utilisé est le même que dans le cas des tirs sous air pur et la taille du faisceau est maintenue à un diamètre de 1,25 mm. La puissance est fixée à 90 W, soit 7,3 kW cm<sup>-2</sup>. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir une couche externe dense adhérente avec des densités de puissances inférieures à 7,3 kW cm<sup>-2</sup>, soit donc une valeur bien plus élevée que sous air (< 5 kW cm<sup>-2</sup>). Le cyclage a toutefois été essayé à des puissances inférieures à 90 W, mais cela a donné des couches superficielles trop fines, inhomogènes et discontinues en dessous de 5 cycles, et des décollements de couches pour 5 cycles et plus. L'exemple d'un échantillon traité à 70 W (5,7 kW cm<sup>-2</sup>) et 1 mm s<sup>-1</sup> avec 5 cycles, et dont la couche supérieure est non adhérente, est montré sur l'image MEB de la Fig. 60. Le nombre de cycles a donc été fixé à un seul. Deux vitesses ont ensuite été testées et ont donné des couches d'oxydes denses et adhérentes en surface : 0,5 et 1 mm s<sup>-1</sup>.

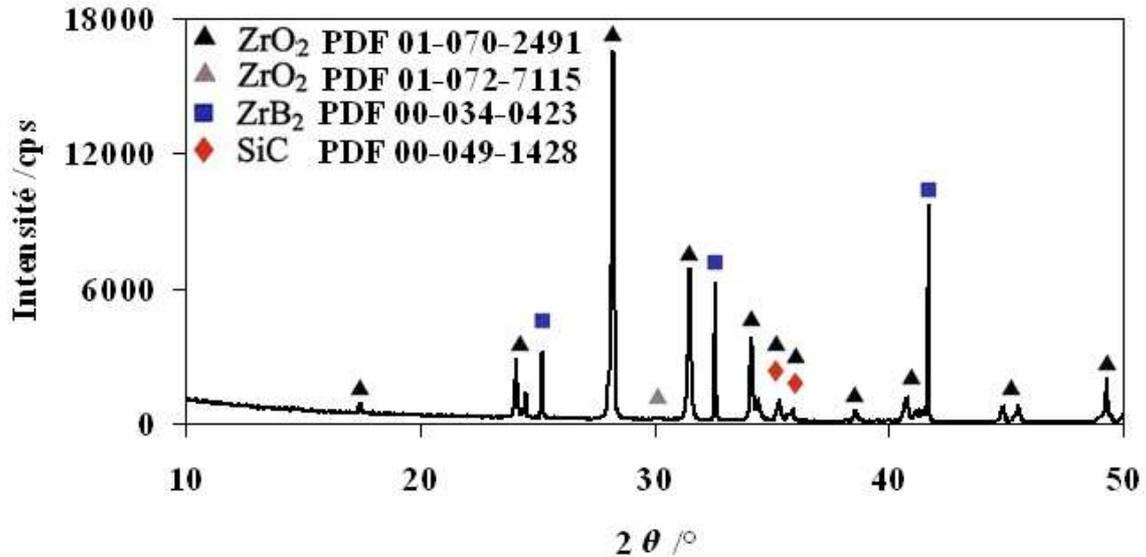


**Fig. 60** : Images MEB d'un échantillon traité à 70 W et  $1 \text{ mm s}^{-1}$  avec 5 cycles : a) coupe polie et b) détail de a).

## 5.3.2 Résultats

### 5.3.2.1 Etude de surface

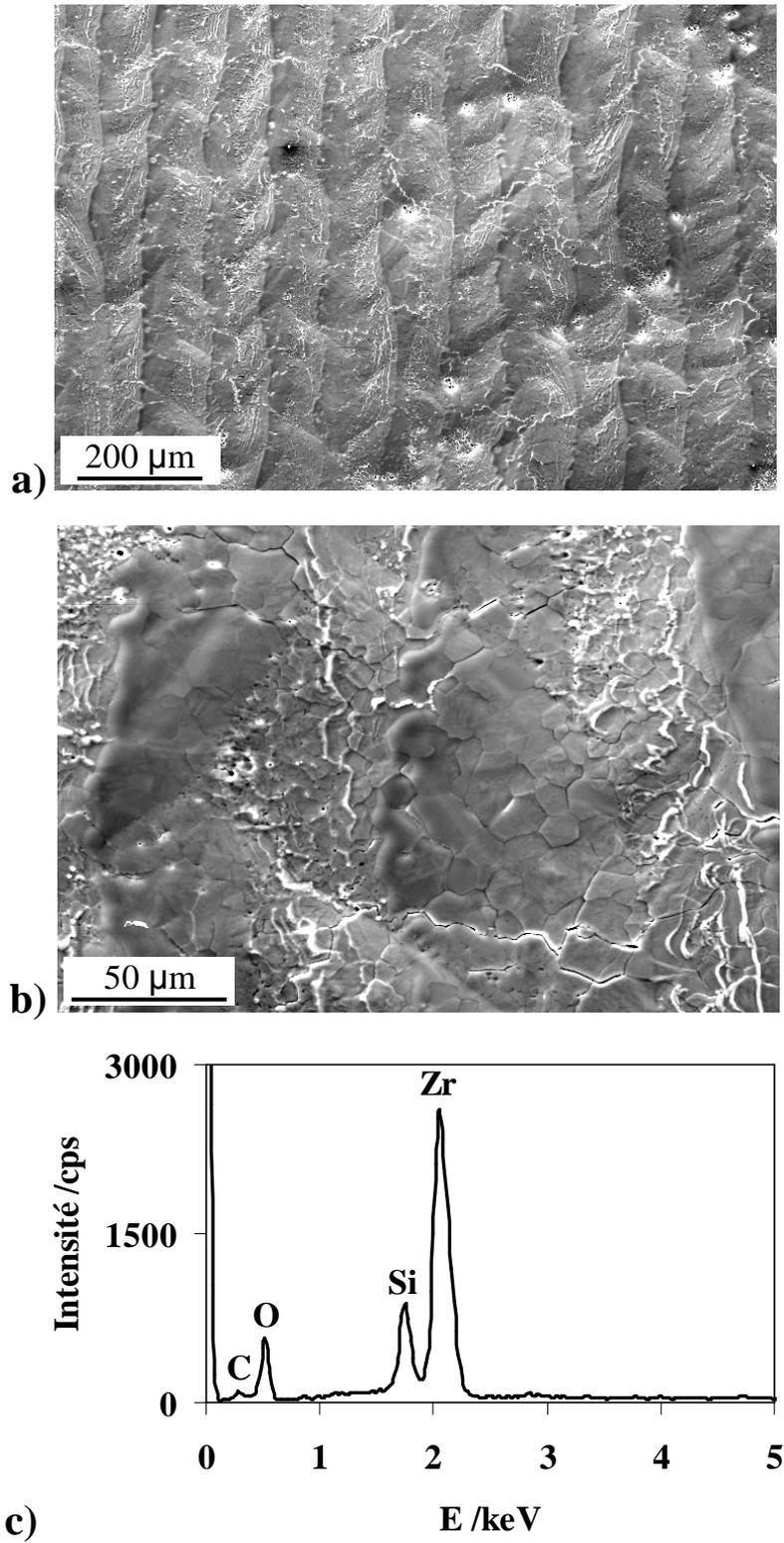
La Fig. 61 montre un diffractogramme X représentatif des résultats obtenus pour les surfaces oxydées par laser sous mélange air/argon. Le fond continu élevé et centré à  $2\theta \approx 22^\circ$ , observé sur la Fig. 50 pour les oxydations en four, est absent. En revanche, les pics correspondant à la zirconite monoclinique sont exaltés, tandis que celui de la phase quadratique est éteint. Enfin, les pics inhérents au diborure ZrB<sub>2</sub> sont retrouvés mais avec une intensité plus faible que dans le cas des tirs laser sous air, tandis que ceux du carbure SiC ont quasiment disparu.



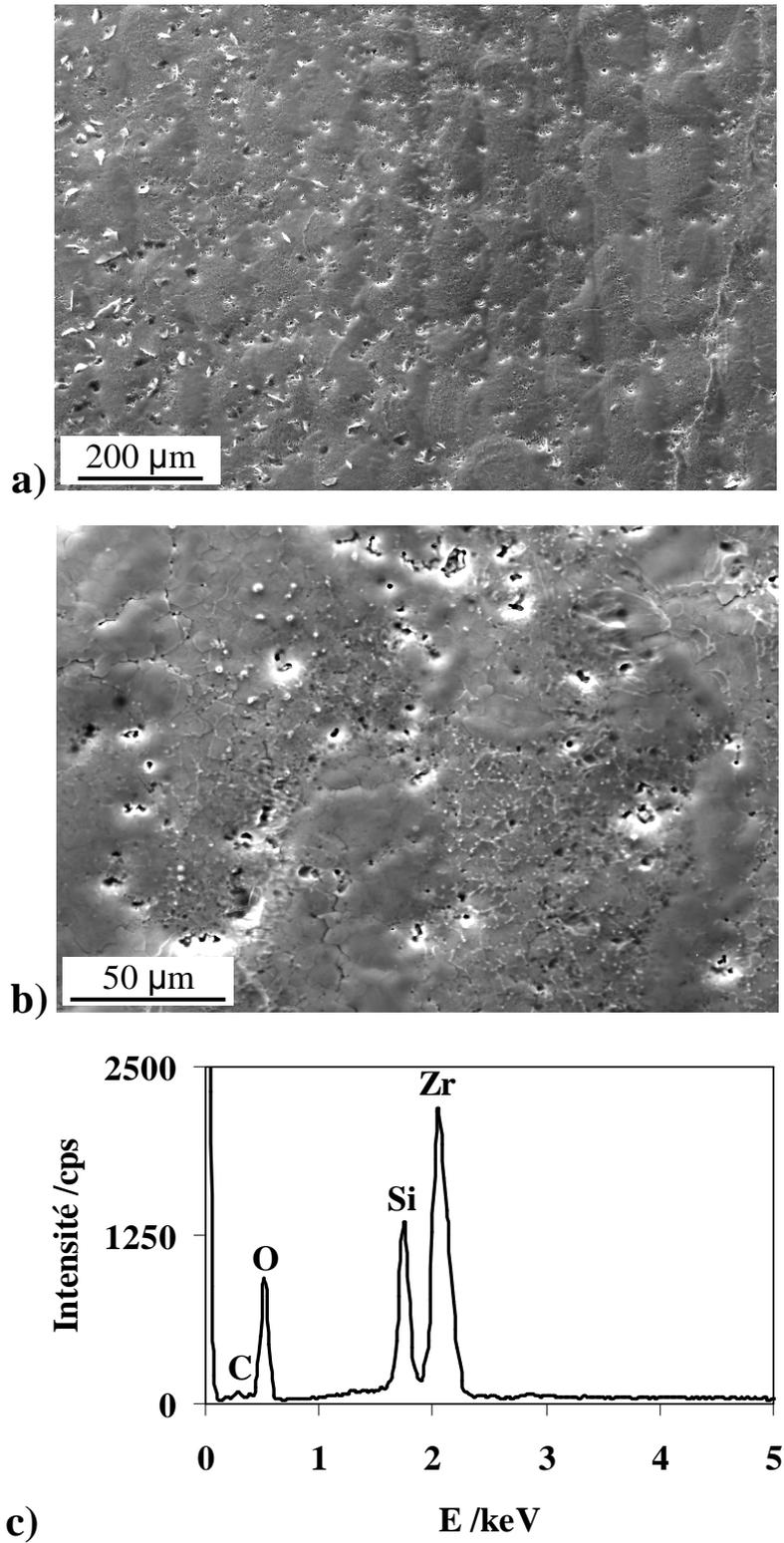
**Fig. 61** : Diffractogramme X de la surface d'un composite ZrB<sub>2</sub> – SiC oxydé par laser sous mélange air/argon ( $P = 90 \text{ W}$ ,  $v = 0,5 \text{ mm s}^{-1}$ ).

Les Figs. 62 et 63 montrent les surfaces oxydées d'échantillons traités à  $0,5$  et  $1 \text{ mm s}^{-1}$ . Les pistes laser, espacées de  $0,1 \text{ mm}$  comme dans le schéma de la Fig. 40, § 4.1, y sont très visibles, en particulier pour le traitement à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ . Les surfaces ont été fondues et fortement densifiées mais il reste de la porosité, avec quelques fissures. Après un traitement à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ , la surface apparaît comme ayant été creusée à l'emplacement du milieu du faisceau laser, avec des côtés surélevés sur lesquels apparaissent en plus clair des espèces de bordures suivant des joints de grains (Fig. 62b). Au milieu de la zone de passage du faisceau laser, des grains polygonaux sont facilement visibles, et semblent s'être formés au refroidissement de la phase liquide. Ces grains, souvent hexagonaux (comme ceux de ZrB<sub>2</sub> présentés à la Fig. 3 du § 1.2.1.1), sont beaucoup moins visibles après un traitement à  $1 \text{ mm s}^{-1}$  (Fig. 63b).

L'analyse EDS a détecté les éléments Zr, Si, O et C et les spectres obtenus sont donnés aux Figs. 62c et 63c. Par comparaison avec les résultats antérieurs et ceux de la DRX, on admet que les grains sont composés de ZrB<sub>2</sub> plus ou moins transformés en zircone, voire de zircone seule. Les rapports Si/Zr en surface sont respectivement  $0,35$  et  $0,72$  pour les composites traités à  $0,5$  et  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , ce qui indique que contrairement à ce qui est observé lors des oxydations laser sous air (cf. le Tableau 8), la couche d'oxyde externe contient moins de silice après traitement laser à la vitesse la plus faible. Autrement dit, la concentration en Zr dans la couche d'oxyde de surface augmente quand l'énergie incidente reçue par l'échantillon augmente.



**Fig. 62** : a) Image MEB de la surface d'un échantillon traité à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ , b) détail de a), et c) spectre EDS de la surface montrée en b).



**Fig. 63** : a) Image MEB de la surface d'un échantillon traité à  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , b) détail de a), et c) spectre EDS de la surface montrée en b).

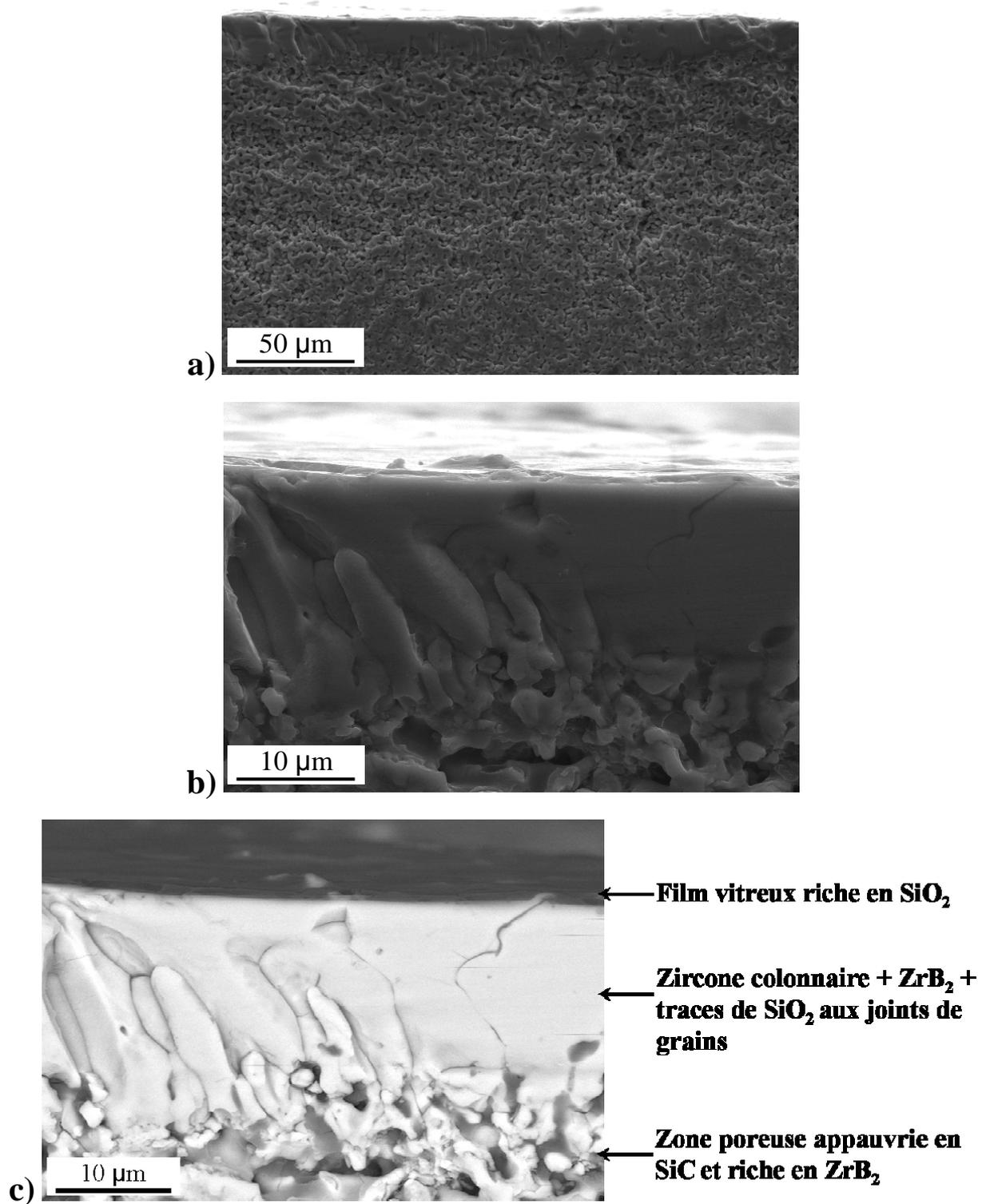
### 5.3.2.2 Etude en coupe

Les composites ZrB<sub>2</sub> – SiC oxydés sous mélange air/argon ont également été observés en coupes polies. Les Figs. 64 et 65 mettent en évidence des couches externes denses, *épaisses*, homogènes et régulières.

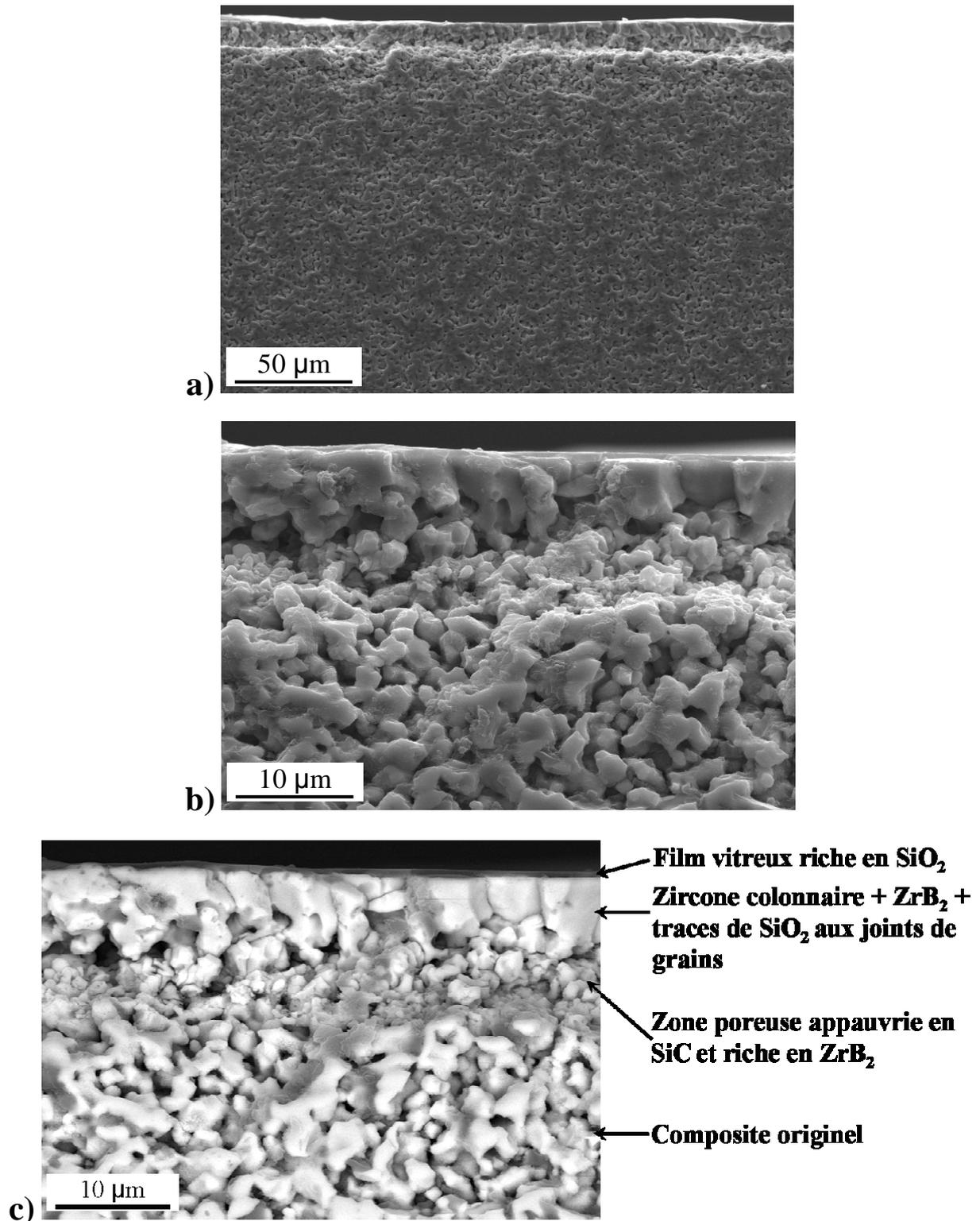
L'épaisseur de cette couche est d'environ  $18 \pm 2 \mu\text{m}$  pour les traitements à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ , avec de gros grains à structure colonnaire qui paraissent avoir été fondus (Fig. 64b). A une vitesse plus rapide ( $1 \text{ mm s}^{-1}$ ), la couche de surface est plus mince ( $5,5 \pm 2 \mu\text{m}$ ) et les grains sont plus petits (Fig. 65b). Les couches superficielles présentent seulement quelques pores non connectés et les rares fissures observées sont vraisemblablement dues à la fracture des échantillons en vue de leur observation en coupe. En dessous, des zones très poreuses, relativement larges après le traitement à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$  (Fig. 64a), et fines après celui à  $1 \text{ mm s}^{-1}$  (Fig. 65a), sont présentes avant de retrouver la morphologie des pré-frittés à 75 %. Il s'agit très probablement de zones appauvries en SiC, déjà mises en évidence lors des oxydations précédentes, où la consommation de SiC laisse derrière elle des pores supplémentaires.

Par ailleurs, les parties denses semblent bien fixées aux parties poreuses situées en dessous, ce qui est particulièrement visible sur les Figs. 64b et 65b où l'on voit une interpénétration des couches superficielles et des grains du composite sous-jacent (appauvri en SiC).

Les images 64c et 65c en mode BSE révèlent que les couches denses superficielles sont riches en zirconium (phase claire) et recouvertes par un film fin et riche en silicium (phase sombre) de  $0,1$  à  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur environ. Des zones grises visibles aux joints de grains sont attribuables à une phase riche en silicium, très probablement présent sous forme de silice.

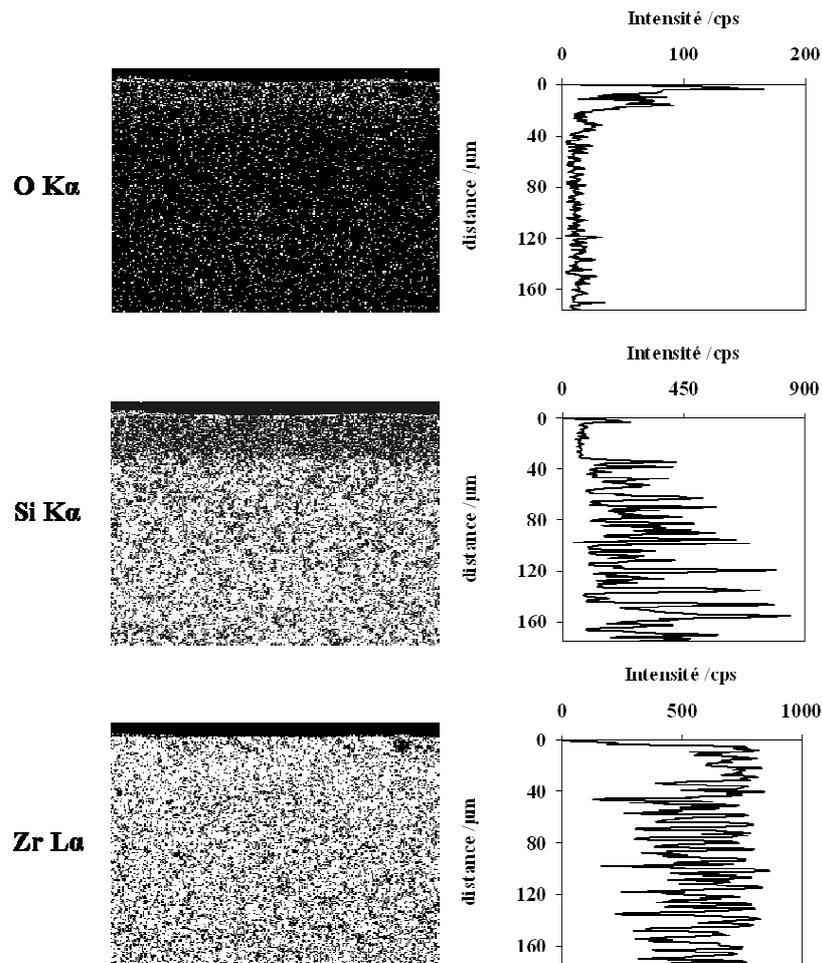


**Fig. 64** : a) Observation MEB de la coupe polie d'un échantillon après un traitement laser à  $0,5 \text{ mm s}^{-1}$  ; b) détail de a) ; c) même vue que b), en mode BSE.

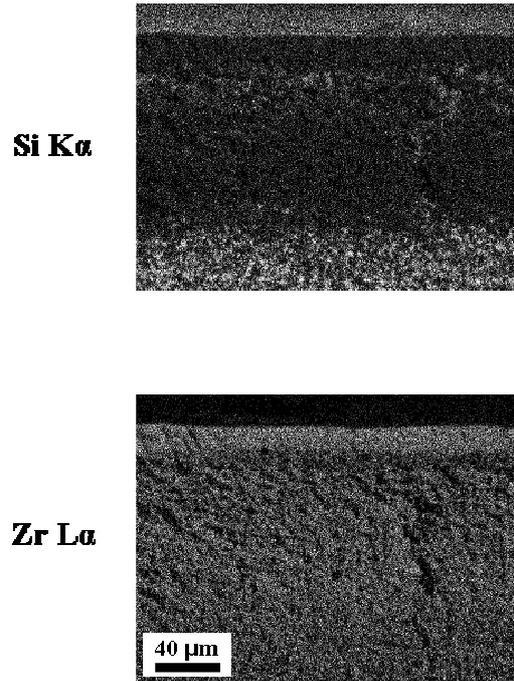


**Fig. 65** : a) Observation MEB de la coupe polie d'un échantillon après un traitement laser à  $1 \text{ mm s}^{-1}$  ; b) détail de a) ; c) même vue que b), en mode BSE.

Les cartographies élémentaires et les profils de concentrations des éléments Zr, Si et O à travers la coupe d'un échantillon représentatif irradié à 1 mm s<sup>-1</sup> sont présentés Fig. 66. Cette analyse EDS confirme que la surface est principalement constituée d'une couche riche en zirconium, recouverte d'un film très fin riche en SiO<sub>2</sub>. Comme lors des oxydations sous air, la zone en dessous contient moins d'oxygène, et est également appauvrie en SiC. Elle correspond aux zones poreuses observées sur les Figs. 64a et 65a qui font la jonction entre la couche dense externe et le substrat pré-fritté. En outre, elle est bien plus épaisse dans le cas des oxydations à 0,5 mm s<sup>-1</sup> (70-80 µm environ) que dans le cas de celles à 1 mm s<sup>-1</sup> (environ 40 µm). Les cartographies X réalisées pour le silicium et le zirconium sur un échantillon traité à 0,5 mm s<sup>-1</sup> données à la Fig. 67, montrent bien la plus grande épaisseur de la zone appauvrie en SiC après un traitement laser à cette vitesse. En dessous de cette zone, c'est-à-dire là où les composites retrouvent leur morphologie de départ sur les images 64a et 65a, le matériau n'est pas oxydé de façon significative, l'oxydation des composites restant limitée à leur surface.



**Fig. 66** : Cartographies élémentaires et profils de concentrations des éléments Zr, Si et O, pour un composite ZrB<sub>2</sub> – SiC oxydé par laser sous mélange air/argon à 1 mm s<sup>-1</sup>.



**Fig. 67** : Cartographies élémentaires du silicium et du zirconium pour un composite ZrB<sub>2</sub> – SiC oxydé par laser sous mélange air/argon à 0.5 mm s<sup>-1</sup>. La réponse du silicium dans la partie supérieure de la cartographie est due à un effet de bord (échantillon penché) et non à une couche riche en silicium de 40 μm d'épaisseur.

### 5.3.3 Discussion et conclusions sur les oxydations laser dans un mélange air/argon

La fusion observée lors des tirs dans un mélange air/argon s'explique par la densité de puissance employée, bien supérieure à celles des essais sous air. La température atteinte est donc très élevée, nettement supérieure à celles de fusion du carbure SiC et de la zircone (voisines de 2700 °C). Pour la vitesse de passage du laser la plus faible, 0,5 mm s<sup>-1</sup>, l'énergie reçue par le substrat est particulièrement élevée et c'est dans ces conditions que la fusion superficielle est la plus nette. Il est aussi probable que ZrB<sub>2</sub> fonde et donc que la température ait dépassé 3250 °C. A de telles températures, la réaction avec l'oxygène est instantanée, ce qui entraîne pour SiC, une volatilisation vraisemblablement presque complète sous forme d'oxydes SiO(g) et CO(g), tandis que ZrB<sub>2</sub> donne de la zircone liquide et de la borine qui disparaît intensément (mais pas forcément entièrement) sous forme de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g).

Au refroidissement, la phase liquide contenant les éléments initiaux (Zr, B, Si, C), ainsi que de l'oxygène en teneurs non déterminées, se condense, donnant les phases identifiées par DRX (ZrB<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>) avec probablement des traces de silice. Après passage du laser, les phases gazeuses environnantes (SiO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, voire ZrO<sub>2</sub>) se condensent et ce sont elles qui sont

probablement responsables de la fine couche vitreuse superficielle, riche en silice, et contenant possiblement du bore mais le travail présenté ici ne permet pas d'aller plus loin que le stade d'hypothèses mécanistiques.

Quoi qu'il en soit, la structure finale adoptée par les composites oxydés par laser dans l'air sous un balayage d'argon peu être décrite, de l'extérieur vers l'intérieur, comme :

- un film très fin riche en SiO<sub>2</sub>, d'environ 0,1 à 0,5 µm d'épaisseur ;
- une couche dense de zircone colonnaire contenant également des grains de ZrB<sub>2</sub>, avec des traces de SiO<sub>2</sub> aux joints de grains ;
- une zone poreuse, appauvrie en SiC, riche en ZrB<sub>2</sub> ;
- le composite ZrB<sub>2</sub> – SiC originel poreux non oxydé.

Tout cela diffère de la structure de demi-pile à combustible à conduction protonique obtenue dans le cas des oxydations sous air, en four ou sous laser. Toutefois, et même si ce n'était pas le but premier de ces travaux de thèse, il est très intéressant de constater que la structure adoptée cette fois-ci par les composites est proche de celle d'une demi-pile de SOFC conductrice anionique. En effet, la couche dense superficielle contenant de la zircone pourrait constituer l'électrolyte conducteur d'ions oxydes O<sup>2-</sup> et le rôle de l'électrode pourrait être assuré par la zone poreuse appauvrie en SiC associée au composite ZrB<sub>2</sub> – SiC original poreux non oxydé.

Cependant, il faut reconnaître que dans le domaine des SOFC, l'électrolyte classiquement utilisé est la zircone yttrée alors que dans notre cas, il s'agit de zircone sans yttrine (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'absence de cette phase pourrait donc porter préjudice à la conductivité et à la stabilité de notre couche contenant de la zircone. De plus, ce type de SOFC fonctionne habituellement vers 800-1000 °C alors que les substrats composites ZrB<sub>2</sub> – SiC commencent à s'oxyder dès 700 °C.

#### **5.4 Comparaison des oxydations en four, sous laser dans l'air, et sous laser dans un mélange air/argon**

L'oxydation en four des composites ZrB<sub>2</sub> – SiC, qui a été de très loin la plus étudiée à ce jour, forme une couche vitreuse superficielle, à l'issue d'un traitement dans l'air de 30 minutes à 1400 °C. L'oxydation d'un composite poreux dans de telles conditions n'a pas été

testée, mais elle conduirait sans aucun doute à une oxydation interne du matériau, en plus de son oxydation superficielle. Cela ne présenterait donc aucun intérêt dans le domaine des PAC, puisque le substrat ne serait alors plus conducteur électronique. L'oxydation par voie laser dans l'air donne en revanche un très bon résultat, avec une couche de verre borosilicaté en surface et, au-dessous, une couche poreuse très riche en  $ZrB_2$ , donc bonne conductrice électronique.

La tentative d'oxydation à l'aide de tirs laser dans un mélange air/argon n'est pas vraiment concluante en termes d'application au domaine des PAC. Il peut paraître étonnant qu'il faille des densités de puissance beaucoup plus fortes dans ce cas, que dans celui des tirs sous air pour obtenir une couche dense superficielle. Il est possible que le balayage d'argon près de la surface joue un rôle, mais les courants de convection au voisinage de la surface portée à plus de 3000 °C sont probablement plus intenses que le courant d'argon. Par contre, l'appauvrissement de l'atmosphère en oxygène joue sûrement un rôle sur les mécanismes d'oxydation du matériau. En effet, sous air, il est facile de former une couche d'oxyde dense riche en silice grâce à l'oxydation de SiC dès 1400 °C. En revanche, dans une atmosphère appauvrie en oxygène, SiC s'oxyde pour donner les espèces gazeuses  $SiO(g)$  et  $CO(g)$  et la seule phase oxyde pouvant donner une couche dense superficielle est alors  $ZrO_2$ , ce qui nécessite une température, et donc une densité de puissance du faisceau laser, plus élevées.

## **Chapitre 6 : Etude électrochimique**



## Chapitre 6 : Etude électrochimique\*

### 6.1 Introduction

Dans le § 5.1, nous avons montré que les oxydations sous air en four ou par laser des composites  $ZrB_2 - SiC$ , conduisent à une structure multicouche. Cette structure est composée d'une couche de verre borosilicaté, dense et adhérente, reposant sur une couche poreuse, riche en  $ZrB_2$  et conductrice électronique (Figs. 51 et 58b). Ceci décrit une cellule de demi-pile à combustible, où le verre borosilicaté pourrait être l'électrolyte dense, et la région poreuse riche en  $ZrB_2$ , l'électrode perméable aux gaz. Le substrat non affecté pourrait aussi servir en tant que collecteur de courant, les composites  $ZrB_2 - SiC$  étant conducteurs électroniques. Il nous a donc paru *naturel* d'étudier électrochimiquement ces composites  $ZrB_2 - SiC$  oxydés, et d'évaluer la conductivité protonique de la couche de verre.

Bien que les oxydations par voie laser soient les seules vraiment prometteuses pour la conception de l'objet "demi-pile à combustible", elles demandent une mise au point de l'oxydation superficielle pour obtenir une couche vitreuse, dense, uniforme, ayant des dimensions et une régularité suffisantes. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler sur des échantillons oxydés en four, dans la dernière partie de ce travail destinée à tester le comportement électrochimique de la couche superficielle borosilicatée susceptible d'avoir un comportement de membrane échangeuse de protons.

Pour cela, des mesures d'impédance électrochimique ont tout d'abord été réalisées, afin de déterminer le coefficient de diffusion protonique dans la couche de verre, et la cinétique de transfert des protons ( $H^+$ ) à l'interface solution aqueuse/verre. Puis, la réaction de réduction des ions  $H^+$  en dihydrogène ( $H_2$ ) se produisant à la surface des électrodes de  $ZrB_2 - SiC$  oxydées, a été étudiée par voltampérométrie en régime stationnaire afin de tenter d'évaluer la concentration des protons dans la couche de verre. Il est important de comprendre ici qu'il s'agit de la réaction inverse de la réaction d'oxydation de l'hydrogène qui se produit dans l'anode d'une pile à combustible en fonctionnement [109]. Pour finir, la conductivité protonique du verre a été calculée à la température ambiante ainsi qu'à 80 °C, grâce aux valeurs du coefficient de diffusion et de la concentration des protons.

---

\* L'essentiel des résultats présentés dans ce chapitre est publié dans *Electrochimica Acta* [108].

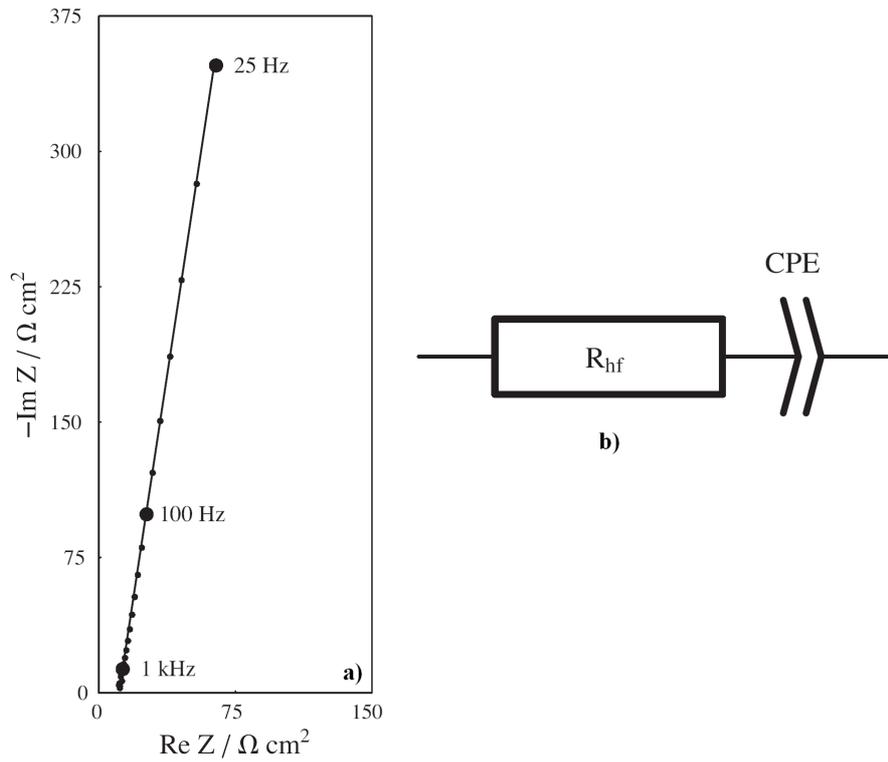
Enfin, notons qu'afin d'obtenir une conductivité protonique, l'hydratation de la couche d'oxyde de surface a été nécessaire. Pour cela, une goutte d'eau a été déposée sur la surface de l'électrolyte pendant la nuit précédant les mesures électrochimiques. En effet, lorsque l'électrolyte était sec, c'est-à-dire juste après l'oxydation du composite, aucun signal électrochimique n'a pu être enregistré à cause d'une impédance beaucoup trop élevée.

## 6.2 Mesures d'impédance

La Fig. 68a montre le diagramme d'impédance d'une électrode  $ZrB_2 - SiC$  nue (non oxydée) plongeant dans une solution aqueuse de  $H_2SO_4$  0,1 M, désoxygénée par bullage d'argon à 298 K. Les mesures, représentées par les points sur le diagramme, ont été effectuées à la tension d'abandon, c'est-à-dire à environ -0,27 V/ENH. Le système peut être représenté par le circuit électrique équivalent de la Fig. 68b, qui se compose d'une résistance haute fréquence ( $R_{hf}$ ), en série avec un pseudo-condensateur de double couche  $Q$ , aussi parfois appelé élément à phase constante (noté par la suite CPE, pour *constant phase element* en anglais). Ce circuit est caractéristique d'une électrode bloquante ayant une surface rugueuse [110]. L'impédance du pseudo-condensateur est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i2\pi f)^\alpha} \quad (6.1)$$

où  $i = \sqrt{-1}$ ,  $f$  est la fréquence en Hz,  $Q$  une pseudo-capacité exprimée en  $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$ , et  $\alpha$  un exposant empirique  $\leq 1$  sans unité. Les paramètres  $R_{hf}$ ,  $Q$  et  $\alpha$  ont été déterminés en utilisant la méthode d'identification paramétrique du logiciel FRA [111, 112] et sont donnés dans le Tableau 9. Le résultat de cette identification paramétrique est présenté Fig. 68a, où l'on peut voir un bon accord entre le modèle et l'expérience.



**Fig. 68** : a) Diagramme d'impédance (représentation de Nyquist) d'une électrode  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  nue plongée dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M, mesurée à  $-0,27 \text{ V/ENH}$ . Points : données expérimentales. Trait continu : représentation obtenue en utilisant le circuit électrique équivalent représenté en b) et les valeurs du Tableau 9 (avant-dernière colonne).

Méthodes	Paramètres	Unités	Electrode nue	Electrode oxydée en surface
Impédance	$R_{hf}$	$\Omega \text{ cm}^2$	$11,0 \pm 5 \%$	$12,3 \pm 10 \%$
	$Q$	$\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$	$29,0 \pm 3 \%$	$11,4 \pm 10 \%$
	$\alpha$	Sans unité	$0,91 \pm 1 \%$	Fixé = 1
	$R_{ct}$	$\Omega \text{ cm}^2$	–	$1,5 \pm 70 \%$
	$\tau$	ms	–	$18,3 \pm 13 \%$
	$\beta$	Sans unité	–	$0,74 \pm 1 \%$
	$R_d$	$\Omega \text{ cm}^2$	–	$14,1 \pm 4 \%$
Voltammétrie en régime stationnaire	$k_1 \Gamma$	$\text{cm s}^{-1}$	$2,0 \times 10^{-10} \pm 5 \%$	–
	$k_2 \Gamma$	$\text{cm s}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-6} \pm 6 \%$	–
	$A_1$	$\text{cm s}^{-1}$	–	$1,0 \times 10^{-7} \pm 10 \%$
	$A_2$	$\text{cm s}^{-1}$	–	$9,5 \times 10^{-6} \pm 11 \%$
	$\alpha_1$	Sans unité	$0,52 \pm 1 \%$	$0,39 \pm 1 \%$
	$\alpha_2$	Sans unité	$0,16 \pm 1 \%$	$0,12 \pm 1 \%$

**Tableau 9** : Valeurs des paramètres optimisés  $\pm 2$  écarts types, obtenues à partir des mesures d'impédance et de voltammétrie en régime stationnaire, pour des électrodes  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  nues et oxydées en surface.

Sur la Fig. 69, on peut voir le diagramme d'impédance pour une électrode  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  oxydée en surface, c'est-à-dire après une oxydation en four de 30 minutes à  $1400^\circ\text{C}$ . La solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et la température sont exactement les mêmes que précédemment. A noter qu'il n'y a pas d'influence de la vitesse de rotation de l'électrode, c'est-à-dire que la mesure d'impédance est la même à 0 (solution au repos), 1000, 2000 et 4000 tours  $\text{min}^{-1}$ . Cela indique que le transport des ions  $\text{H}^+$  dans la solution peut être considéré comme rapide et que la concentration en ions  $\text{H}^+$  à la surface du verre,  $c$ , est constante et égale à la celle au sein de la solution. Le seul paramètre qui change est donc la présence de la couche de verre sur l'électrode en céramique. Il est clair que la forme du diagramme d'impédance de la Fig. 69a est différente de celle de la Fig. 68a, et peut être attribuée à la diffusion restreinte d'une espèce dans une couche mince [6, 113-115]. Pour représenter cette impédance, on utilise le circuit

électrique équivalent de Randles, représenté en Fig. 69b. Les éléments  $R_{hf}$  et CPE sont semblables à ceux de la Fig. 68b.  $R_{ct}$  représente la résistance de transfert de charge due au transfert des ions  $H^+$  à l'interface verre/solution aqueuse :

$$H^+_{verre} = H^+_{sol} \quad (6.2)$$

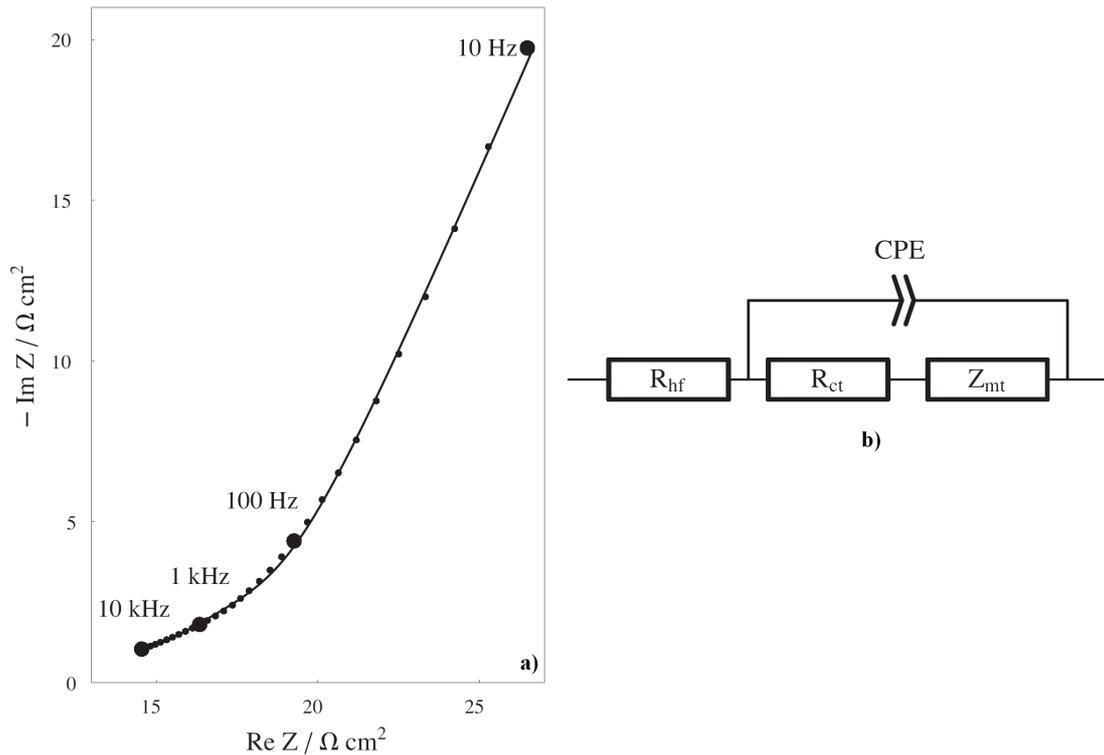
$Z_{mt}$  est l'impédance de transfert de matière due à la diffusion linéaire restreinte, donnée par :

$$Z_{mt} = R_d \frac{\coth \sqrt{i2\pi f\tau}^\beta}{\sqrt{i2\pi f\tau}^\beta} \quad (6.3)$$

Dans l'équation précédente,  $R_d$  est un pré-facteur appelé résistance de diffusion,  $\beta$  est un exposant empirique sans unité  $\leq 1$ , semblable à  $\alpha$  dans l'Eq. (5.1), et attribué à la rugosité, la porosité et/ou aux inhomogénéités de la couche mince [110, 113], et  $\tau$  est la constante de temps de transport de matière. Ce transport se déroule dans la couche de verre d'épaisseur  $L$ , et l'expression de  $\tau$  est donnée par :

$$\tau = L^2 / D \quad (6.4)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion des protons dans le film. Les résultats expérimentaux (points sur la Fig. 69a) sont ajustés au circuit électrique équivalent de Randles de la Fig. 69b grâce à l'identification paramétrique faite à l'aide de la fonction *NonlinearRegress* du logiciel *Mathematica* [32]. Le meilleur ajustement est obtenu pour les paramètres du Tableau 9 (dernière colonne).



**Fig. 69** : Diagramme d'impédance d'une électrode  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  oxydée en surface plongée dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M.  $E_{\text{mesuré}} = E_{\text{ab}} - 0,15 \text{ V/ENH}$ . Points : données expérimentales. Trait continu : modélisation utilisant le circuit électrique équivalent de Randles représenté en b) et les valeurs du Tableau 9 (dernière colonne).

Quatre observations principales peuvent être tirées de ces résultats. Tout d'abord, on peut voir sur la Fig. 69a qu'il y a un très bon accord entre le modèle et l'expérience pour les paramètres du Tableau 9.

Deuxièmement, en ce qui concerne la différence entre les valeurs de  $R_{\text{hf}}$  pour une électrode nue ou recouverte d'une couche de verre, l'augmentation est trop faible et d'ailleurs non significative pour permettre d'estimer la conductivité de la couche : les intervalles de confiance se chevauchent. Ceci est cependant le signe que la couche vitreuse est très conductrice.

Troisièmement, la valeur de  $R_{\text{ct}}$  est très faible, ce qui est probablement la raison de son importante erreur relative. Mais, principalement, cette résistance étant petite, cela signifie que la cinétique de transfert des ions  $\text{H}^+$  à l'interface verre/solution est très rapide et que la réaction (6.2) peut être considérée comme quasi-réversible.

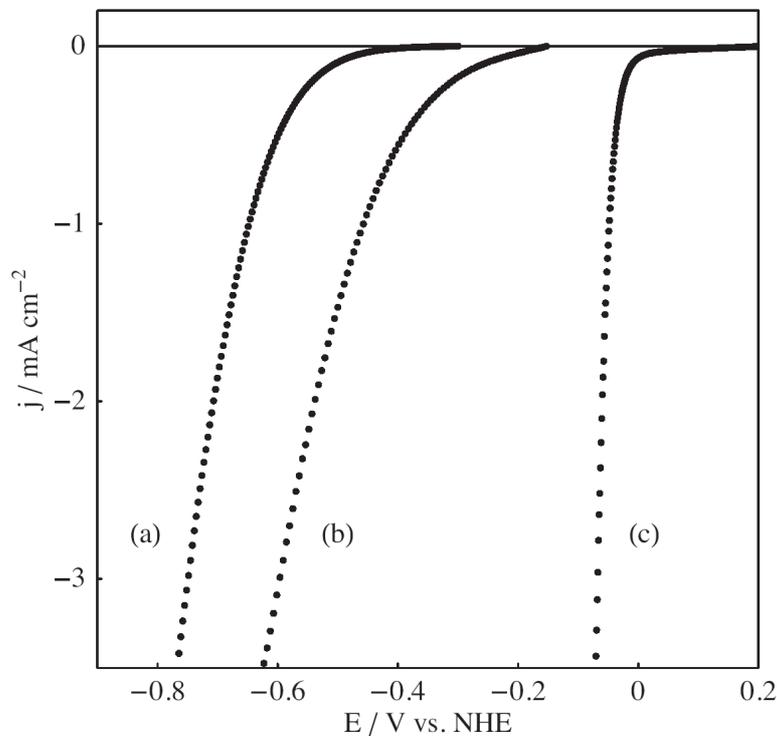
Enfin, connaissant l'expression de  $\tau$  (Eq. (6.4)), sa valeur (Tableau 9) et l'épaisseur de la couche de verre borosilicaté mesurée à  $3.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$  (§ 5.1.2), il est possible d'estimer le coefficient de diffusion des ions  $\text{H}^+$  dans la couche :

$$D = L^2 / \tau = 6,7 \pm 2,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (6.5)$$

Cette valeur de  $D$  est élevée, seulement 15 fois environ plus faible que celle du proton en solution aqueuse (environ  $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [38]), ce qui corrobore la remarque précédente sur la grande conductivité de la couche mince.

### 6.3 Mesures voltammétriques

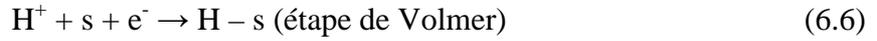
La Fig. 70 montre les courbes de polarisation en régime stationnaire pour une électrode  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  nue (a) et une oxydée en surface (b). La solution et la température sont les mêmes que pour les mesures d'impédance ci-dessus, à savoir, une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M et  $T = 298 \text{ K}$ . La courbe correspondant à une électrode de platine polycristallin est aussi montrée (c), et comme prévu, la réaction de réduction des ions  $\text{H}^+$  en dihydrogène débute à environ  $-0,05 \text{ V/ENH}$ . Ces trois courbes ne dépendent pas de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui indique que le transfert de matière en solution n'est pas une étape limitante et que la concentration en ions  $\text{H}^+$  à la surface de l'électrode (surface du verre pour l'électrode recouverte) est constante et égale à la concentration au sein de la solution,  $c$ .



**Fig. 70** : Courbes densité de courant/potential en régime stationnaire pour a) une électrode  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  nue, b) une électrode  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  oxydée en surface et c) une électrode de platine polycristallin.

### 6.3.1 Electrode nue

On supposera que la réduction des protons en dihydrogène sur une électrode  $ZrB_2 - SiC$  nue (non oxydée) suit un mécanisme de Volmer – Heyrovsky :



où les deux étapes sont considérées comme irréversibles,  $s$  étant un site d'adsorption disponible à la surface de l'électrode et  $H - s$  un site occupé par un atome d'hydrogène. Ce mécanisme, où l'étape de Tafel  $2H - s \rightarrow H_2 + 2s$  a été négligée, est souvent utilisé lorsque l'atome d'hydrogène est faiblement adsorbé, pour des métaux et des matériaux comme Ni, Bi,  $Ni_{62}Fe_{35}C_3$ , le diamant, etc. [116-120].

En supposant un isotherme de Langmuir pour les espèces adsorbées, l'expression théorique de la densité de courant en régime stationnaire,  $j$ , en fonction du potentiel,  $E$ , est donnée par [121] :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_1} + \frac{1}{j_2} \quad (6.8)$$

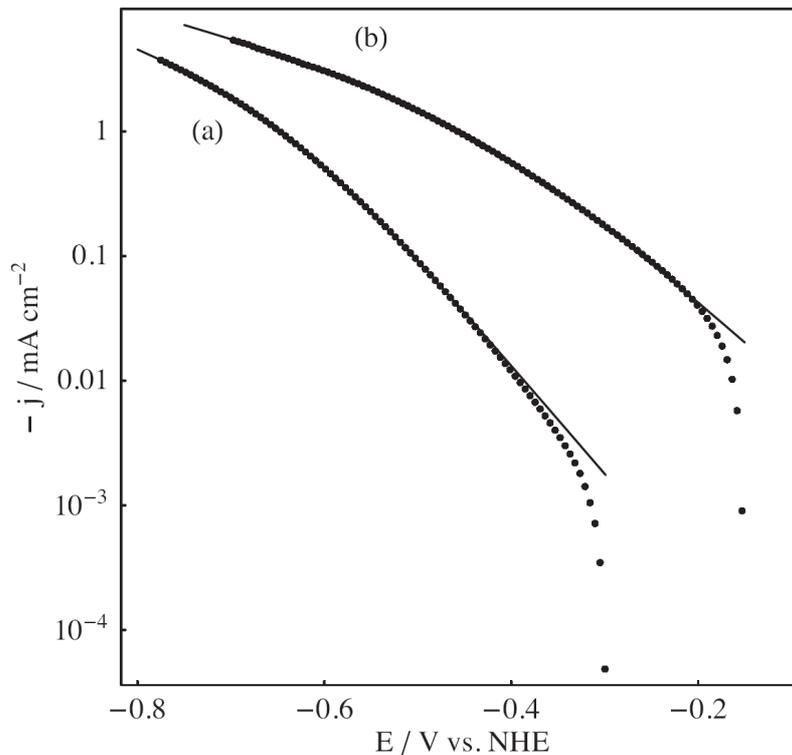
où

$$j_i = -2Fck_i\Gamma e^{-\alpha_i \frac{F}{RT} E}, i = 1, 2 \quad (6.9)$$

sont les densités de courant limites des réactions (6.6) et (6.7), avec  $\Gamma$  la concentration surfacique maximale en adsorbats en  $\text{mol cm}^{-2}$ ,  $\alpha_i$  les coefficients de transfert électronique,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température en kelvins et  $k_i$  les constantes de vitesse. En combinant les Eqs. (6.8) et (6.9) on obtient l'expression suivante de  $j$  en fonction de  $E$  :

$$j = \frac{-2Fc}{\frac{1}{k_1\Gamma e^{-\alpha_1 \frac{F}{RT} E}} + \frac{1}{k_2\Gamma e^{-\alpha_2 \frac{F}{RT} E}}} \quad (6.10)$$

Quatre termes de l'Eq. (6.10) ci-dessus peuvent être déterminés à partir des données expérimentales : les deux produits  $k_1 \Gamma$  et  $k_2 \Gamma$ , ainsi que les deux coefficients de transfert  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Cela a été effectué en utilisant le logiciel *Mathematica* (fonction *NonlinearRegress*). La meilleure identification paramétrique est montrée sur la Fig. 71a, et les paramètres sont donnés dans le Tableau 9 (avant-dernière colonne).



**Fig. 71** : Représentation de Tafel des courbes a) et b) de la Fig. 70. Points : données expérimentales. Traits continus : courbes calculées à partir des Eqs. (6.10) et (6.13), et les valeurs du Tableau 9.

### 6.3.2 Electrode oxydée en surface

Pour l'électrode oxydée, et donc recouverte de verre, l'expression de la densité de courant est similaire à l'Eq. (6.10), sauf que  $c$  est remplacé par  $c_{\text{verre}}$ , c'est-à-dire par la concentration en ions  $H^+$  dans la couche de verre. A l'interface verre/solution, une différence

de potentiel de Nernst – Donnan,  $\Delta\Phi$  apparaît en raison du transfert des ions  $H^+$  (§ 6.1), et peut s'exprimer par [115] :

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\kappa c}{c_{\text{verre}}} \quad (6.11)$$

où  $\kappa$  est le coefficient de partage entre les ions  $H^+$  de la solution et ceux du verre. Le réarrangement de l'Eq. (6.11) donne :

$$c_{\text{verre}} = c\kappa e^{\frac{-F}{RT}\Delta\Phi} \quad (6.12)$$

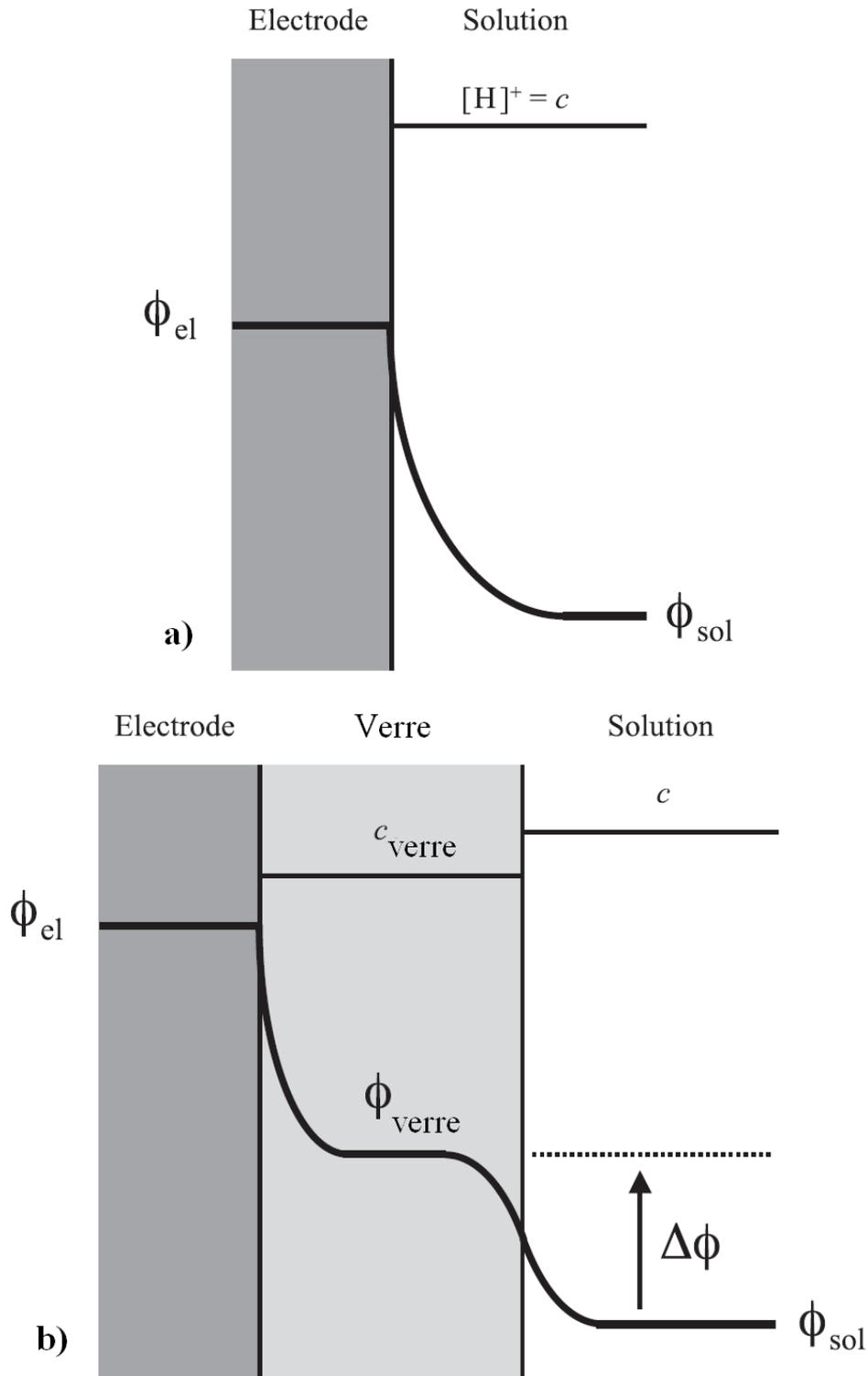
Le potentiel de l'électrode,  $E$ , dans les Eqs. (6.9) et (6.10), doit être remplacé par  $E - \Delta\Phi$  car maintenant, la réaction se produit à l'interface  $ZrB_2$  appauvri en SiC/verre. Un schéma des profils de potentiel et de concentration est donné à la Fig. 72. La densité de courant en fonction du potentiel à l'électrode recouverte de verre peut maintenant être exprimée par :

$$j = \frac{-2Fc}{\frac{1}{A_1 e^{-\alpha_1 \frac{F}{RT} E}} + \frac{1}{A_2 e^{-\alpha_2 \frac{F}{RT} E}}} \quad (6.13)$$

La structure de cette dernière équation est la même que pour l'électrode nue, et quatre nouveaux paramètres peuvent être identifiés :  $A_1 = \Gamma k_1 \kappa \exp[(\alpha_1 - 1)(F/RT)\Delta\Phi]$ ,  $A_2 = \Gamma k_2 \kappa \exp[(\alpha_2 - 1)(F/RT)\Delta\Phi]$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . La meilleure identification paramétrique est montrée sur la Fig. 71b et les paramètres correspondants sont donnés dans le Tableau 9 (dernière colonne).

Les deux coefficients de transfert,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , semblent être assez proches, que l'électrode soit nue ou recouverte par l'électrolyte. Supposons donc que la cinétique de la réaction de dégagement d'hydrogène est la même pour les deux types d'électrodes, c'est-à-dire que les paramètres  $\Gamma$ ,  $k_1$  et  $k_2$  sont les mêmes. Par conséquent, on se retrouve avec un système de deux équations à deux inconnues,  $\Delta\Phi$  et  $\kappa$ , qui peuvent être déterminées séparément et dont les valeurs trouvées sont  $\Delta\Phi = 430$  mV et  $\kappa = 1,25 \times 10^{-6}$ .

Maintenant, la concentration en ions  $H^+$  dans la couche de verre peut être estimée à partir de l'Eq. (6.12). La valeur trouvée est  $c_{\text{verre}} = 0,074 \text{ M}$ , c'est à dire seulement 1,5 fois moins que dans la solution aqueuse.



**Fig. 72** : Schémas des profils de potentiel et de concentration en ions  $H^+$  pour a) une électrode  $ZrB_2 - SiC$  nue et b) une électrode  $ZrB_2 - SiC$  oxydée en surface, en régime stationnaire.

### 6.4 Evaluation de la conductivité protonique

La conductivité protonique de la couche de verre a été calculée à l'aide de l'équation de Nernst–Einstein :

$$\sigma = \frac{Dc_{\text{verre}}F^2}{RT} \quad (6.14)$$

En utilisant les valeurs de  $D$  et  $c_{\text{verre}}$  déterminées précédemment ( $6,7 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$  et  $0,074 \text{ M}$ ), la valeur de la conductivité protonique peut être calculée à  $\sigma = 1,9 \pm 0,8 \text{ mS cm}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il est également apparu intéressant de proposer une estimation de la conductivité protonique à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire à une température de fonctionnement classique pour une PEMFC. Pour cela, on suppose une influence de la température suivant la relation d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6.15)$$

où l'énergie d'activation  $E_a$  a d'abord été considérée comme égale à  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valeur déterminée expérimentalement par Nogami *et al.* pour un verre à base de  $\text{SiO}_2$ , nano-poreux et hydraté [8]. Puis elle a été prise comme égale à  $36,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $0,38 \text{ eV}$ ), valeur déterminée par d'autres auteurs de façon expérimentale pour un film de silice pure, amorphe et hydratée [122]. Cette dernière valeur est proche de celle calculée pour la diffusion des protons dans le même type de verre [39]. En se basant sur ces énergies d'activation, on trouve des conductivités allant de  $6,7 \times 10^{-3}$  à  $1,9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  pour notre électrolyte, ce qui est comparable aux performances des verres poreux phosphatés de Nogami *et al.* ( $2,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [9].

### 6.5 Conclusions

Pour l'instant il n'est pas proposé d'explication claire concernant le mécanisme justifiant la bonne conduction des ions  $\text{H}^+$  dans la couche de verre recouvrant les composites  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  oxydés en surface. Cependant, quelques hypothèses peuvent être avancées.

Tout d'abord, rappelons que les mesures de conductivité n'ont pu être effectuées que lorsque la couche de verre était préalablement hydratée à l'aide d'une goutte d'eau déposée sur sa surface. Ceci est en accord avec les travaux de plusieurs auteurs qui ont montré que la conduction protonique des verres à base de silice, basée sur un mécanisme de sauts des protons entre les groupements OH [8, 33-35, 38, 39], augmente lorsque leur teneur en eau augmente [8-10, 13, 32-36].

En particulier, Nogami *et al.* ont montré que la conduction protonique dans un verre à base de silice est de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  lorsque la couche n'est pas hydratée alors qu'elle atteint des valeurs de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  pour le même type de couche hydratée [8]. Prakash *et al.* ont récemment confirmé qu'une couche mince de silice amorphe, pure et pauvrement hydratée, a une conductivité de seulement  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  environ [13].

La rétention d'eau dans la couche de verre testée ici pourrait être due à de la nanoporosité [8-10, 13, 32-36] et/ou à la présence de zircone [31, 34].



# **Conclusion générale**



## Conclusion générale

Un avantage majeur des procédés laser est leur rapidité, puisque des traitements peuvent être réalisés en quelques minutes seulement, quand des traitements en four nécessitent généralement plusieurs heures. En outre, la consommation d'énergie est de loin moins importante avec un laser qu'avec un four pour des températures atteintes équivalentes. Pour finir, le coût d'un dispositif laser est inférieur à celui de la plupart des fours classiques. Tout cela est intéressant d'un point de vue financier et dans une logique de développement durable.

Toutefois, ce travail a montré que, selon l'application souhaitée et donc la structure désirée, les traitements laser des composites  $ZrB_2 - SiC$  requièrent des conditions assez précises : une pression partielle d'oxygène appropriée, une densité de puissance adéquate, une vitesse de déplacement du faisceau convenable, et éventuellement quelques cycles.

L'irradiation laser sous argon, de la surface de composites  $ZrB_2 - SiC$  poreux à 40 %, a conduit à une densification complète de celle-ci sur des épaisseurs allant jusqu'à environ 60  $\mu m$ , sans oxydation de la partie dense ni du cœur poreux des échantillons traités. L'aptitude à densifier la surface d'échantillons tout en conservant un substrat poreux constitue une différence majeure avec les densifications en four, classiques, ou sous charge, où la pièce entière (surface et cœur) est densifiée. Cela pourrait être un inconvénient pour certaines applications, mais pour d'autres cela représente un avantage déterminant, comme par exemple dans le domaine de l'aérospatiale. En effet, cette méthode de densification de surface pourrait permettre de concevoir les pièces beaucoup plus légères avec des propriétés de surface semblables à celles de pièces denses à 100 %. Cependant, il faudrait aussi s'assurer que les pièces poreuses aient des propriétés mécaniques suffisantes dans les conditions d'utilisation prévues, mais ceci ne constituait pas l'objectif de ce travail, centré sur les applications aux piles à combustible.

Dans cette perspective, les traitements laser de composites  $ZrB_2 - SiC$  poreux à 30 % dans un mélange air/argon ont donné des structures où une couche dense de zircone contenant du diborure de zirconium repose sur une couche poreuse appauvrie en  $SiC$  et riche en  $ZrB_2$ . Cette structure semble proche de celle d'une demi-pile de SOFC, où la couche dense superficielle serait un électrolyte conducteur d'ions  $O^{2-}$ , et la partie poreuse, une électrode.

Cependant, la conductivité ionique de ce type de couche dense n'a pas été testée et pourrait souffrir de la présence éventuelle de  $ZrB_2$ . De plus, le substrat poreux  $ZrB_2 - SiC$  ne supporterait certainement pas des températures d'utilisation entre 800 et 1000 °C.

En revanche, les oxydations laser de composites  $ZrB_2 - SiC$  poreux à 30 % dans l'air ont donné une structure qui pourrait très bien correspondre à celle d'une demi-pile de PEMFC. Elle se compose d'une couche de verre borosilicaté riche en silice pouvant être considérée comme un électrolyte, reposant sur un substrat poreux conducteur électronique pouvant jouer le rôle d'une électrode. Par ailleurs, cette structure est assez semblable à celle obtenue pour des composites  $ZrB_2 - SiC$  denses oxydés classiquement en four sous air. Ces derniers ont été étudiés électrochimiquement et peuvent être décrits comme une couche mince de verre BSZ (Borine-Silice-Zircone) riche en silice et conductrice protonique, adhérent à un substrat  $ZrB_2 - SiC$  conducteur électronique, ce qui correspond pratiquement à la structure d'une demi-pile de PEMFC. Toutefois, rappelons qu'une pile à combustible est sensée avoir une électrode poreuse permettant aux gaz de circuler à l'intérieur alors que le composite  $ZrB_2 - SiC$  testé ici était dense à environ 100 %. Le procédé d'oxydation superficielle de composites poreux par voie laser pourrait alors permettre de palier à ce problème.

Quoi qu'il en soit, la conductivité protonique de la couche mince en verre développée en surface des échantillons denses à environ 100 % est élevée. En effet, les mesures d'impédance et de voltammétrie en régime stationnaire ont conduit à une valeur d'environ  $2 \text{ mS cm}^{-1}$  à 25 °C, pour une électrode plongeant dans une solution aqueuse de  $H_2SO_4$  à 0,1 M. Une extrapolation à 80 °C donne une valeur d'environ  $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ .

Malheureusement, la conductivité protonique des couches de verre développées durant les oxydations laser sous air n'a, quant à elle, pas été mesurée. Cependant, on pourrait s'attendre à ce que leur conductance protonique soit égale, voire même supérieure, car elles sont plus fines que les couches développées avec les oxydations classiques en four. Cette hypothèse est tout de même à modérer car la conductivité protonique dépend aussi de la composition du verre et qu'elle est probablement différente selon que l'oxydation s'est produite en four ou par laser.

On peut donc conclure que ce travail ouvre des perspectives particulièrement attractives et novatrices dans le domaine des piles à combustible, même si le volet

technologique de la mise au point finale ne doit pas être minimisé. L'obtention de grandes surfaces oxydées, vitreuses, lisses et non fissurées sur des composites  $ZrB_2 - SiC$ , au moyen d'un traitement laser, doit nécessairement faire l'objet d'un affinage général des paramètres de ce nouveau procédé, dans la perspective de son industrialisation.



**Annexe : Equations permettant la  
construction des diagrammes de  
volatilité  $\text{ZrB}_2 - \text{O}_2$  et  $\text{SiC} - \text{O}_2$**



## Annexe : Equations permettant la construction des diagrammes de volatilité $ZrB_2 - O_2$ et $SiC - O_2$

Nous souhaitons ici apporter quelques précisions sur la méthode utilisée afin de déterminer les logarithmes décimaux des pressions partielles des espèces gazeuses, de la forme  $Zr_xB_yO_z$  ou  $Si_xC_yO_z$ , formées durant l'oxydation des composites  $ZrB_2 - SiC$ . Les équations correspondantes sont celles des droites permettant de tracer les diagrammes de volatilité  $SiC - O_2$  et  $ZrB_2 - O_2$  dans le chapitre 3.

Considérons par exemple la réaction (1) du § 3.1, utilisée dans la construction du diagramme de volatilité  $SiC - O_2$  :



Sa constante d'équilibre,  $K_1$ , peut s'exprimer comme :

$$K_1 = \frac{a_{SiO_2(l)} \times a_{CO(g)}}{a_{SiC(s)} \times a_{O_2}^{1,5}} \quad (2)$$

où  $a_i$  représente l'activité de l'espèce  $i$ , élevée à la puissance de son coefficient stœchiométrique dans la réaction (1). Les activités des espèces condensées,  $SiC(s)$  et  $SiO_2(l)$  dans notre exemple, sont environ égale à 1, et celles des espèces gazeuses,  $CO(g)$  et  $O_2(g)$  dans la réaction (1), à leurs pressions partielles respectives,  $P_{CO}$  et  $P_{O_2}$ .  $K_1$  peut alors s'écrire sous la forme :

$$K_1 = \frac{P_{CO} \times P^{*0,5}}{P_{O_2}^{1,5}} \quad (3)$$

où  $P^* = 10^5$  Pa est la pression de référence, environ égale à la pression atmosphérique, c'est-à-dire la pression à laquelle nous travaillons, élevée à une puissance telle que  $K_1$  soit une constante sans dimension. Si maintenant on considère le logarithme décimal de  $K_1$ , alors l'Eq. (3) devient :

Annexe : Equations permettant la construction des diagrammes de volatilité  $ZrB_2 - O_2$  et  $SiC - O_2$

$$\log K_1 = \log P_{CO} - 1,5 \log P_{O_2} + 2,5 \quad (4)$$

ou encore

$$\log P_{CO} = 1,5 \log P_{O_2} + \log K_1 - 2,5 \quad (5)$$

## **Références bibliographiques**



## Références bibliographiques

- [1] Stevens P, Novel-Cattin F, Hammou A, Lamy C, Cassir M. Piles à combustible. Les Techniques de l'Ingénieur 2000 p. D3 340-1 – D3 340-28.
- [2] Candusso D, Glises R, Kauffmann J-M, Pera M-C. Piles à combustible PEMFC et SOFC – Description et gestion du modèle. Les Techniques de l'Ingénieur 2007 p. BE 8 595-1 – BE 8 595-11.
- [3] Priem T. La pile à combustible en questions. L'actualité chimique 2009;327-328:63-67.
- [4] Weber A, Ivers-Tiffée E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. J Power Sources 2004;127(1-2):273-283.
- [5] Herbstritt D, Weber A, Ivers-Tiffée E. Modelling and DC-polarisation of a three dimensional electrode/electrolyte interface. J Eur Ceram Soc 2001;21(10-11):1813–1816.
- [6] Remita E, Boughrara D, Tribollet B, Vivier V, Sutter E, Ropital F, Kittel J. Diffusion Impedance in a Thin-Layer Cell: Experimental and Theoretical Study on a Large-Disk Electrode. J Phys Chem C 2008;112(12):4626-4634.
- [7] Bacciochini A, Glandut N, Lefort P. Surface densification of porous ZrC by a laser process. J Eur Ceram Soc 2009;29(8):1507-11.
- [8] Nogami M, Nagao R, Wong C. Proton Conduction in Porous Silica Glasses with High Water Content. J Phys Chem B 1998;102(30):5772-5775.
- [9] Nogami M, Matsushita H, Goto Y, Kasuga T. A Sol–Gel-Derived Glass as a Fuel Cell Electrolyte. Adv Mater 2000;12(18):1370-1372.
- [10] Wang C, Nogami M. Effect of formamide additive on protonic conduction of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses prepared by sol–gel method. Mat Lett 2000;42(4):225–228.

- [11] Tanaka K, Lakshminarayana G, Jalem R, Nogami M. Preparation and characterization of proton conducting phosphosilicate glass membranes with different catalyst layers for low-temperature H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cells. *J Alloys and Compounds* 2010;506(2):902-912.
- [12] Moore CW, Li J, Kohl PA. Microfabricated Fuel Cells with Thin-Film Silicon Dioxide Proton Exchange Membranes. *J Electrochem Soc* 2005;152(8):A1606-A1612.
- [13] Prakash S, Mustain WE, Park SH, Kohl PA. Phosphorus-doped glass proton exchange membranes for low temperature direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 2008;175(1):91-97.
- [14] Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites. *J Eur Ceram Soc* 2002;22(3):279-288.
- [15] Levine SR, Opila EJ, Halbig MC, Kiser JD, Singh M, Salem JA. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use. *J Eur Ceram Soc* 2002;22(14-15):2757–2767.
- [16] Opeka MM, Talmy IG, Zaykoski JA. Oxidation-based materials selection for 2000 °C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. *J Mater Sci* 2004;39(19):5887-5904.
- [17] Yan Y, Huang Z, Dong S, Jiang D. Pressureless Sintering of High-Density ZrB<sub>2</sub>-SiC Ceramic Composites. *J Am Ceram Soc* 2006;89(11):3589-3592.
- [18] Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC. *J Mater Sci* 2007;42(8):2735-2744.
- [19] Han J, Hu P, Zhang X, Meng S, Han W. Oxidation-resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC composites at 2200 °C. *Composites Sci Technol* 2008;68(3-4):799-806.
- [20] Tripp WC, Davis HH, Graham HC. Effect of an SiC Addition on the Oxidation of ZrB<sub>2</sub>. *Am Ceram Soc Bull* 1973;52(8):612-616.

- [21] Fahrenholtz WG. Thermodynamic Analysis of  $ZrB_2$ –SiC Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region. *J Am Ceram Soc* 2007;90(1):143-148.
- [22] Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Oxidation of Zirconium Diboride–Silicon Carbide at 1500 °C at a Low Partial Pressure of Oxygen. *J Am Ceram Soc* 2006;89(10):3240-3245.
- [23] Yamamoto O, Solid oxide fuel cell: fundamental aspects and prospects. *Electrochim Acta* 2000;45(15-16):2423-2435.
- [24] Minh NQ. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics* 2004;174(1-4):271-277.
- [25] Béchade E. Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction Ionique. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.
- [26] Jacobson AJ. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem Mater* 2009;22(3):660–674.
- [27] Zhu B, Ma Y, Wang X, Raza R, Qin H, Fan L. A fuel cell with a single component functioning simultaneously as the electrodes and electrolyte. *Electrochem Comm* 2011;13(3):225–227.
- [28] Lee S, Kang K-H, Kim J-M, Hong HS, Yun Y, Woo S-K. Fabrication and characterization of Cu/YSZ cermet high-temperature electrolysis cathode material prepared by high-energy ball-milling method – I. 900 °C-sintered. *J of Alloys and Compounds* 2008;448(1-2):363–367.
- [29] Glandut N. Une étude des PEMFC et de leurs membranes. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004.
- [30] D'Epifanio A, Navarra MA, Weise FC, Mecheri B, Farrington J, Licoccia L, Greenbaum S. Composite Nafion/Sulfated Zirconia Membranes: Effect of the Filler Surface Properties on Proton Transport Characteristics. *Chem Mater* 2010;22(3):813–821.

- [31] Hong L-Y, Oh S-Y, Matsuda A, Lee C-S, Kim D-P. Hydrophilic and mesoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H system for fuel cell membrane applications. *Electrochimica Acta* 2011;56(9):3108–3114.
- [32] Nogami M, Miyamura K, Abe Y. Fast Protonic Conductors of Water-Containing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses. *J Electrochem Soc* 1997;144(6):2175-2178.
- [33] Nogami M, Nagao R, Makita K, Abe Y. Fast proton-conducting P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *Appl Phys Lett* 1997;71(10):1323-1325.
- [34] Uma T, Nakao A, Nogami M. Characterization and electrochemical properties of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses as proton conducting electrolyte. *Mater Res Bull* 2006;41(4):817–824.
- [35] Uma T, Nogami M. On the development of proton conducting P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses for fuel cell electrolytes. *Mater Chem Phys* 2006;98(2-3):382-388.
- [36] Tung S-P, Hwang B-J. High proton conductive glass electrolyte synthesized by an accelerated sol-gel process with water/vapor management. *J Membrane Sci* 2004;241(2):315–323.
- [37] Daiko Y, Katayama H, Araki T, Mineshige A, Kobune M, Yusa S-I *et al.* In Situ Oxidation of Alkanethiol Groups and Proton Transfer in Nanopores of Sodium Borosilicate Glasses. *J Phys Chem C* 2009;113(5):1891–1895.
- [38] Boero M, Ikeshoji T, Terakura K. Density and Temperature Dependence of Proton Water: A First-Principles Dynamics Study. *ChemPhysChem* 2005;6(9):1775 –1779.
- [39] Godet J, Pasquarello A. Proton Diffusion Mechanism in Amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett* 2006;97(15):15901.
- [40] Telle R, Sigl LS, Takagi K. Boride-based hard materials. In: Riedel R, editor. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Weinheim: Wiley-VCH; 2000, p.802-945.

- [41] Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium. *J Am Ceram Soc* 2007;90(5):1347–1364.
- [42] McHale AE, McMurdie HF, Ondik HM, Clevinger MA, Hill KM, Green T, *et al.* Phase Equilibria Diagrams Volume X: Borides, Carbides and Nitrides. Dans: Levin EM, Robbins CR, McMurdie HF, Reser MK, éditeurs. *Phase Diagrams for Ceramists*. 2ème éd. Ohio: The American Ceramic Society; 1969, p. 144-145.
- [43] Mroz C. Zirconium Diboride. *J Am Ceram Soc Bull* 1994;73(6):141-142.
- [44] Zimmermann JW, Hilmas GE, Fahrenholtz WG, Dinwiddie RB, Porter WD, Wang H. Thermophysical Properties of  $ZrB_2$  and  $ZrB_2$ -SiC Ceramics. *J Am Ceram Soc* 2008;91(5):1405–1411.
- [45] Chamberlain AL, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Pressureless Sintering of Zirconium Diboride. *J Am Ceram Soc* 2006;89(2):450-456.
- [46] Chamberlain AL, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics. *J Am Ceram Soc* 2004;87(6):1170-1172.
- [47] Monteverde F, Bellosi A. Oxidation of  $ZrB_2$ -Based Ceramics in Dry Air. *J Electrochem Soc* 2003;150(11):B552-B559.
- [48] Monteverde F, Guicciardi S, Bellosi A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics. *Mater Sci Eng* 2003;346(1-2):310-319.
- [49] Fahrenholtz WG. The  $ZrB_2$  Volatility Diagram. *J Am Ceram Soc* 2005;88(12):3509-3512.
- [50] Tripp WC, Graham HC. Thermogravimetric Study of the Oxidation of  $ZrB_2$  in the Temperature Range of 800° to 1500 °C. *J Electrochem Soc* 1971;118(7):1195-1199.
- [51] Hu P, Guolin W, Wang Z. Oxidation mechanism and resistance of  $ZrB_2$ -SiC composites. *Corrosion Science* 2009;51(11):2724–2732.

- [52] Sarin P, Driemeyer PE, Haggerty RP, Kim D-K, Bell JL, Apostolov ZD, Kriven WM. In situ studies of oxidation of  $ZrB_2$  and  $ZrB_2$ -SiC composites at high Temperatures. *J Eur Ceram Soc* 2010;30(11):2375–2386.
- [53] Opeka MM, Talmy IG, Wuchina EJ, Zaykoski JA, Causey SJ. Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds. *J Eur Cer Soc* 1999;19(13-14):2405-2414.
- [54] Schwetz KA. Silicon carbide based hard materials. Dans: Riedel R, éditeur. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Weinheim: Wiley-VCH; 2000, p.683-748.
- [55] Snead LL, Nozawa T, Katoh Y, Byun T-S, Kondo S, Petti DA. Handbook of SiC properties for fuel performance modelling. *J of Nuclear Materials* 2007;371(1-3):329–377.
- [56] Olesinski RW, Abbaschian GJ. C-Si (Carbon-Silicon). *Bull Alloy Phase Diagrams* 1984;5(5):486-489.
- [57] Heuer AH, Lou VLK. Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation. *J Am Ceram Soc* 1990;73(10):2789-803.
- [58] Schneider B, Guette A, Naslain R, Cataldi M, Costecalde A. A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide. *J Mater Sci* 1998;33(2):535-547.
- [59] Li J, Lenosky TJ, Först CJ, Yip S. Thermochemical and Mechanical Stabilities of the Oxide Scale of  $ZrB_2$ +SiC and Oxygen Transport Mechanisms. *J Am Ceram Soc* 2008;91(5):1475-1480.
- [60] Poirier J, Lefort P, Valette S. Corrosion des céramiques. *Les Techniques de l'Ingénieur* 2011 p. COR 401-1 – COR 401-20.

- [61] Balat M, Flamant G, Male G, Pichelin G. Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen. *J Mater Sci* 1992;27(3):697-703.
- [62] McHale AE, McMurdie HF, Ondik HM, Clevinger MA, Hill KM, Green T, et al. *Phase Equilibria Diagrams Volume X: Borides, Carbides and Nitrides*. 2nd ed. Ohio: The American Ceramic Society; 1994, p. 8.
- [63] Monteverde F, Bellosi A. Development and characterization of metal diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates. *Solid State Sci* 2005;7(5):622–630.
- [64] Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500 °C. *J Eur Ceram Soc* 2007;27(6):2495-2501.
- [65] Karlsdottir SN, Halloran JW. Rapid Oxidation Characterization of Ultra-High Temperature Ceramics. *J Am Ceram Soc* 2007;90(10):3233-38.
- [66] Talmy IG, Zaykoski JA, Opeka MM. High-Temperature Chemistry and Oxidation of ZrB<sub>2</sub> Ceramics Containing SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, and TaSi<sub>2</sub>. *J Am Ceram Soc* 2008;91(7):2250–2257.
- [67] Karlsdottir SN, Halloran JW. Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC: Influence of SiC Content on Solid and Liquid Oxide Phase Formation. *J am Ceram Soc* 2009;92(2):481-486.
- [68] Guo WM, Zhang G-J. Oxidation resistance and strength retention of ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2010;30(11):2387–2395.
- [69] Eakins E, Jayaseelan DD, Lee WE. Toward Oxidation-Resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC Ultra High Temperature Ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2010;42(4):878-887.
- [70] Matsushita Y, Nakamura K, Harada K. Electrically conductive sintered ceramics and ceramic heaters, United States Patent, number 4,555,358. 26 Nov. 1985.

- [71] Ju J-Y, Kim C-H, Kim J-J, Lee J-H, Lee H-S, Shin Y-D. The Development of an Electroconductive SiC-ZrB<sub>2</sub> Ceramic Heater through Spark Plasma Sintering. *Journal of Electrical Engineering and Technology* 2010;4(4):538-545.
- [72] Lee J-H, Ju J-Y, Kim C-H, Park J-H, Lee H-S, Shin Y-D. The Development of an Electroconductive SiC-ZrB<sub>2</sub> Composite through Spark Plasma Sintering under Argon Atmosphere. *Journal of Electrical Engineering and Technology* 2010;5(2):342-351.
- [73] Opila E, Levine S, Lorincz J. Oxidation of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions. *J Mater Sci* 2004;39(19):5969-5977.
- [74] Karlsdottir SN, Halloran JW, Henderson CE. Convection Patterns in Liquid Oxide Films on ZrB<sub>2</sub>-SiC Composites Oxidized at a High Temperature. *J Am Ceram Soc* 2007;90(9):2863-2867.
- [75] Karlsdottir SN, Halloran JW, Grundy AN. Zirconia Transport by Liquid Convection during Oxidation of Zirconium Diboride-Silicon Carbide. *J Am Ceram Soc* 2008;91(1):272-277.
- [76] Karlsdottir SN, Halloran JW. Formation of Oxide Scales on Zirconium Diboride-Silicon Carbide Composites During Oxidation: Relation of Subscale Recession to Liquid Oxide Flow. *J Am Ceram Soc* 2008;91(11):3652-3658.
- [77] Karlsdottir SN, Halloran JW. Formation of Oxide Films on ZrB<sub>2</sub>-15 vol% SiC Composites During Oxidation: Evolution with Time and Temperature. *J am Ceram Soc* 2009;92(6):1328-1332.
- [78] Gangireddy S, Karlsdottir SN, Norton SJ, Tucker JC, Halloran JW. In situ microscopy observation of liquid flow, zirconia growth, and CO bubble formation during high temperature oxidation of zirconium diboride-silicon carbide. *J Eur Ceram Soc* 2010;30(11):2365-2374.
- [79] Wang C, Zeng X. Study of laser carving three-dimensional structures on ceramics: Quality controlling and mechanisms. *Opt Laser Technol* 2007;39(7):1400-1405.

- [80] Pham DT, Dimov SS, Petkov PV. Laser milling of ceramic components. *Int J Mach Tools Manuf* 2007;47(3-4):618-626.
- [81] Samant AN, Dahotre NB. Laser machining of structural ceramics—A review *J Eur Ceram Soc* 2009;29(6):969-993.
- [82] Samant AN, Dahotre NB. Differences in physical phenomena governing laser machining of structural ceramics. *Ceram Int* 2009;35(5):2093-2097.
- [83] Samant AN, Dahotre NB. Three-dimensional laser machining of structural ceramics. *J Manuf Processes* 2010;12(1):1-7.
- [84] Triantafyllidis D, Li L, Stott FH. Crack-free densification of ceramics by laser surface treatment. *Surf and Coatings Technol* 2006;201(6):3163-3173.
- [85] Peligrad AA, Zhou E, Morton D, Li L. A melt depth prediction model for quality control of laser surface glazing of inhomogeneous materials. *Opt Laser Technol* 2001;33(1):7-13.
- [86] Peligrad AA, Zhou E, Morton D, Li L. Dynamic models relating processing parameters and melt track width during laser marking of clay tiles. *Opt and Laser Technol* 2002;34(2):115-123.
- [87] Jayaseelan DD, Jackson H, Eakins E, Brown P, Lee WE. Laser modified microstructures in ZrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>/SiC and ZrC. *J Eur Ceram Soc* 2010;30(2):2279-88.
- [88] Costil S, Lukat S, Langlade C, Coddet C. Surface modification of ceramic matrix composites induced by laser treatment. *Appl Surf Sci* 2008;255(5):2425-2432.
- [89] Vlasova M, Marquez Aguilar PA, Reséndiz-González MC, Kakazey M. Laser irradiation of  $\alpha$ -SiC ceramics. *Ceram Int* 2009;35(6):2503-2508.
- [90] Simsek E, Pecholt B, Everson C, Molian P. High-pressure deflection behavior of laser micromachined bulk 6H-SiC MEMS sensor diaphragms. *Sensors and Actuators A* 2010;162(1):29-35.

- [91] Simsek E, Buehler M, Pecholt B, Molian P. Mechanical behavior of laser micro-machined bulk 6H-SiC diaphragms. *Materials and Design* 2010;31(8):3605-3609.
- [92] Gupta S, Molian P. Design of laser micromachined single crystal 6H-SiC diaphragms for high-temperature micro-electro-mechanical-system pressure sensors. *Materials and Design* 2011;32(1):127-32.
- [93] Sun C-N, Gupta MC. Laser Sintering of ZrB<sub>2</sub>. *J Am Ceram Soc* 2008;91(5):1729-1731.
- [94] Polotai AV, Foreman JF, Dickey EC. Laser Surface Processing of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> Eutectic. *Int J Appl Ceram Technol* 2008;5(6):610-617.
- [95] White RM, Kunkle JM, Polotai AV, Dickey EC. Microstructure and hardness scaling in laser-processed B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> eutectic ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2011;31(7):1227-1232.
- [96] Mazumder J, Steen WM. Heat transfer model for cw laser material processing. *J Appl Phys* 1980;51(2):941-947.
- [97] Blondeau R. *Métallurgie et mécanique du soudage*. 1ère éd. France: Lavoisier; 2001.
- [98] Sciti D, Bellosi A. Laser-induced surface drilling of silicon carbide. *Appl Surf Sci* 2001;180(1-2):92-101.
- [99] Li JF, Li L, Stott FH. Thermal stresses and their implication on cracking during laser melting of ceramic materials. *Acta Materialia* 2004;52(14):4385-4398.
- [100] Courant B, Hantzpergue JJ, Avril L, Benayoun SJ. Structure and hardness of titanium surfaces carburized by pulsed laser melting with graphite addition. *Mater Process Technol* 2005;160(3):374-381.
- [101] Kruth JP, Mercelis P, Van Vaerenbergh J. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal* 2005;11(1):26-36.

- [102] Gurauskis J, Lennikov V, de la Fuente GF, Merino RI. Laser-assisted, crack-free surface melting of large eutectic ceramic bodies. *J Eur Ceram Soc* 2011;31(7):1251–1256.
- [103] Brenier A. A new evaluation of Yb<sup>3+</sup>-doped crystals for laser applications. *J Lumin* 2001;92(3):199-204.
- [104] Fan W-D, Fu S-G, Zhang Q, Ning D, Li L-J, Wang Z *et al.* Yb<sup>3+</sup>-Doped Double-Clad Fibre Laser Based on Fibre Bragg Grating. *Chinese Phys Lett* 2003;20(12):2169-2171.
- [105] Menecier S. Réactivité entre le cuivre et l'alumine sous irradiation laser. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2006.
- [106] Chase Jr MW. NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4ème éd. New York: American Institute of Physics and American Chemical Society; 1998.
- [107] Lonné Q, Glandut N, Lefort P. Surface densification of porous ZrB<sub>2</sub> – 39 mol.% SiC ceramic composites by a laser process. *J Eur Ceram Soc* ; doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.027
- [108] Lonné Q, Glandut N, Labbe J-C, Lefort P. Fabrication and Characterization of ZrB<sub>2</sub> – SiC Ceramic Electrodes Coated with a Proton Conducting, SiO<sub>2</sub>-Rich Glass Layer. *Electrochim Acta* 2011;56(20):7212-7219.
- [109] Koper MTM, Bouwman E, Electrochemical Hydrogen Production: Bridging Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew Chem Int Ed* 2010;49(2):3723-3725.
- [110] Lasia A, Conway BE, Bockris JO'M. Dans: White RE, éditeur. *Modern Aspects of Electrochemistry* vol. 32. New York: Kluwer Academic Publishers; 1999 (Chapitre 2).
- [111] Boukamp BA. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics* 1986;18–19(Part 1):136-140.

- [112] Boukamp BA. A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics* 1986;20(1):31-44.
- [113] Cabanel R, Barral G, Diard JP, Le Gorrec B, Montella C. Determination of the diffusion coefficient of an inserted species by impedance spectroscopy: application to the H/H<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *J Appl Electrochem* 1993;23(2):93-97.
- [114] Jacobsen T, West K. Diffusion Impedance in Planar, Cylindrical and Spherical Symmetry. *Electrochim Acta* 1995;40(2):255-262.
- [115] Buck RP, Lindner E. Studies of Potential Generation Across Membrane Sensors at Interfaces and through Bulk. *Acc Chem Res* 1998;31(5):257-266.
- [116] Lasia A, Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes. *J Electroanal Chem* 1990;294(1-2):123-141.
- [117] Lasia A, Conway BE, Bockris JO'M. Dans: White RE, éditeur. *Modern Aspects of Electrochemistry* vol. 32. New York: Kluwer Academic Publishers; 1999 (Chapitre 1).
- [118] Shervedani RK, Madram AR. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni<sub>62</sub>Fe<sub>35</sub>C<sub>3</sub> cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim Acta* 2007;53(2):426-433.
- [119] Cai Y, Anderson AB, Angus JC, Kostadinov LN. Hydrogen Evolution on Diamond Electrodes by the Volmer-Heyrovsky Mechanism. *J Electrochem Soc* 2007;154:F36
- [120] Härk E, Lust K, Jänes A, Lust E. Electrochemical impedance study of hydrogen evolution on Bi(001) electrode in the HClO<sub>4</sub> aqueous solutions. *J Solid State Electrochem* 2009;13(5):745-754.
- [121] Diard, J-P, Le Gorrec B, Montella C. *Cinétique électrochimique*. 1ère éd. France: Hermann; 1996.

[122] Devine RAB, Herrera GV. Electric-field-induced transport of protons in amorphous SiO<sub>2</sub>. J Phys Rev B 2001;63:233406.





## Résumé

Il est possible de développer des couches denses non oxydes en surface de composites  $ZrB_2 - SiC$  poreux, grâce à un traitement de surface par laser sous atmosphère protectrice. La densification se fait sans contamination par d'éventuelles traces d'oxygène dans le gaz protecteur. Par un procédé analogue, sous atmosphère oxydante, une couche d'oxydes dense se forme en surface. Le cœur poreux des échantillons n'est jamais oxydé, quel que soit le type d'atmosphère utilisé. Ces résultats sont en accord avec les études thermodynamiques basées sur des diagrammes de volatilité  $SiC/O_2$  et  $ZrB_2/O_2$ .

Les densifications laser de surface sous argon pourraient trouver des applications dans le domaine de l'aérospatial, en permettant par exemple d'alléger certaines pièces des véhicules traversant l'atmosphère.

Les structures obtenues par oxydation laser correspondent à celles de demi-piles à combustible. Les couches d'oxydes denses, conductrices ioniques, développées en surface des composites, pourraient jouer le rôle d'électrolytes, et les cœurs poreux, conducteurs électroniques, celui de d'électrodes. Ce procédé laser permettrait de s'affranchir des problèmes d'assemblage, récurrents dans le domaine des piles à combustibles.

Le traitement laser sous air de composites  $ZrB_2 - SiC$  donne une structure semblable à celle des échantillons non poreux oxydés en four. La conductivité protonique de la couche de verre obtenue en surface a été mesurée électrochimiquement. La valeur trouvée, de  $10^{-2}$  S/cm à 80 °C, ainsi que la bonne conductivité électrique du substrat  $ZrB_2 - SiC$  font de cet assemblage un excellent candidat pour de nouvelles générations de piles à combustible.

**Mots clés** : composites  $ZrB_2 - SiC$ , traitements de surface, laser, oxydation, frittage, piles à combustibles

## Abstract

It is possible to develop dense non oxide layers on top of porous  $ZrB_2 - SiC$  composites thanks to a laser surface treatment under protective atmosphere. The densification is obtained without contamination due to the possible traces of oxygen in the protective gas. A similar process under oxidizing atmosphere forms a dense oxide layer on the surface. The porous bulk of the samples is never oxidized, regardless of the type of atmosphere used. These results are in agreement with thermodynamic studies based on volatility diagrams  $SiC/O_2$  and  $ZrB_2/O_2$ .

The laser surface densifications could find some applications in the aerospace field. For example, they could allow to lighten certain pieces on re-entry atmosphere vehicles.

The structures obtained by laser oxidation correspond to those of half-fuel cells. The dense ion-conductive oxide layers developed on the surface of the composites could play the role of electrolytes, and the porous electron-conductive bulks could be electrodes. This laser process could allow to avoid the well-known problem of assembly in the field of fuel cells.

The laser treatment in ambient air of  $ZrB_2 - SiC$  composites gives a structure similar to that of the dense samples oxidized in a furnace. Proton conductivity of glass layer obtained in surface was measured electrochemically. The found value of  $10^{-2}$  S/cm at 80 °C, and the good electrical conductivity of the  $ZrB_2 - SiC$  substrate make this assembly an excellent candidate for new generations of fuel cells.

**Keywords**:  $ZrB_2 - SiC$  composites, surface treatments, laser, oxidation, sintering, fuel cells