



# Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone

Briac Lanfant

## ► To cite this version:

Briac Lanfant. Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. <NNT : 2014PA112275>. <tel-01220139>

**HAL Id: tel-01220139**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01220139>**

Submitted on 25 Oct 2015

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

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



Comprendre le monde,  
construire l'avenir®



## UNIVERSITÉ PARIS SUD

École Doctorale 470 :  
Chimie Paris Sud

Laboratoire : LEDNA, CEA Saclay

## THÈSE DE DOCTORAT

Discipline Chimie des Matériaux

Par

**BRIAC LANFANT**

**Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone**

**Date de soutenance : 24/10/2014**

**Composition du jury :**

Directeur de thèse :	Nathalie HERLIN-BOIME	Chercheur, LEDNA, CEA Saclay
Rapporteurs :	Anne LERICHE	Professeur, LMCPA, Université de Valenciennes
	Francis REBILLAT	Professeur, LCTS, Université de Bordeaux 1
Examineurs :	Talal MALLAH	Professeur, ICMMO, Université Paris Sud
	Gilbert FANTOZZI	Professeur Émérite, MATEIS, INSA Lyon
	Yann LECONTE	Chercheur, LEDNA, CEA Saclay



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Cécile Reynaud, directrice du Laboratoire Edifices Nanométriques (LEDNA) pour m'avoir accueilli dans son équipe, ainsi que Nathalie Herlin pour avoir accepté de diriger cette thèse.

Je tiens à remercier également M. Talal Mallah, professeur à l'université Paris Sud, pour avoir présidé, ainsi que M. Francis Rebillat, professeur à l'université Bordeaux I, et Mme Anne Leriche, professeur à l'université de Valenciennes pour avoir accepté de rapporter ce travail. Mes remerciements vont également à M. Gilbert Fantozzi, professeur émérite de l'Insa Lyon, pour avoir participé au jury en qualité d'examineur. Leurs remarques et conseils avisés m'ont permis d'améliorer ce manuscrit. Ceci dit, treize chapitres je trouve ça pas mal 😊 .

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des collaborateurs, qui, au travers du projet ANR Silicarbitube, ont été d'une aide précieuse.

Je pense notamment à Guillaume Bonnefont qui m'a grandement épaulé pendant mes séjours à Lyon et qui a toujours su trouver le temps et mobiliser les moyens nécessaires pour faire face aux multiples obstacles rencontrés (je ne les compte plus... fuites d'eau, coupures d'électricité, coupures du réseau d'air comprimé, pistons et matrices qui explosent, façades de bâtiments prêts à s'écrouler...). Ça ne nous a pas empêché de réaliser de belles pastilles SiC 😊 !

Je remercie également Olivier Heintz et Rémi Chassagnon pour avoir réalisé les indispensables analyses XPS et observations HR-MET (c'était sans compter sur le zigoto qui à mis H.S le HR-MET et tous les autres appareils du bâtiment en sectionnant à coup de pelleteuse un câble d'alimentation souterrain ...).

Et je n'oublie pas bien sûr Sophie le Gallet, Frédéric Bernard, Vincent Garnier et Yves Jorand ! Merci pour vos conseils qui m'ont guidé tout au long de cette thèse !

Ce manuscrit n'aurait pas vu le jour sans THE responsable de thèse, Yann Leconte. Je le remercie pour toute l'aide qu'il a pu apporter durant ces trois ans. C'est toujours avec gentillesse et dans la bonne humeur que Yann m'a accompagné, soutenu et conseillé dans l'orientation de mes travaux de thèse. Ce fut un réel plaisir de travailler à ses côtés ! Ma reconnaissance est grande. Merci Yann !

Je remercie également les permanents du groupe, notamment Olivier Sublemontier, homme de recherche passionné, passionnant, motivé et motivant et Dom, notre ingénieur sécurité, toujours là pour prêter main forte !

Et que serait cette thèse sans nos compagnons de la NT-TEAM ! Un énorme merci à Martine Mayne et Mathieu Pinault pour leurs explications et leurs conseils.

Un grand merci également à Nico (dit le BoGos) pour les tubes et les bons tuyaux sur la dispersion 😊.

Je tiens aussi à remercier Olivier pour ses explications sur le spectre raman du carbone (mais alors c'est quoi ces bandes à 2400 et 2900 ? Une double résonance anti-harmonique à symétrie inversée de la respiration cyclique carbonée en configuration sp<sup>2</sup> activée sous sollicitation

pulsée ?... ok, je laisse tomber ☺ ) et Jo (confrère breton et inventeur d'une nouvelle méthode (alambiquée) de mesure de densité) pour les discussions sur les composites et leurs propriétés.

Mes remerciements vont bien sûr aussi à l'ensemble de mes collègues, qu'ils soient thésards, stagiaires ou post-doc.

Je pense d'abord à Lili, collègue bérichonne et experte du MEB, dont le rire seul suffit à remplir d'espoir et de bonheur le plus sombre des dépressifs... :D.

Je n'oublie pas les Axelle, parties bien trop vite hélas ! Seule Axe avait su dompter les Horiba... Si tu savais les misères qu'ils m'ont fait subir après ton départ... Quant à Ax', sa gentillesse n'avait d'égale que la douce saveur de ses cookies et de ses gâteaux à la vanille ! Heureusement les bons gâteaux au chocolat d'Adèle sont arrivés peu après. Merci Adèle pour ces délicieux mets (et pour les mesures BET ☺ ; à quand les gâteaux-composites choco/fraises tagada ??).

Je remercie également mon mentor Fernandito, maître de la barbotine qui m'a transmis ses secrets sur la dispersion du SiC. Avec son compère Super-Inca (aux pouvoirs de camouflage surpassant l'imagination), Mister Lomellito m'a accompagné de sa bonne humeur et de ses conseils pendant la première année.

Ces collègues ont été par la suite remplacés par deux personnages très sympathiques.

Tout d'abord M. Julien baron von der Sourice, une sorte de labrador fou, qui, accompagné du vibrant son d'une touillette de café coincée entre ses dents, n'hésitait pas à courir à tout vitesse dans les couloirs. Persévérant et bourré de talents, Julien est passé maître dans l'art des enchainements diaboliques, grâce à ses 6 heures d'entraînements quotidiens (entraînements pratiqués pendant les heures légales de pause bien évidemment). Ses talents se sont aussi exprimés via la création des Pussimus, drôles de bestioles venues envahir les tableaux blancs ou encore via la conception de ces étranges cylindres volants qui traversent encore de temps en temps nos bureaux.... Digne héritier d'Harold Kintz (un sacré fourbe celui là ^^), Julien a su très tôt oublier son badge ou son réveil ^^ . Un seul point noir au tableau : Julien est un fervent partisan du clan des lapins (ce qui est à mon avis un non sens)....

Et vient ensuite Sarah (heyyy le Kaktu ?!), Princesse du désert au sacré caractère, spécialiste des brûlures en tout genre et partisane du clan des canards (sisi Sarah, tu n'as pas le choix !). Merci d'avoir égayé ce bureau de ton rire et de nous avoir supporté sans (trop) broncher pendant presque deux ans ☺. Je sais que vous allez gérer la rédac. Par contre je vous souhaite bien du courage pour affronter le terrible monstre nommé « procédures administratives », véritable ennemi de l'humanité !

Je n'oublie pas non plus mes autres compagnons de thèse, que ça soit Jin (devenu très rapidement spécialiste des consignes de sécurité ainsi que maître dans la manipulation des objets fragiles en verre !), William (un sur-surhomme, capable de tenir des mois sans dormir ni boire, et avec qui j'ai eu l'honneur de tester des mélanges « originaux » (qui veut du nem au champagne ??) et le privilège de partager mes délires mangatesques... Tu verras, le jour viendra où naîtra le héro invocateur de chaises, for sure !), Wirgen-Wirgen (j'espère que tu tiens les comptes ! 16h45 ou 18h30 ? ^^) ou Youri (bricoleur dans l'âme... mais elle est pas d'équerre ta manip !).

Merci également aux stagiaires pour tous les bons moments passés en leur compagnie. Je pense en particulier à Louise qui a du me supporter comme superviseur (ou bourreau, ça dépend du point de vue...), ou encore à Benjamin avec qui j'ai eu plaisir à discuter sur des sujets quasi-méta-religio-spirituo-philosophiques. Et aussi à Bottle (dessinateur hors pair et bibliothèque de BD à lui tout seul), à Wisly (enquêteur avisé), Fabien (rockeur dans l'âme), Hugo (apprenti diaboliste) et Justine (chauffard d'U-Psud !)

Mes derniers remerciements vont à ma famille. Merci pour les chaleureux encouragements, merci à mes sœurs pour le fort soutien qu'elles m'ont apporté. Merci de tout cœur à mes parents pour nous avoir donné le choix et pour nous avoir permis de faire ce que nous souhaitons. Enfin, merci à ma chère et tendre d'être à mes côtés. Nous ne sommes que des atomes, et pourtant...



# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE I : ÉTUDE DE LA MATRICE DE CARBURE DE SILICIUM NANOSTRUCTURÉE</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I) ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CARACTÉRISTIQUES ET LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES D'INTÉRÊT DU CARBURE DE SILICIUM</b>	<b>7</b>
<b>I-1) PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DU CARBURE DE SILICIUM</b>	<b>7</b>
<b>I-2) PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU CARBURE DE SILICIUM ET INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE</b>	<b>9</b>
I. DURETÉ DU CARBURE DE SILICIUM	9
II. TÉNACITÉ DU CARBURE DE SILICIUM	11
III. MODULE D'YOUNG DU CARBURE DE SILICIUM	12
IV. PROPRIÉTÉ DE SUPERPLASTICITE	13
<b>I-3) PROPRIÉTÉS THERMIQUES DU CARBURE DE SILICIUM ET INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE</b>	<b>14</b>
<b>I-4) PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DU CARBURE DE SILICIUM ET INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE</b>	<b>15</b>
<b>I-5) COMPORTEMENT DU CARBURE DE SILICIUM AUX IRRADIATIONS</b>	<b>16</b>
<b>I-6) APPLICATIONS DU CARBURE DE SILICIUM</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE II) PRÉSENTATION DES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DES MOYENS DE CARACTÉRISATION DES MATRICES SiC</b>	<b>19</b>
<b>II-1) SYNTHÈSE ET MISE EN FORME DE LA MATRICE SiC</b>	<b>19</b>
I. SYNTHÈSE DES NANOPOUDRES SiC	19
II. DISPERSION DE LA POUDRE, PRÉPARATION DES BARBOTINES ET MISE EN FORME DES CRUS	22
III. FRITTAGE DES ÉCHANTILLONS SiC	23
<b>II-2) CARACTÉRISATIONS DES POUDRES NANOMÉTRIQUES, DES CRUS ET DES ÉCHANTILLONS FRITTÉS DE CARBURE DE SILICIUM</b>	<b>33</b>
I. LES ANALYSES DE STRUCTURE	34
II. LES ANALYSES CHIMIQUES	39
III. ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	42
IV. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	45
V. PROPRIÉTÉS THERMIQUES	46
<b>CHAPITRE III) ANALYSE DES POUDRES SiC ET ÉTUDE PRÉLIMINAIRE</b>	<b>49</b>
<b>III-1) DESCRIPTION PHYSICO-CHIMIQUE ET CHOIX DES POUDRES</b>	<b>49</b>
I. ANALYSES STRUCTURALES DES POUDRES	49
II. CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES DES POUDRES	52
<b>III-2) ÉTUDE PRÉLIMINAIRE : PARAMÈTRES DE FRITTAGE</b>	<b>62</b>
<b>III-3) ÉTUDE PRÉLIMINAIRE : CARACTÉRISATIONS, RÉSULTATS ET ANALYSES</b>	<b>63</b>

<b>CHAPITRE IV)</b>	<b>ÉTUDE SUR LES PROCÉDÉS DE DISPERSION DES POUDRES SIC</b>	<b>67</b>
<b>IV-1)</b>	<b>CHOIX DE LA MÉTHODE DE DISPERSION</b>	<b>67</b>
I.	DISPERSION PAR BROYAGE A BILLE	67
II.	DISPERSION PAR AGITATION MAGNÉTIQUE	68
<b>IV-2)</b>	<b>PROTOCOLE DE MISE EN FORME ET CARACTÉRISATIONS CHIMIQUES</b>	<b>71</b>
<b>CHAPITRE V)</b>	<b>ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE FRITTAGE SPS SUR LA DENSIFICATION ET LA STRUCTURE DES MATRICES SIC</b>	<b>73</b>
<b>V-1)</b>	<b>ÉTUDE PARAMÉTRIQUE SUR LA TEMPÉRATURE DE FRITTAGE</b>	<b>73</b>
I.	COURONNE PÉRIPHÉRIQUE BEIGE	74
II.	PARTIE CENTRALE NOIRE	75
<b>V-2)</b>	<b>ÉTUDE PARAMÉTRIQUE SUR LE TEMPS DE FRITTAGE</b>	<b>80</b>
I.	ÉCHANTILLON DE RÉFÉRENCE <b>REF-S-SiC</b>	80
II.	EFFET DU TEMPS DE FRITTAGE	81
<b>V-3)</b>	<b>ÉTUDE PARAMÉTRIQUE SUR LA PRESSION MECANIQUE</b>	<b>82</b>
I.	EFFET DE LA CHARGE APPLIQUÉE LORS DU FRITTAGE	82
II.	ÉTUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DE LA PARTIE CENTRALE DE L'ÉCHANTILLON <b>S-SiC-100</b>	84
<b>V-4)</b>	<b>DISCUSSION ET SYNTHÈSE SUR L'EFFET DES PARAMÈTRES DE FRITTAGE</b>	<b>90</b>
<b>CHAPITRE VI)</b>	<b>ÉTUDE DE L'EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE SUR LA MICROSTRUCTURE DES MATRICES SIC</b>	<b>93</b>
<b>VI-1)</b>	<b>EFFET DE LA TENEUR EN CARBONE</b>	<b>93</b>
I.	COURONNE PÉRIPHÉRIQUE BEIGE	94
II.	PARTIE CENTRALE NOIRE	94
III.	ÉTUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DE LA PARTIE CENTRALE DE L'ÉCHANTILLON <b>SiC-C-2000</b>	96
<b>VI-2)</b>	<b>EFFET DES AJOUTS DE FRITTAGE <math>Al_2O_3-Y_2O_3</math></b>	<b>102</b>
<b>VI-3)</b>	<b>SYNTHÈSE SUR L'EFFET DE LA COMPOSITION</b>	<b>105</b>
<b>CHAPITRE VII)</b>	<b>EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES, ÉLECTRIQUES ET THERMIQUES DES MATRICES SIC NANOSTRUCTURÉES</b>	<b>107</b>
<b>VII-1)</b>	<b>EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES</b>	<b>107</b>
I.	PROPRIÉTÉ DE DURETÉ	107
II.	PROPRIÉTÉ DE TÉNACITÉ	110
<b>VII-2)</b>	<b>EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES PROPRIÉTÉS THERMIQUES ET ÉLECTRIQUES</b>	<b>113</b>
I.	EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE	113
II.	EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	113
<b>CONCLUSION DE LA PARTIE I</b>		<b>115</b>

<b>PARTIE II : ÉTUDE DES COMPOSITES SiC/NTC</b>	<b>117</b>
<b>CHAPITRE VIII) LES NANOTUBES DE CARBONE (NTC) : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>119</b>
<b>VIII-1) LE CARBONE ET SA RICHESSE ALLOTROPIQUE : DU GRAPHITE AUX NANOTUBES DE CARBONE</b>	<b>119</b>
<b>VIII-2) PROPRIÉTÉS REMARQUABLES DES NANOTUBES DE CARBONE</b>	<b>120</b>
I. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	120
II. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	121
III. PROPRIÉTÉS THERMIQUES	121
<b>CHAPITRE IX) COMPOSITES À MATRICE CÉRAMIQUE (CMC) : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET ÉTAT DE L'ART</b>	<b>123</b>
<b>IX-1) COMPORTEMENT MÉCANIQUE DES COMPOSITES À MATRICE CÉRAMIQUE</b>	<b>123</b>
I. L'INTERFACE FIBRE/MATRICE	123
II. COMPOSITES À MATRICE SiC	125
III. LES COMPOSITES SiC/NTC	125
IV. DISPERSION DES RENFORTS NTC DANS LA MATRICE	126
<b>IX-2) PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES CMC RENFORCÉS PAR NTC</b>	<b>126</b>
<b>IX-3) PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES CMC RENFORCÉS PAR NTC</b>	<b>126</b>
<b>CHAPITRE X) PRÉSENTATION DES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DES MOYENS DE CARACTÉRISATION DES NANOTUBES DE CARBONE ET DES COMPOSITES SiC/NTC</b>	<b>127</b>
<b>X-1) SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE ET CARACTÉRISATIONS</b>	<b>127</b>
I. LE DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR CATALYSE (CVD CATALYTIQUE)	127
II. CARACTÉRISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	130
<b>X-2) PRÉPARATION ET MISE EN FORME DES CRUS SiC/NTC</b>	<b>131</b>
<b>X-3) CONDITIONS DE FRITTAGE DES COMPOSITES ET CARACTÉRISATIONS</b>	<b>132</b>
I. FRITTAGE DES COMPOSITES SiC/NTC	132
II. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS COMPOSITES FRITTÉS SiC/NTC	133
<b>CHAPITRE XI) ÉTUDE SUR LES PARAMÈTRES DE FRITTAGE DES COMPOSITES SiC/NTC</b>	<b>135</b>
<b>XI-1) CARACTÉRISATIONS DES NANOTUBES DE CARBONE ET DES CRUS-COMPOSITES</b>	<b>135</b>
I. CARACTÉRISATIONS DES NANOTUBES DE CARBONE	135
II. ÉVALUATION DE LA DISPERSION DES NTC, PRÉPARATION ET MISE EN FORME DES CRUS COMPOSITES	135
<b>XI-2) INFLUENCE DES NANOTUBES DE CARBONE SUR LE FRITTAGE DES COMPOSITES SiC/NTC</b>	<b>137</b>
<b>XI-3) CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE FRITTAGE DES COMPOSITES SiC/NTC</b>	<b>148</b>
<b>CHAPITRE XII) EFFET DE LA TENEUR EN NTC SUR LA MICROSTRUCTURE DES COMPOSITES SiC/NTC</b>	<b>149</b>

<b>CHAPITRE XIII) PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES, ÉLECTRIQUES ET THERMIQUES DES COMPOSITES SIC/NTC</b>	<b>155</b>
<b>XIII-1) EFFET DE LA TENEUR EN NTC SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES</b>	<b>155</b>
I. PROPRIÉTÉ DE DURETÉ	155
II. PROPRIÉTÉ DE TÉNACITÉ	157
III. CONCLUSION	164
<b>XIII-2) EFFET DE LA TENEUR EN NTC SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET THERMIQUE</b>	<b>165</b>
I. EFFET DE LA TENEUR EN NTC SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	165
II. EFFET DE LA TENEUR EN NTC SUR LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE	166
<b>CONCLUSION DE LA PARTIE II</b>	<b>168</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>169</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>175</b>
<b>ANNEXE</b>	<b>189</b>

---

## **Introduction générale**

---



L'élan suscité dans les industries de l'automobile, de l'aéronautique et du nucléaire par les performances thermiques des matériaux céramiques dans les années 80 a rapidement été freiné par leur faible tenue mécanique. Le carbure de silicium n'a pas fait exception, bien qu'il dispose d'une combinaison de propriétés exceptionnelles très attrayante pour ces secteurs industriels. Il est en effet léger, possède un haut module d'Young, une très bonne tenue en température et aux chocs thermiques, une tolérance à l'oxydation et une résistance aux attaques chimiques, et il est peu neutrophage. Mais sa très faible ténacité, à laquelle s'ajoutent des complications associées à sa mise en forme (frittage, usinage), sont venues limiter son exploitation.

Les demandes grandissantes en énergie, notamment accentuées par les fortes croissances de pays comme la Chine, l'Inde ou le Brésil, associées à la raréfaction des combustibles fossiles traditionnels comme le pétrole ou le gaz ont cependant incité les industries du transport et de l'énergie à se tourner vers ce matériau et à développer des stratégies facilitant sa mise en forme et limitant sa fragilité.

Dans le domaine de l'énergie les ressources fossiles constituent une part importante des combustibles (centrales à charbon, à gaz, à pétrole...). Au-delà de leur épuisement, la production d'énergie par ces combustibles induit d'importantes émissions de polluants atmosphériques dont les conséquences environnementales et sanitaires se font ressentir à très court terme. Les récentes données exposées dans le résumé issu des rapports 2013-2014 [1] du GIEC indiquent que le secteur de la production d'énergie (sous forme électrique ou calorifique) contribue à 25% de l'émission des gaz à effet de serre (Figure 1).

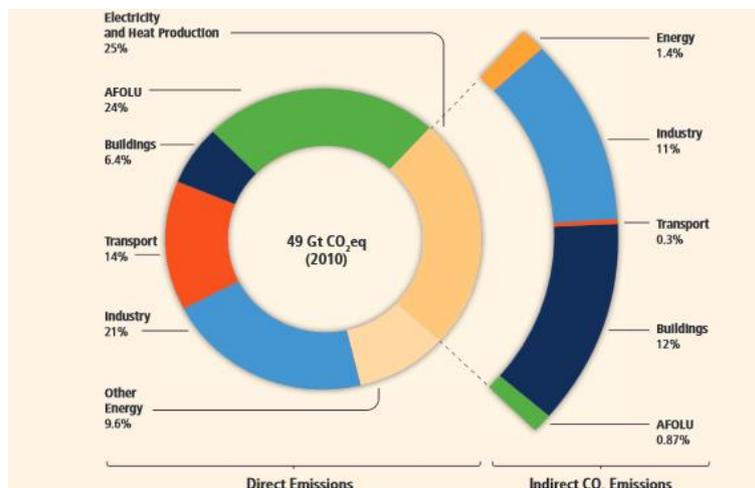


Figure 1. Répartition par secteurs économiques des émissions de gaz à effet de serre.

Dans ce contexte l'énergie nucléaire apparaît comme un moyen réaliste pour réduire ces émissions de gaz à effet de serre et limiter l'exploitation des ressources fossiles. Afin de prévoir le

remplacement progressif des réacteurs actuels, d'améliorer la sûreté et les rendements de production et d'utiliser à meilleur escient les ressources naturelles en combustible et les déchets, le « Forum International Génération IV », rassemblant 37 pays, a été mis en place. Le développement de six concepts de réacteurs de nouvelle génération a notamment motivé les recherches sur des matériaux de gainage devant supporter des températures de fonctionnement de l'ordre de 1000°C et un flux neutronique intense tout en garantissant le confinement du combustible. Le carbure de silicium, grâce à ses propriétés exceptionnelles, s'est présenté comme un élément de choix et fait actuellement l'objet de nombreuses recherches [2]–[6], notamment sur son comportement mécanique sous irradiation.

Le domaine de l'aéronautique, également concerné par une disponibilité des ressources fossiles amoindrie, s'efforce en permanence à alléger les structures et à augmenter les rendements des moteurs. La mise en place d'un agenda à long terme, concrétisé par le projet Flightpath 2050 établi par le conseil pour la recherche et l'innovation aéronautique en Europe (ACARE), montre la réelle motivation de ce secteur. Les recherches se concentrent notamment sur l'exploitation de matériaux complexes plus légers, comme les alliages Ti/Al, les composites à matrices polymères et à fibre de carbone, les composites C<sub>f</sub>/SiC ou encore les composites à SiC<sub>f</sub>/SiC. Les composites à matrice SiC permettraient entre autres choses d'augmenter les températures des gaz d'entrées des turbines.

De nombreuses solutions ont été trouvées afin de répondre à la difficulté de densification du carbure de silicium, mais elles rendent son utilisation peu conciliable avec certains secteurs d'application comme le nucléaire. Les techniques de dépôt physique ou chimique en phase vapeur (PVD et CVD) assurent certes l'obtention de SiC dense et pur mais ne sont pas adaptées à la production de matériaux massifs, contrairement aux techniques de frittage adoptées avec la céramurgie des poudres. Du SiC massif et complètement dense peut ainsi être réalisé à partir de poudres via un frittage naturel ou sous pression à l'aide d'ajouts de frittages, le plus souvent un mélange d'alumine et d'oxyde d'yttrium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou un mélange de bore et de carbone. Néanmoins le bore est un élément neutrophage et son irradiation provoque la formation d'hélium, qui induit des endommagements importants et rend le SiC inutilisable comme matériau de confinement [7]. Les ajouts de frittage oxydes, localisés généralement aux joints de grains, diminuent la tenue en température du SiC. De plus, leur gonflement sous irradiation neutronique empêche leur emploi dans le nucléaire.

Quant au problème de la fragilité du SiC, la principale réponse a été le développement des composites SiC<sub>f</sub>/SiC ou C<sub>f</sub>/SiC. Avec de tels matériaux des ténacités de l'ordre de 20 à 30 MPa.m<sup>1/2</sup> [8], [9] ont en effet pu être atteintes. La conception de ces composites, complexe et impliquant des procédés de fabrication longs et coûteux, constitue cependant un obstacle majeur à leur développement et à leur mise en application à grande échelle. De plus les composites obtenus par ces méthodes restent poreux (5 à 20%) ou encore peuvent contenir des ajouts de frittage ou des impuretés (carbone, oxygène ou silicium). Leur utilisation dans le nucléaire ou l'aéronautique reste donc sujette à différentes améliorations.

La nanostructuration d'un matériau SiC semble pouvoir apporter une alternative intéressante aux difficultés de densification mentionnées précédemment. La grande réactivité des nanopoudres, associée à un procédé de frittage adapté comme le SPS peut permettre en effet d'obtenir un matériau dense et nanostructuré sans avoir recours aux ajouts de frittage (nuisibles aux applications nucléaires et à hautes températures). De plus, la nanostructuration affecte les propriétés mécaniques et peut alors modifier le comportement fragile du SiC. Néanmoins les données sur son influence vis-à-vis de la ténacité sont peu nombreuses et disparates et ne permettent pas de tirer des conclusions claires.

L'objectif de la première partie de ce manuscrit est alors de réaliser et d'étudier le comportement de matrices SiC nanostructurées afin d'évaluer l'effet de la réduction à l'échelle nanométrique des grains sur les propriétés mécaniques de ce matériau. Après une présentation générale du SiC et un état de l'art sur ses propriétés (Chapitre I)), les procédés de synthèses et de caractérisations sont décrits dans le Chapitre II). Les caractéristiques et de la mise en œuvre des poudres utilisées dans ce travail sont par la suite présentées dans les Chapitre III et Chapitre IV). Le Chapitre V) se concentre sur l'étude de la densification et de la structure de matrices SiC vis à vis des paramètres de frittage SPS. Une deuxième étude (Chapitre VI) se propose d'observer l'influence de la nature chimique des poudres sur la microstructure des frittés. Enfin, le Chapitre VII) établie les corrélations entre les microstructures (structures et compositions chimiques) des frittés et leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques. La meilleure compréhension du comportement de la matrice SiC vis-à-vis des paramètres de frittage et des différentes nuances chimiques de poudres permet également d'orienter le procédé d'élaboration des matériaux composites étudiés dans la partie II.

Cette deuxième partie s'intéresse en effet à l'insertion de nanotubes de carbone (NTC) dans la matrice SiC nanostructurée. Leurs remarquables propriétés mécaniques, thermiques et électriques ont rapidement motivé leur utilisation en tant que renforts dans des matrices polymères, métalliques ou céramiques. L'apport positif des propriétés des NTC s'est révélé significatif et encourageant pour leur emploi dans des matrices céramiques nanostructurées. Peu exploré pour le SiC, les premiers travaux rapportés dans la littérature montrent la possibilité de réaliser à l'aide d'ajouts de frittage des composites SiC/NTC microstructurés denses. Des résultats convaincants sur l'amélioration de la résistance à la rupture ont été rapportés [8-9]. L'influence des NTC sur les propriétés de conductivité thermique reste cependant incertaine. Cette deuxième partie se propose d'apporter de nouvelles données sur l'apport des NTC par la réalisation sans ajouts de frittage de matériaux composites SiC/NTC nanostructurés. L'état de l'art sur les NTC et les composites à matrice céramique est tout d'abord présenté dans les Chapitres VIII) et IX). Les caractérisations et préparations des échantillons sont par la suite décrites dans les Chapitres X) et XI). L'effet de l'apport des NTC sur le comportement au frittage et sur la microstructure est également détaillé au Chapitre XI), avant que l'influence de la teneur en NTC ne soit étudiée dans le Chapitre XII). Enfin, les répercussions sur les propriétés mécaniques (dureté et ténacité), et sur les conductivités électriques et thermiques sont analysées dans le Chapitre XIII).



**PARTIE I**

**ÉTUDE DE LA MATRICE DE CARBURE DE SILICIUM  
NANOSTRUCTURÉE**



## Chapitre I) Étude bibliographique sur les caractéristiques et les propriétés physico-chimiques d'intérêt du carbure de silicium

Le carbure de silicium est un matériau rarement présent à l'état naturel sur Terre. Il a été découvert en 1893 par Henri Moissan lors de l'analyse d'une météorite qui contenait ce minéral en abondance. Il est nommé à cette occasion moissanite.

La mise au point dès 1891 d'un procédé de fabrication industrielle par Edward Goodrich Acheson a permis la diffusion de ce matériau sous le nom de Carborundum® pour des applications abrasives. Ce procédé permet d'obtenir du SiC via la carboréduction de la silice soumise à une forte décharge électrique (1).



L'amélioration de la qualité et de la pureté du SiC (notamment le procédé de purification de Lely modifié) et le développement d'autres procédés de fabrication (CVD, pyrolyse...), associés à la maîtrise des procédés de densification des poudres (notamment grâce aux travaux de Prochazka et al sur les ajouts de frittage [10]) ont permis de mieux apprécier les multiples et remarquables propriétés de ce matériau et d'étendre son utilisation dans de nombreuses applications.

### I-1) Propriétés structurales du carbure de silicium

Le seul composé stable de silicium et de carbone est le carbure de silicium, comme peut l'exposer le diagramme de phase binaire de ces éléments présenté en Figure I.1.

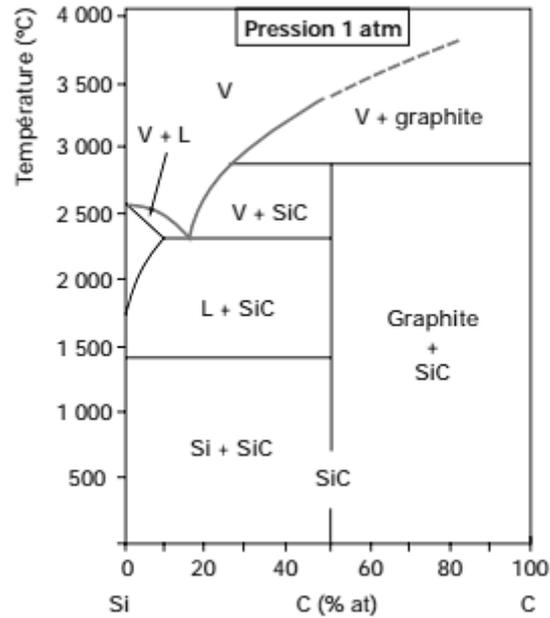


Figure I.1. Diagramme de phase binaire des éléments silicium et carbone [11].

Ces deux éléments établissent une liaison covalente à 88%, le caractère ionique de la liaison étant dû à leur différence d'électronégativité. Du point de vue de la structure cristallographique, chaque atome de silicium (ou de carbone) est lié à quatre atomes de carbone (ou de silicium) répartis spatialement selon la configuration  $sp^3$  : les atomes de carbone définissent ainsi le sommet d'un tétraèdre dont la distance silicium-carbone est de 1,89 Å (Figure I.2).

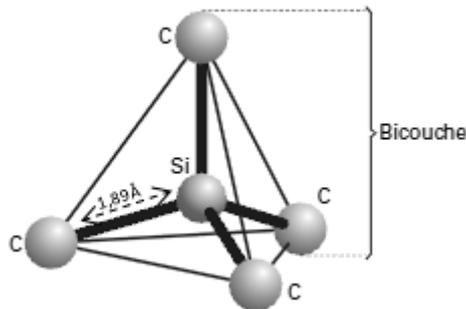


Figure I.2. Configuration tétraédrique du carbure de silicium [12].

Les positions relatives des bicouches les unes par rapport aux autres, au nombre de trois et notées par la suite A, B et C, conditionnent la structure finale du carbure de silicium. Cette structure est généralement décrite selon la notation de Ramsdell « nX » où x représente la maille élémentaire dans laquelle sont répartis les atomes et n le nombre de bicouches empilées nécessaires pour définir une séquence élémentaire de positions relatives. Ainsi, la notation 3C correspond à une maille

élémentaire cubique associée à une séquence ABC, tandis que la notation 4H traduit une maille hexagonale associée à une séquence ABAC. Plus de 150 polytypes ont pu être recensés dans la littérature. La Figure I.3 expose quelques-unes des structures cristallographiques les plus communes du SiC. La structure cubique 3C du SiC est souvent référée comme étant la phase  $\beta$  du SiC et les structures hexagonales (2H, 4H, 6H...) sont généralement regroupées sous la dénomination de phases  $\alpha$ .

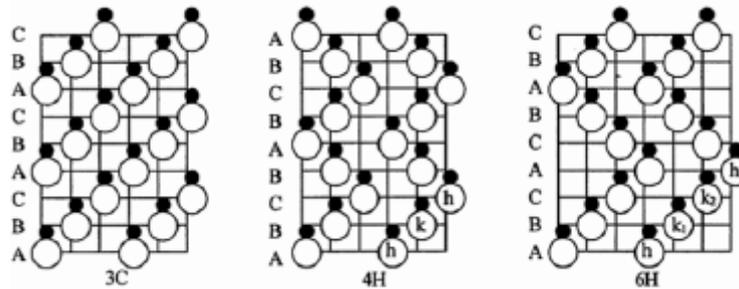


Figure I.3. Exemple de structure cristallographique des polytypes 3C, 4H et 6H [13].

Le carbure de silicium présente une masse volumique de  $3.21 \text{ g/cm}^3$  qui ne varie que très peu en fonction du polytype (des écarts de l'ordre du centième ont été relevés suite à des mesures ou des calculs).

La structure du carbure de silicium, en particulier la nature de sa liaison Si-C, lui confère une combinaison de propriétés intrinsèques exceptionnelles. Les caractéristiques d'un matériau ne sont cependant pas uniquement établies par sa nature physico-chimique, et son comportement est également fortement conditionné par sa microstructure. La taille et la morphologie des grains, la composition des grains et des joints de grains peuvent avoir des effets conséquents.

Par la suite seront présentées quelques propriétés générales du SiC. L'influence de la microstructure sera également décrite.

## I-2) Propriétés mécaniques du carbure de silicium et influence de la microstructure

### i. Dureté du carbure de silicium

Le carbure de silicium est connu pour être l'un des matériaux les plus durs après le diamant et présente généralement des duretés Vickers de l'ordre de 2000Hv à 3200Hv [13]–[18]. La variation des valeurs de dureté peut en partie être expliquée par la forte dépendance de cette propriété vis-à-vis de la porosité. Les modèles établis pour décrire ce comportement à la porosité, généralement exprimés à l'aide d'une fonction exponentielle (2), rendent compte des forts écarts de valeurs de dureté pour des matériaux faiblement poreux :

$$Hv = Hv_0 e^{-bP} \quad (2)$$

Avec  $Hv_0$  la dureté du SiC complètement dense,  $b$  une constante et  $P$  la porosité.

- Effet de la nanostructuration sur la dureté

La dureté, ou plus exactement la variation de la limite d'élasticité (contrainte notée  $\sigma_c$ ) est également sensible à la taille des grains du matériau (noté  $d$ ). Cette relation de dépendance est décrite par la loi de Hall et Petch :

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k}{d^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

Avec  $k$  et  $\sigma_0$  des constantes propres au matériau.

Exprimé empiriquement il y a plus de 50 ans cette loi est expliquée par l'augmentation de la quantité des joints de grains associée à la réduction de la taille des grains. La différence de structure cristallographique entre ces joints de grains et les grains induit une contrainte qui entrave la propagation de défauts de dislocations. Faisant ainsi office de milieu de rétention de dislocations, les joints de grains s'opposent au principal mécanisme de déformation du matériau qui repose sur la diffusion de ces défauts. Augmenter la densité de joints de grains d'un matériau via une diminution de la taille des grains permet alors d'accroître sa limite d'élasticité.

De plus, la diminution de la taille d'un grain réduit le nombre des défauts de dislocations qu'il peut contenir. Par conséquent la quantité des dislocations accumulées au joint de grain est moindre et la contrainte qu'elles exercent, nécessaire à leur passage dans un autre grain, est plus faible.

Cette relation n'est cependant plus valable pour des tailles de grains approchant la taille d'un défaut de dislocation (dimensions inférieures à 10 nm). Dans cette configuration, la structure s'adapte aux contraintes de déformation par un phénomène de glissement aux joints de grains ce qui induit alors une diminution de la limite d'élasticité. Carlton et Ferreira [19] ont établi un modèle basé sur la capacité de rétention des joints de grains pour expliquer ce phénomène qualifié de « Hall-Petch inverse ».

La contribution de la nanostructuration sur la dureté du SiC est résumée par les travaux de Vassen [20] (Figure I.4) qui exposent très clairement l'amélioration de cette propriété avec la diminution de la taille de grain moyenne.

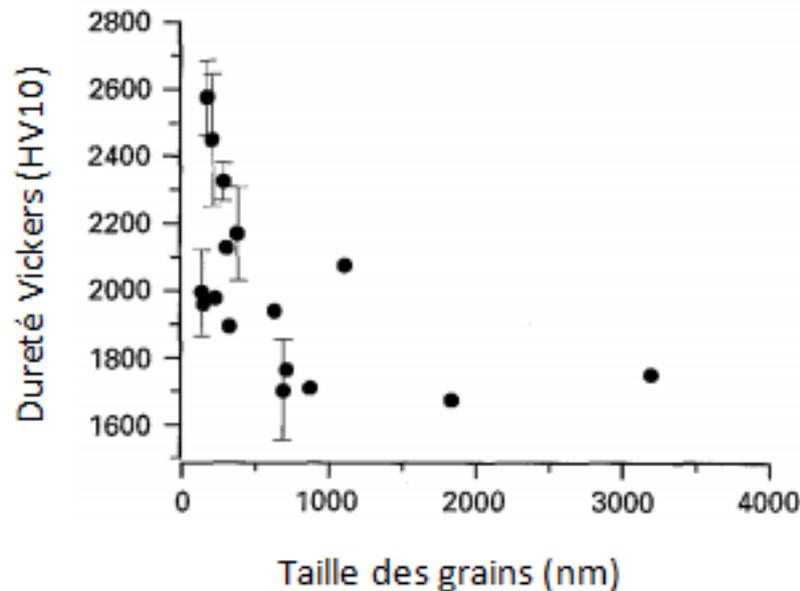


Figure I.4. Variation de la dureté Vickers en fonction de la taille moyenne de grain [20].

## ii. Ténacité du carbure de silicium

La nature covalente des liaisons chimiques des céramiques comme le carbure de silicium induit un comportement mécanique de type fragile, et les valeurs de ténacité du SiC dense se situent généralement entre  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  et  $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [13], [21]–[24].

- Effet de la nanostructuration sur la ténacité

L'influence de la taille des grains de SiC sur la ténacité est difficile à cerner. Les données rassemblées par Snead et al [13] montrent une augmentation progressive de la ténacité avec la diminution de la taille des grains, jusqu'à atteindre un maximum entre 1 et  $5 \mu\text{m}$ . L'amélioration de la ténacité est attribuée dans la littérature à l'apparition de microfissures qui contribuent à distribuer et dissiper l'énergie de propagation de fissure [16], [25]. Ce mécanisme n'est cependant pas valable pour des céramiques à structure cubique comme le  $\beta$ -SiC [26] et les phénomènes à l'origine de cette amélioration restent indéterminés [27].

Le manque de données concernant les tailles submicroniques rend l'interprétation de l'effet de la nanostructuration plus incertaine. Si Snead et al. notent une tendance à la diminution de la ténacité dans le domaine des dimensions nanométriques, d'autres auteurs observent des comportements différents: Vassen et al [23] constatent ainsi une légère augmentation de la ténacité du SiC pour des tailles de grains inférieures à 100 nm. Réau et al. [28] et Yamamoto et al. [24] ne relèvent aucune variation significative de la ténacité avec le changement de dimension, pour des variations de taille de grains allant de 50 nm à  $1 \mu\text{m}$ .

Les conclusions sur ces résultats sont d'autant plus difficiles à établir que les propriétés mécaniques dépendent fortement des procédés de fabrication (présence de contraintes internes résiduelles, présences d'ajouts de frittage aux joints de grains, présence d'impuretés).

Si l'effet de la diminution à des tailles nanométriques sur la ténacité des monolithes SiC est incertain, celle-ci provoque assurément un changement du mécanisme de rupture, comme le remarquent certains auteurs [28], [29]. Pour des tailles de grains inférieurs à environ 100 nm la propagation des fissures passe en effet d'un mode transgranulaire à un mode intergranulaire.

Ce mode intergranulaire semble intéressant en plusieurs points : la propagation de la fissure est guidée par les joints de grains et sa trajectoire subit des modifications de directions qui contribuent aux pertes d'énergie de fissuration ([21], [22], [30]). Ce mode favorise également selon J.W.Fouk [31] le pontage des grains. Ce phénomène, qui se traduit par un frottement entre les grains lors de la fissuration (Figure I.5), participe aux mécanismes de renforcement de la ténacité.



Figure I.5. Schéma descriptif du mécanisme de pontage des grains [32].

Ce mode de propagation intergranulaire, associé à une morphologie allongée de grains SiC favorise considérablement l'augmentation de ténacité [33]–[37] grâce à la modification de la trajectoire de la fissure. De telles morphologies sont généralement obtenues grâce à la transition de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  favorisée par la présence d'ajouts de frittage liquides comme  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ .

### iii. Module d'Young du carbure de silicium

De manière globale, la valeur du module élastique (E) d'échantillons de carbure de silicium purs de densités relatives supérieures à 99% est de  $460 \text{ GPa} \pm 10\%$  [13]. Cette propriété est particulièrement affectée par la porosité, et différents modèles basés sur des mesures expérimentales ont été proposés [13], [38]–[40] pour exprimer sa variation. Ces modèles présentent des écarts de 4% pour des densités relatives supérieures à 95%.

$$E = E_0 e^{-3,57P} \quad [13] \quad (4)$$

$$E = E_0(1 - 1,9Vp + 0,9P^2) \quad [39] \quad (5)$$

$$E = \frac{E_0(1-P)^2 R}{Vp(1-PR)} \quad [38] \quad (6)$$

$$E = E_0 \text{Exp}^{\left(\frac{-2P}{1-P}\right)} \quad [40] \quad (7)$$

Avec  $E_0$  le module d'Young du SiC complètement dense (460 MPa),  $P$  la porosité et  $R$  le facteur de forme des grains de SiC.

La variation de la taille des grains dans une structure SiC n'influence pas le module d'Young, comme a pu le confirmer Yamamoto [24].

#### iv. Propriété de superplasticité

Les nanostructures ont également suscité beaucoup d'intérêt pour le développement de matériaux superplastiques, c'est-à-dire possédant des capacités d'allongement à la rupture importantes à hautes températures ( $T > 0,5T_{\text{fusion}}$ ). Cette caractéristique est exploitée notamment pour des mises en forme par thermoformage.

La propriété de superplasticité est rendue possible par la présence de grains de petites dimensions ( $< 10 \mu\text{m}$ ) qui s'accommodent à la déformation sous sollicitation mécanique à hautes températures grâce à un mécanisme de glissement aux joints de grains, via des processus de diffusion ou de mouvement de dislocations (Figure I.6).

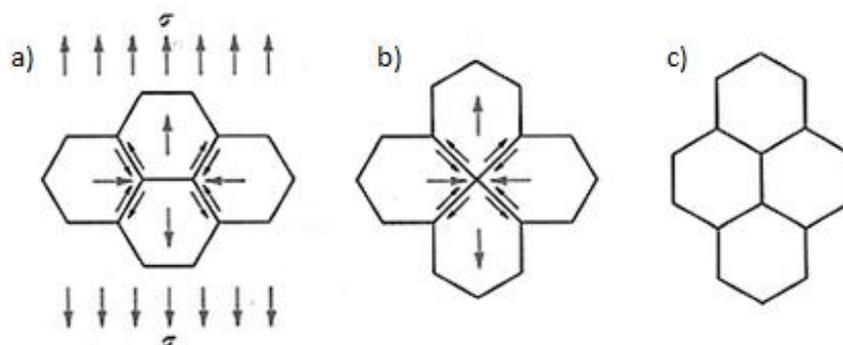


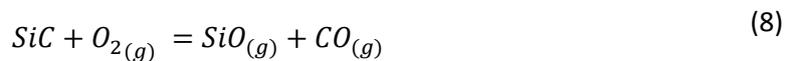
Figure I.6. Schéma représentant l'évolution de l'accommodation des grains par diffusion : a) état initial, b) état intermédiaire, c) état final [41].

Shinoda et Al [42], [43] ont montré le rôle prépondérant des ajouts de bore sur la propriété de superplasticité du SiC nanométrique (taille des grains d'environ 200nm). Selon leur travaux, la présence de bore (ou de bore et d'oxygène) aux joints de grains favorise par diffusion un accommodement des grains sous sollicitations mécaniques à hautes températures.

### I-3) Propriétés thermiques du carbure de silicium et influence de la microstructure

Seules les propriétés thermiques et électriques de la phase  $\beta$  sont exposées pour cette partie et la suivante: les composés hexagonaux présentent en effet des propriétés thermiques et électriques anisotropes et dépendantes de la structure (2H, 4H...) [44].

Le caractère fortement covalent des liaisons Si et C confère au carbure de silicium une très bonne stabilité thermique jusqu'à environ 2700°C (Figure I.1). Au-delà de cette température le SiC se décompose en silicium gazeux et en carbone. La formation d'une couche de silice passivante en surface lui permet d'avoir une très bonne tenue sous air et en température. Cependant cette stabilité à haute température dépend de l'atmosphère environnante : une faible pression partielle en oxygène provoque un changement de régime d'oxydation qui cause la dégradation de ce matériau dès 1500°C par la formation de SiO(g) [30], [45] selon l'équation suivante :



Le carbure de silicium possède également un coefficient de dilatation thermique faible, de l'ordre de 2 à 4  $10^{-6}K^{-1}$  à 20°C (aluminium : 23  $10^{-6}K^{-1}$ , verre 8,5  $10^{-6}K^{-1}$ ) [13].

Enfin le carbure de silicium est un très bon conducteur thermique à température ambiante, et présente des valeurs de conductivité thermique de 100 à 200  $W.(m.K)^{-1}$  pour des tailles de grains micrométriques. Cette propriété dépend cependant fortement de la température et de la taille des grains.

- Effet de la température et de nanostructuration sur les propriétés thermiques du SiC

La propagation de la chaleur à travers un matériau peut être assurée par un transfert énergétique électronique ou par vibration atomique d'un réseau cristallin. Dans le cas des céramiques, la transmission calorifique par vibration du réseau cristallin est largement prépondérante.

Plusieurs mécanismes sont susceptibles d'interagir et de faire obstacle au sens de propagation des phonons (quantum de vibration dans le réseau cristallin) en provoquant leur diffusion. Les interactions entre phonons anharmoniques notamment, nommées interactions Umklapp, sont en partie responsables de la résistivité thermique d'un matériau [30], [46]. Les vibrations non

harmoniques du réseau SiC augmentant avec la température, la conductivité thermique de cette céramique diminue fortement à hautes températures (Figure I.7).

Les joints de grains, d'organisation structurale différente des grains, contribuent également à la diffusion de phonons et constituent alors des résistances thermiques qualifiées de résistances Kapitza. La diminution de la taille des grains provoque alors une forte réduction de la conductivité thermique (Figure I.7). Les valeurs de  $46,0 \text{ W} \cdot (\text{K} \cdot \text{m})^{-1}$  [47] et  $41,5 \text{ W} \cdot (\text{K} \cdot \text{m})^{-1}$  [20] pour des tailles moyennes respectives de 230 nm et de 180 nm illustrent bien l'effet délétère des joints de grains quand elles sont comparées à la valeur de  $115 \text{ W} \cdot (\text{K} \cdot \text{m})^{-1}$  obtenue pour une taille de 2 à 6  $\mu\text{m}$  (valeur du SiC réalisé par la société Ceradyne [48])

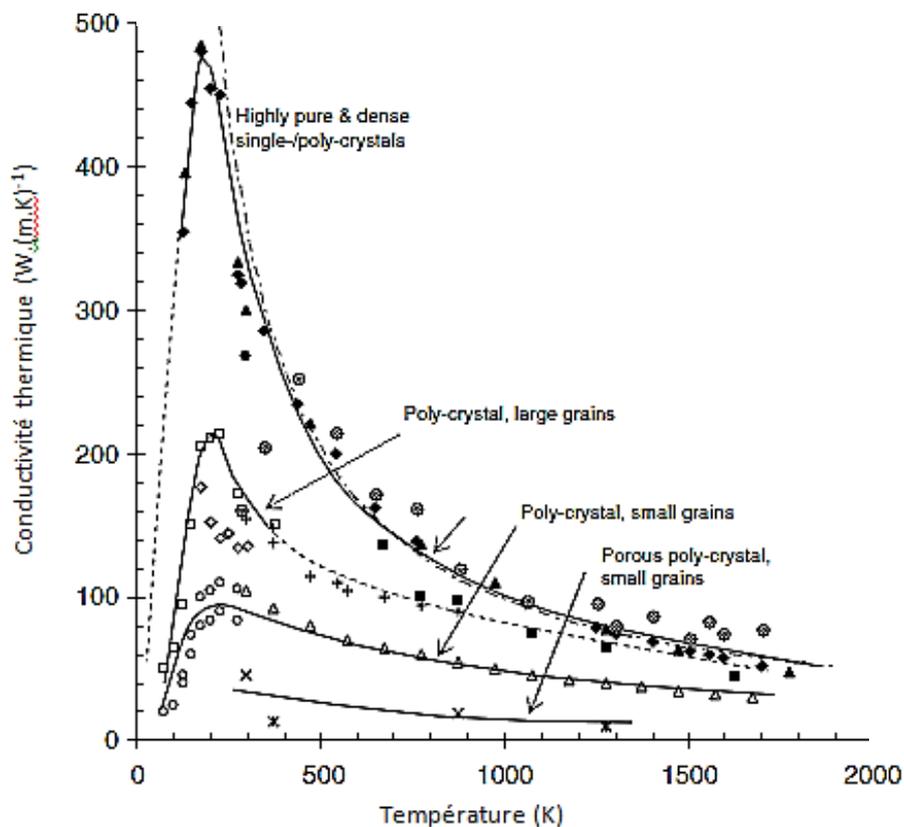


Figure I.7. Évolution de la conductivité thermique du SiC en fonction de la température et de la taille moyenne des grains [13].

#### I-4) Propriétés électriques du carbure de silicium et influence de la microstructure

Les propriétés électriques (largeur de bande interdite de 2,36 eV, important champ de claquage de  $1 \cdot 10^6 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , permittivité relative de 9,7 [12]) du carbure de silicium 3C, qui se comporte comme un semi-conducteur, sont très intéressantes pour des applications dans les secteurs de l'électronique de puissance, de l'optoélectronique ou encore des radiofréquences et font de ce matériau un élément primordial dans ces applications. Cependant ces propriétés ne s'inscrivent pas dans le contexte de

nos travaux de recherches et ne seront plus abordées par la suite. Seul le comportement de conductivité électrique sera développé.

Si la conductivité du SiC en configuration « microélectronique » (monocristaux, couches minces) est, en tant que semi-conducteur, régie par la présence d'impuretés dopantes en substitution dans le réseau cristallin, cette problématique du dopage devient secondaire dans le cas des céramiques où le niveau d'impuretés (nature et teneur) est bien différent. Dans ce dernier cas, la conductivité électrique du SiC est très dépendante du type d'impuretés présentes aux joints de grains [49]. Certains auteurs ont pu ainsi obtenir des résistivités électriques remarquablement basses (de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  [50]) avec des ajouts de TiN à la hauteur de 10% volumique, grâce à la formation de phase de  $\text{Ti}_2\text{CN}$  aux joints de grains. Ces mêmes auteurs [51] ont pu favoriser grandement sa résistivité électrique. Des valeurs de l'ordre de  $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  ont été atteintes avec l'ajout de 3%vol d' $\text{AlN-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Les ajouts de frittage en phase solide ou liquide, ségrégués aux joints de grains, modifient donc également les propriétés de conductivité. Globalement, la résistivité électrique de SiC fritté en phase liquide à l'aide d'un mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  varient entre  $10^9$  et  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  [15]. Les résistivités obtenues avec des ajouts de B et C se situent dans une fourchette de  $10^5$  à  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  [52].

- Effet de la nanostructuration sur la conductivité électrique du SiC

Les propriétés électriques étant significativement imputables à la nature des joints de grains, une augmentation de la densité des joints de grains par une réduction de la taille des grains amplifiera la résistivité du carbure de silicium. En effet, les joints de grains étant des zones riches en défauts, ils agissent comme des pièges à porteurs limitant drastiquement la conductivité. Cependant, le cas inverse peut se produire lorsqu'une phase plus conductrice précipite aux joints de grains : dans ce cas, l'augmentation de la densité de joints de grains améliorera la conductivité globale du matériau (effet composite). A contrario, si c'est une phase isolante qui précipite, la conductivité s'en trouvera dégradée.

### **I-5) Comportement du carbure de silicium aux irradiations**

Le carbure de silicium est un candidat potentiel pour une utilisation dans un environnement nucléaire, notamment en tant que matériau de gainage. Sa transparence aux neutrons ainsi que sa résistance aux amorphisations en température [53], associées à sa bonne conductivité thermique, le rendent en effet capable de supporter les conditions qui pourront être rencontrées dans les réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération.

- Effet de la nanostructuration sur le comportement aux irradiations du SiC

L'augmentation de la densité de joints de grains consécutive à l'affinement de la microstructure est potentiellement intéressante vis-à-vis de la tenue des matériaux sous irradiation. En effet, les joints de grains agissent comme des puits pour les défauts créés par les irradiations, empêchant ces derniers de s'accumuler dans le grain et retardant ainsi l'endommagement de la structure. Une telle amélioration liée à la nanostructuration est cependant délicate à mettre en évidence dans le SiC, car

ce matériau sous sa forme conventionnelle est déjà très résistant structurellement à l'endommagement par l'irradiation. Une étude portant sur des échantillons à taille de grain micrométrique ou nanométrique irradiés par des ions de basse énergie à température ambiante a ainsi montré que les doses à appliquer pour amorphiser complètement la structure étaient les mêmes quelle que soit la taille des grains composant l'échantillon [54]. Une des explications pour cette absence d'amélioration serait la nécessité de réduire la taille des domaines cristallins bien en dessous de 10 nm pour espérer bloquer la formation des boucles de dislocation.

### I-6) Applications du carbure de silicium

En dehors des applications en électronique que nous n'aborderons pas ici, les propriétés réfractaires du SiC, associées à sa légèreté et à sa résistance aux environnements agressifs (résistance aux bases et acides forts, aux oxydants et aux composés chlorés) rendent ce matériau particulièrement attrayant pour les domaines de l'automobile, de l'aéronautique, de l'aérospatial ou encore dans les secteurs de l'énergie (centrale thermique, nucléaire), domaines pour lesquels les matériaux sont soumis à des hautes températures et à des environnements agressifs. A titre d'exemple, le carbure de silicium est utilisé dans des outils de coupe et outils abrasifs, dans des systèmes d'échangeur de chaleur, dans des dispositifs de freinage automobile ou encore comme support pour les filtres à particules des pots d'échappement... Le SiC est également le principal élément dans la constitution du miroir (Figure I.8) du télescope spatial Herschel. Ces miroirs, élaborés par la société française Boostec, ont pour avantage de présenter une très grande résistance mécanique et stabilité thermique ainsi qu'un rapport dimension/masse très intéressant. En comparaison, un miroir primaire de 3,5m de diamètre en Zérodur (verre céramique de très grande stabilité thermique) aurait pesé 1,5 tonne au lieu des 315 kg atteints avec du SiC. Les miroirs et le banc optique du satellite Gaïa, lancé en 2013, ont également été réalisés en carbure de silicium par la société Boostec.



Figure I.8. Photo du miroir du télescope spatial Herschel.

L'utilisation du SiC, et plus généralement celles des céramiques, est cependant limitée par sa faible tenue mécanique (comportement fragile). La volonté d'étendre son emploi à des applications de structure plus contraignantes mécaniquement a motivé de nombreuses recherches pour améliorer son comportement mécanique, notamment au niveau de la ténacité.

Une première solution a été d'établir des composites à matrice SiC renforcée par des fibres en carbone ou en carbure de silicium. Les très grandes améliorations en termes de résistance à la rupture ont permis l'emploi de ces composites dans l'aéronautique ou encore dans l'aérospatial. La société Héraclès, filiale de Safran, propose ainsi plusieurs types de composites (Sepcabinox<sup>®</sup>, Cerasep<sup>®</sup>...) pour ces domaines de l'industrie [55]. Les composites C<sub>f</sub>/SiC ou SiC<sub>f</sub>/SiC sont notamment retrouvés dans les tuyères de propulseur ou encore dans les volets de tuyère du Rafale (Figure I.9 a)). Ils trouvent également leur place dans le futur moteur LEAP<sup>®</sup> développé par Safran et General Electric au niveau des aubes de turbine. (Figure I.9 b)) [56].

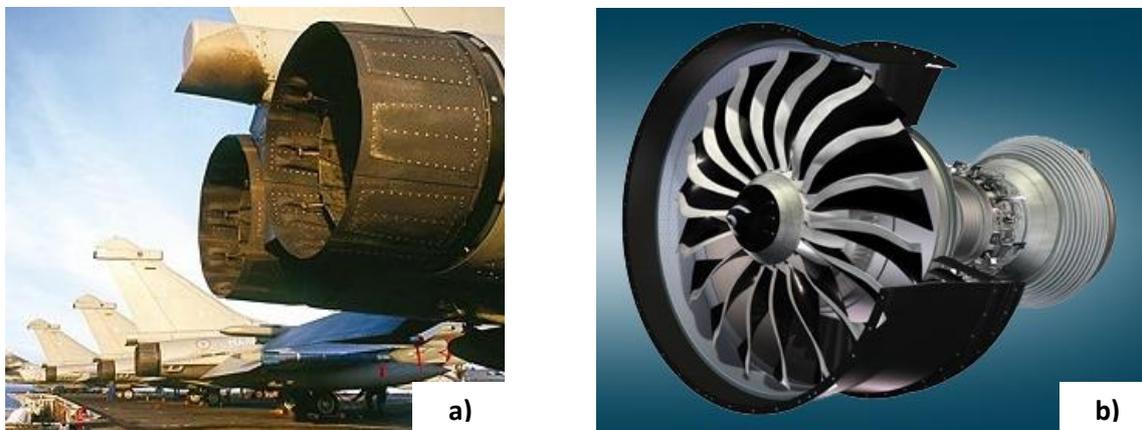


Figure I.9. Photo de tuyères du Rafale (a)) et image représentant le moteur LEAP<sup>®</sup> (b)).

Cette voie de recherche sur les composites sera détaillée dans la Partie II où il sera décrit les travaux sur des composites SiC/Nanotubes de Carbone réalisés sans ajouts de frittage.

L'influence de la microstructure des monolithes SiC sur les propriétés mécaniques a également orienté les recherches sur la maîtrise de la taille des grains et sur la composition des joints de grains. Ainsi, avant de nous concentrer sur la réalisation et l'étude de composites renforcés par des nanotubes de carbone nous nous sommes tout d'abord intéressés dans cette première partie à l'effet de la taille nanométrique des grains sur les différentes propriétés mécaniques, électriques et thermiques d'une matrice de SiC fritté sans ajouts de frittage. Pour parvenir à l'obtention de tels échantillons des moyens spécifiques et des procédés particuliers ont été mis en place. Ceux-ci sont décrits dans le chapitre suivant.

## Chapitre II) Présentation des techniques de synthèse et des moyens de caractérisation des matrices SiC

Dans ce chapitre sera détaillé l'ensemble des moyens de synthèse utilisés pour parvenir à l'échantillon final de carbure de silicium nanostructuré et fritté sans ajouts de frittage. Les différentes techniques de caractérisation employées y seront également décrites. La présentation sera faite suivant l'ordre des différentes étapes rencontrées dans le processus d'élaboration, schématisé dans la Figure II.1).

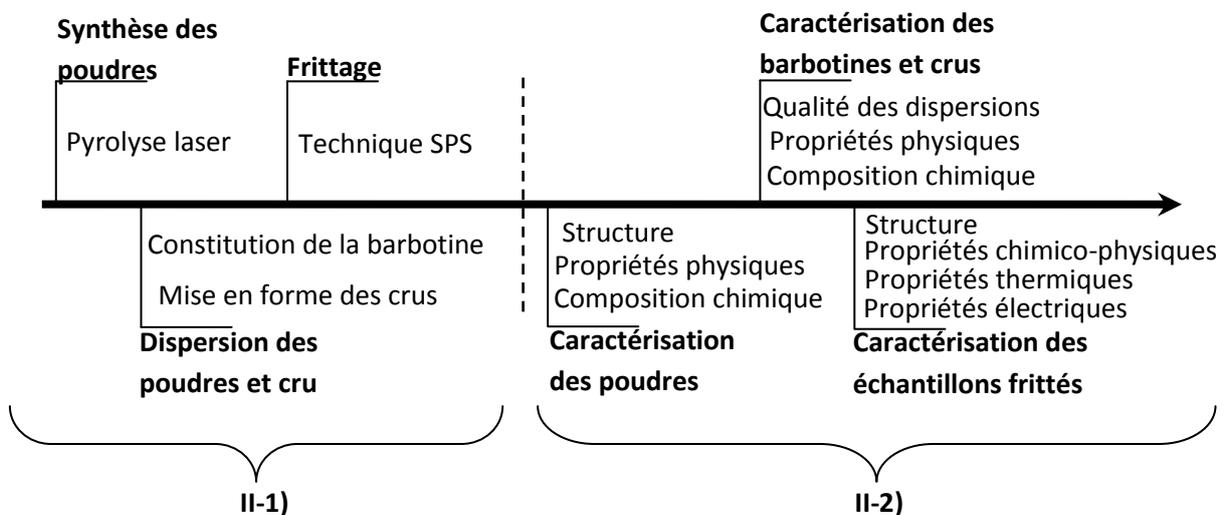


Figure II.1. Schéma des étapes du processus de synthèse et des techniques de synthèses et caractérisations associées.

### II-1) Synthèse et mise en forme de la matrice SiC

#### i. Synthèse des nanopoudres SiC

La synthèse de poudres de carbure de silicium de dimensions nanométriques est nécessaire pour l'obtention d'échantillons possédant une structure finale nanostructurée. Pour ces travaux de thèse, différentes gammes de nanopoudres de SiC ont pu être synthétisées dans notre laboratoire par pyrolyse laser.

Ce procédé de synthèse de poudres repose sur la dissociation assistée par laser de gaz ou de liquides précurseurs dans une atmosphère neutre. Il est ainsi possible, grâce aux nombreux précurseurs pouvant être utilisés, de synthétiser une large gamme de matériaux avec une morphologie, une composition et une cristallinité contrôlées [57].

Le dispositif de pyrolyse laser, dont le schéma descriptif est présenté dans la Figure II.3, est constitué de quatre principaux éléments :

-Le réacteur : il est maintenu sous atmosphère neutre et est traversé par un laser  $\text{CO}_2$  continu de longueur d'onde  $10,6 \mu\text{m}$ . Des liquides ou des gaz précurseurs y sont envoyés durant la synthèse : dans notre cas la formation de carbure de silicium nécessite l'usage de silane (de formule  $\text{SiH}_4$ ) et d'acétylène (de formule chimique  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). L'utilisation de précurseurs gazeux garantit l'obtention de nanopoudres de grande pureté. De plus, l'utilisation du silane, qui présente une bande d'absorption efficace à la longueur d'onde du laser, permet de s'affranchir de l'utilisation d'un gaz sensibilisateur et fournit ainsi des rendements et des taux de production élevés (rendement proche de 100%, production allant jusqu'à  $60 \text{ g.h}^{-1}$  au laboratoire et plusieurs  $\text{kg.h}^{-1}$  avec l'installation pilote du laboratoire LTMEEX (DEN-CEA Saclay).

La synthèse du SiC est initiée par un processus de dissociation assistée par collision. L'énergie des photons du laser  $\text{CO}_2$  transférée aux molécules de silane est en effet insuffisante pour provoquer une photodissociation, et une absorption multiphotonique permettant d'élever le niveau d'énergie des électrons jusqu'au continuum est très peu probable [58].

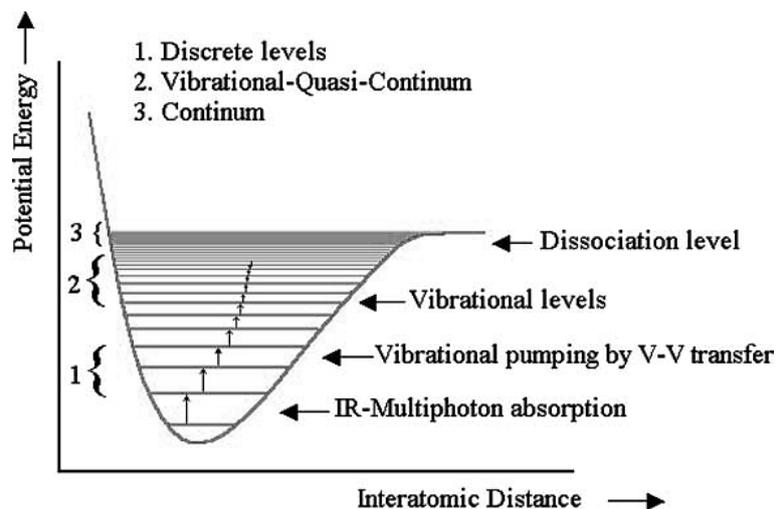


Figure II.2. Diagramme schématisant les niveaux d'excitation du silane [58].

L'énergie transférée aux molécules de silane lors de leur interaction avec le laser excite cependant les hauts niveaux vibrationnels de la molécule et augmente ainsi leur énergie cinétique et la température du milieu réactionnel. Les chocs intermoléculaires causent la dissociation des molécules de silane et d'acétylène. Les produits de dissociation (atomes ou radicaux en fonction du degré de décomposition) réagissent par la suite pendant une phase de nucléation pour finir par former, durant une phase de croissance, d'agrégation et d'agglomération, les particules de carbure de silicium.

- Le système d'injection : il permet d'envoyer les précurseurs dans le réacteur via une buse. Un gaz neutre est également envoyé par le biais d'une cheminée concentrique avec la buse d'injection afin de confiner la réaction et d'éviter toute interaction avec les parois du réacteur. Le gaz neutre de la cheminée fait aussi office de gaz vecteur pour le transport des nanoparticules après leur croissance.

- Les barrières filtrantes : connectées à la sortie du réacteur, elles assurent la rétention des poudres par agglomération à leur surface et permettent l'évacuation des gaz.
- La pompe : reliée aux barrières filtrantes, elle permet d'évacuer les gaz sortant du réacteur. Une vanne de régulation asservie à une jauge de pression assure le maintien d'une pression stable dans le réacteur au fur et à mesure de l'évolution de la perte de charge des barrières filtrantes.

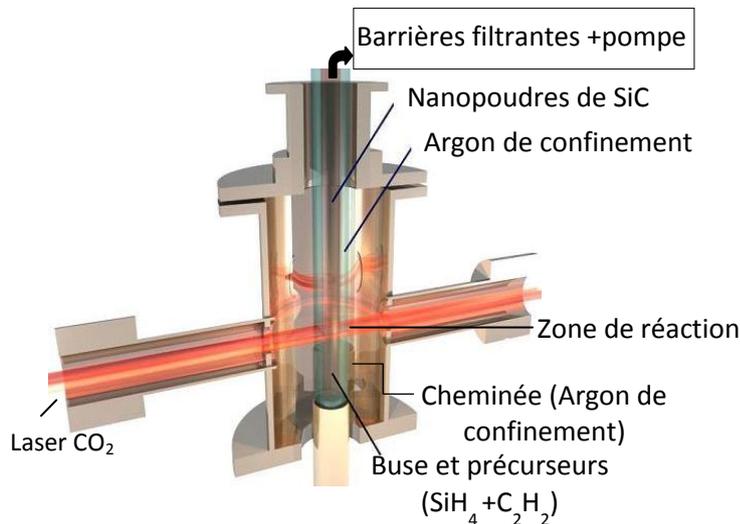


Figure II.3. Schéma descriptif de la pyrolyse laser.

Le réglage de paramètres tels que la pression interne du réacteur, la puissance et la focalisation du laser, les débits des précurseurs et du gaz de dilution permettent de contrôler finement la structure et la taille des poudres générées. Plus particulièrement, la puissance du laser influence la cristallinité des poudres. Le contrôle du temps de résidence (débits, diamètre de buse) ainsi que de la pression des réactifs permet de maîtriser la taille finale des particules produites. De plus, le rapport entre les différents constituants du mélange de précurseurs permet de contrôler la stœchiométrie des poudres obtenues.

La pyrolyse laser offre donc une grande flexibilité sur le choix des caractéristiques des poudres, tout en permettant un contrôle fin de ces caractéristiques. Ces avantages, associés au fort taux de production de nanopoudres de SiC ( $38 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  pour les conditions utilisées dans ce travail) et à la haute pureté obtenue ont été des points déterminants pour la sélection de cette technique de synthèse.

L'ensemble des synthèses de poudre de carbure de silicium a été réalisé avec un laser non focalisé d'une puissance de 550 W et une pression maintenue à 740 Torr dans le réacteur. Trois poudres de compositions chimiques différentes ont été synthétisées au cours de ces travaux de thèse. Les débits de silane et d'acétylène, modifiés en fonction de la composition désirée, sont ainsi précisés ultérieurement (Chapitre III).

ii. Dispersion de la poudre, préparation des barbotines et mise en forme des crus

L'étude préliminaire présentée dans le Chapitre III) montre le rôle primordial de l'état d'agglomération des nanopoudres de SiC sur la qualité de l'échantillon fritté. La configuration en forme de chainettes des agglomérats de ces nanopoudres en sortie de réacteur, qui est caractéristique des synthèses en phase gazeuse, entrave l'empilement optimal des particules lors de leur mise en compression (formation de clés de voûte) et empêche ainsi l'obtention d'une densité maximale lors du frittage. En effet, compte tenu de la petite taille des grains, les pores présents dans le cru atteignent facilement la taille critique interdisant l'élimination de la porosité fermée lors du frittage.

Une étape intermédiaire de dispersion par voie liquide permettant de constituer une barbotine ainsi qu'une étape de mise en forme ont donc été nécessaires avant le frittage de nos échantillons de SiC.

- Dispersion de la poudre

L'état de dispersion de particules en milieu liquide dépend de trois principaux facteurs : la masse des particules, la nature de leur surface et du milieu dispersant.

Pour des particules nanométriques, l'effet de la gravité est négligeable et les mécanismes de stabilisation sont essentiellement régis par le rapport d'influence entre les interactions inter-particulaires et leur énergie d'agitation thermique (mouvement Brownien). Plus précisément, des interactions entre particules amenant à des réductions d'énergie supérieures à l'énergie d'agitation thermique causent irrémédiablement une agrégation et une sédimentation de la dispersion. Ces interactions seront d'autant plus importantes que le nombre de particules dans le milieu dispersant est élevé ou encore que le diamètre des particules est petit [59] : dans les deux cas la surface totale des particules, et donc la possibilité d'interagir, augmente. Les interactions entre particules doivent donc être nécessairement limitées afin d'assurer un bon état de dispersion.

Pour des particules minérales dispersées dans l'eau, la passivation des surfaces par modification du pH permet d'empêcher les réactions chimiques. Par exemple, en ce qui concerne le carbure de silicium, les groupements de silanols ionisés présents à la surface [60]–[62] sont susceptibles de créer des liaisons Si-O-Si. Passiver ces silanols à la surface du SiC correspond à fixer le pH à une valeur de 2,5. Cette valeur particulière correspond à un état de charge de surface nulle pour lequel la réactivité du SiC sera minimale (point isostatique). Cette méthode ne permet cependant pas de limiter les interactions de Van der Waals qui causent la floculation et la sédimentation de la suspension.

Un état de surface ionisé, accessible par une modification du pH, est alors généralement privilégié : la présence de contre-ions entourant les particules retiennent les molécules du solvant et assurent alors la présence d'une couche de protection qui empêche le contact direct entre particules.

Une deuxième méthode consiste à introduire un élément, appelé communément dispersant ou surfactant, qui limite également le contact entre particules. Ces dispersants macromoléculaires permettent d'obtenir une répulsion qualifiée d'électrostatique ou de stérique (voire électrostérique) selon qu'ils présentent respectivement des charges en bout de chaînes ou un encombrement des dites chaînes pour empêcher un contact entre les particules. En réalité, leur mode d'action est similaire : c'est à nouveau la rétention des molécules du solvant, c'est-à-dire la pression osmotique des macromolécules solvatées, qui assurent la protection de la surface des particules [63].

Dans ces travaux c'est une désagglomération en phase aqueuse à l'aide d'un dispersant qui a été choisie pour disperser les poudres de SiC synthétisées. Les grandes surfaces spécifiques développées par les nanoparticules favorisent les interactions de surface (interactions de Van der Waals et électrostatiques) et entraînent rapidement un état de viscosité important des barbotines avec l'augmentation du taux de chargement en poudre. L'ajout de surfactant permet ainsi de diminuer en partie cette viscosité au fur et à mesure de la désagglomération afin d'assurer un taux de chargement décent et une coulabilité nécessaire au procédé de mise en forme des crus.

La mise en suspension a fait l'objet d'une étude présentée dans le Chapitre IV) dans lequel seront présentées les caractéristiques des moyens de dispersions employés.

- Mise en forme du cru et analyses

Les barbotines ont été par la suite coulées sous forme de pastilles de 2g et de 20 mm de diamètre dans des moules cylindriques en polymère supportés par une plaque d'alumine poreuse assurant l'évacuation du solvant par capillarité. Les crus après séchage ont été mis à l'étuve (température fixée 90°C) afin d'évacuer l'eau résiduelle et le dispersant, dont le point de fusion est à environ 100°C. Une première compaction par pressage uniaxial à 190 MPa dans des pastilleuses de diamètre interne 20 mm a donné plus de cohésion au cru, avant qu'un pressage isostatique à froid à 300 MPa ne permette d'augmenter la densité des crus.

### iii. Frittage des échantillons SiC

- Le frittage

Le frittage constitue l'étape finale de la conception d'une céramique (hors usinage), après la synthèse des poudres et la mise en forme du cru. Cette étape correspond à la consolidation du cru par un processus thermique grâce à la création de ponts de matière entre particules (Figure II.4 a)).

L'origine des ponts entre particules provient d'une réorganisation de la matière qui est régie thermodynamiquement par la réduction de l'énergie globale du système. La variation de l'énergie

libre du système est en effet conditionnée par la variation des interfaces de type Solide/Solide et de type Gaz/Solide, comme exprimé dans l'équation suivante :

$$\Delta G = \gamma_{GS}\Delta A_{GS} + \gamma_{SS}\Delta A_{SS} \quad (9)$$

Avec  $\Delta G$  la variation de l'énergie du système,  $\Delta A_{SS}$  la variation de l'aire associée aux interfaces Solide/Solide et  $\Delta A_{GS}$  celle associée aux interfaces Gaz/Solide.  $\gamma_{SS}$  et  $\gamma_{GS}$  sont respectivement les énergies superficielles des interfaces Solide/Solide et Gaz/Solide.

Les énergies superficielles des interfaces Gaz/Solide sont généralement plus importantes que celles des interfaces Solide/Solide [64] : la réduction d'énergie globale du système se produit donc par la création d'interfaces Solide/Solide via la création de ponts de matière.

- Le frittage en phase solide

Dans le cas d'un frittage en phase solide, l'ensemble du système reste en phase solide durant le processus thermique. La réduction des interfaces Gaz/Solide se réalise par des mécanismes de diffusion de matière dont deux catégories sont distinguées : le mécanisme de diffusion en volume et le mécanisme de diffusion en surface.

Ces deux types de diffusion se distinguent par l'origine de la matière diffusante :

Dans le cas de la diffusion volumique (Figure II.4 b)), la matière diffusante provient du joint de grain, et peut diffuser vers le pont par l'intérieur du grain (chemin 1) ou par le joint de grain (chemin 2). Ce type de diffusion implique la nécessité d'un rapprochement entre particules et assure à la fois la consolidation et la densification du cru.

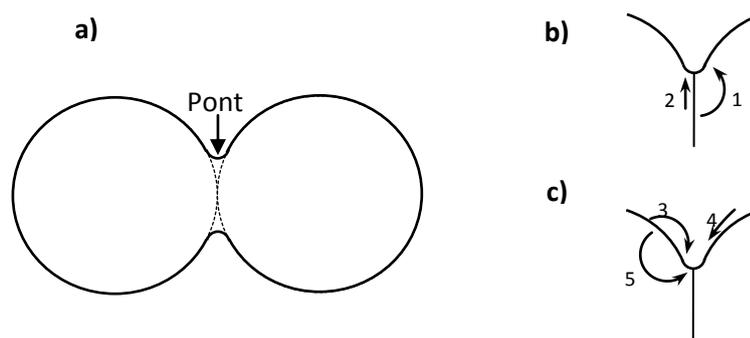


Figure II.4. Schémas représentant a) la formation d'un pont entre deux particules pendant le frittage, ainsi que les mécanismes de transport de matière b) par diffusion volumique et c) par diffusion superficielle.

L'évolution du frittage est dans ce cas communément décrite selon trois étapes, représentées en fonction de la densité relative du matériau fritté (Figure II.5) : la création de ponts entre particules,

l'élimination de pores ouverts puis l'élimination des pores fermés par évacuation des gaz piégés. Cette dernière étape est lente, car les gaz doivent diffuser à travers le volume, et est généralement accompagnée d'une forte croissance granulaire.

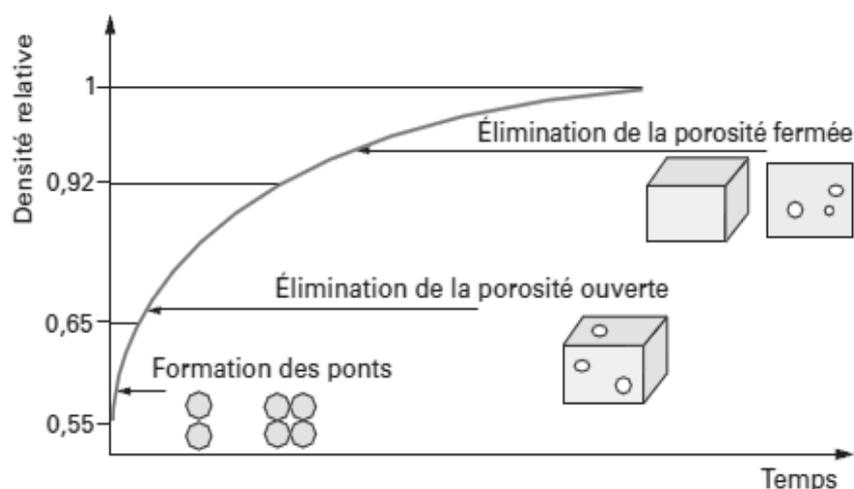


Figure II.5. Évolution de la densité relative au cours des étapes de densification en phase solide [64].

Le terme de diffusion superficielle est employé pour désigner une provenance de la surface de la matière diffusante. Trois chemins sont susceptibles d'être empruntés (Figure II.4 c)) : une diffusion en phase gazeuse (chemin 3), une diffusion par la surface des particules (chemin 4) et une diffusion par le volume des particules (chemin 5). Dans ce cas, le développement du joint de grain n'implique aucune modification de la distance entre particules et seule une consolidation aura lieu.

Ces mécanismes (par diffusion volumique ou superficielle) interviennent fréquemment ensemble durant le frittage. Certains peuvent cependant être favorisés par la présence d'additifs de frittage ou par le choix de paramètres opératoires particuliers (température de frittage, taille des grains).

#### - Le frittage du carbure de silicium

Le caractère fortement covalent des liaisons établies entre le carbone et le silicium, de l'ordre de 88% par rapport au caractère ionique, rend le frittage du SiC particulièrement difficile [65]. Les énergies d'interfaces des joints de grains pour des matériaux covalents sont en effet importantes et le gain énergétique obtenue par la création d'une interface Solide/Solide est alors trop faible pour impliquer une diffusion efficace de la matière.

Cette diffusion est rendue d'autant plus difficile que les coefficients de diffusion en volume du carbone et du silicium dans une matrice de SiC sont faibles, avec respectivement des valeurs de l'ordre de  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $2000^\circ\text{C}$  [66], [67]. L'obtention de carbure de silicium dense par frittage conventionnel seul est ainsi improbable.

- Les ajouts de frittage

La fabrication de carbure de silicium dense nécessite alors l'emploi d'ajouts de frittage qui permettent de modifier le comportement au frittage de ce matériau. Parmi ceux-ci, la combinaison du bore et du carbone a sans doute été la plus étudiée pour réaliser la densification du SiC en phase solide. Prochazka [10] a été le premier à démontrer dans ses travaux la possibilité de densifier du  $\beta$ -SiC grâce à l'introduction de carbone et de bore jusqu'à 2%.

Plusieurs mécanismes ont été proposés au travers de nombreuses études pour expliquer le rôle du bore et du carbone. Si les hypothèses concernant le rôle du carbone sont communément acceptées, celles concernant le rôle du bore prêtent encore à discussion.

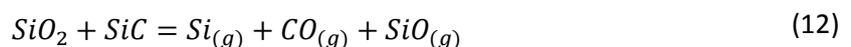
Le mécanisme le plus répandu suppose l'existence d'un domaine de solubilité du bore dans le SiC. Par sa substitution supposée avec le silicium et le carbone, le bore provoque la création de défauts dans le SiC selon les mécanismes suivant [68]:



La génération de ces défauts, et en particulier de lacunes, permet d'augmenter la mobilité du carbone et du silicium et ainsi de favoriser les mécanismes de diffusion en volume.

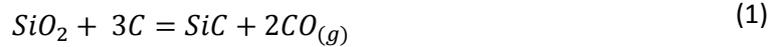
Un autre mécanisme souvent invoqué suppose que le bore permet de diminuer l'énergie aux joints de grains et ainsi d'accroître le gain énergétique lors de la transition d'interfaces Gaz/Solide aux interfaces Solide/Solide. Cette hypothèse est appuyée par des études récentes qui montrent la présence de carbure de bore aux joints de grains, impliquant une ségrégation de ce composé et non la solubilité dans le SiC [69]. Le bore, en se substituant au silicium au niveau des joints de grains, favoriserait également une densification par diffusion au joint de grain [70].

La nécessité d'introduire du carbone a été expliquée par son implication dans l'élimination des oxydes naturellement présents à la surface des poudres de SiC. Il a été montré en effet au travers plusieurs travaux [71]–[73] que l'absence de carbone provoque un développement conséquent de la porosité et de la taille des grains lors du frittage. La présence de carbone permet vraisemblablement de limiter la réaction suivante :



La formation d'espèces gazeuses, en particulier le monoxyde de silicium, favorisent le mécanisme de frittage par diffusion du silicium en phase gazeuse qui est associé à un mécanisme non densifiant. Le

carbone, en réagissant préférentiellement avec SiO<sub>2</sub>, permet ainsi de prévenir la production des composés volatils Si(g) et SiO(g) selon la réaction :



D'autres composés comme le B<sub>4</sub>C et des ajouts à base d'aluminium (AlN, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>...) [74]–[76] se sont également montrés efficaces pour densifier de SiC en phase solide. Ce type de frittage reste cependant peu commode à cause des hautes températures à atteindre pour assurer la densification du SiC (typiquement supérieures à 2000°C). De plus la transition polymorphique du β SiC vers le α SiC se produit à ces températures et induit des inhomogénéités de microstructure.

Enfin, l'utilisation d'ajouts à base de bore peut se révéler problématique pour les applications dans le domaine du nucléaire où la présence d'éléments absorbants les neutrons est à éviter.

- Le frittage du SiC en phase liquide

De nombreux travaux se sont intéressés à d'autres ajouts permettant de diminuer significativement la température de frittage en induisant des mécanismes de densification en phase liquide. Dans ce cas le frittage est réalisé grâce à l'action d'un composé à bas point de fusion ou pouvant réagir avec le composé à fritter et former un eutectique.

La mouillabilité du liquide vis à vis des particules est un critère important. Une bonne mouillabilité permet une répartition uniforme du liquide dans le matériau à fritter et rend possible un réarrangement de ses particules [77]. Cette réorganisation par capillarité constitue un premier point d'intérêt puisqu'elle permet d'augmenter la compacité du matériau. La présence de liquide entre particules favorise également, à plus hautes températures, un mécanisme de transport de matière densifiant par dissolution-reprécipitation : la phase solide se dissout partiellement dans la phase liquide puis précipite préférentiellement aux interfaces Solide/Liquide/Gaz. La Figure II.6 résume schématiquement les différentes étapes observées pendant un frittage en phase liquide.

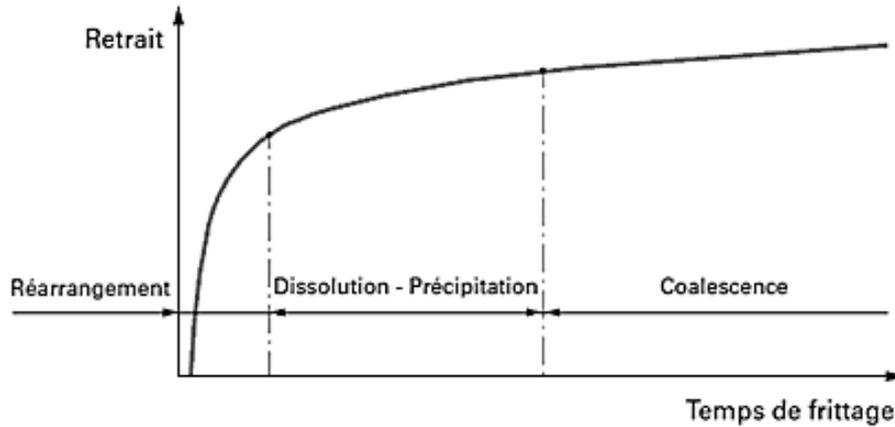


Figure II.6. Evolution du retrait au cours des étapes de densification en phase liquide [77].

Les ajouts fréquemment trouvés dans les travaux de frittage sur le SiC sont composés d'alumine et d'oxydes de terre rare, comme les systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  ou encore  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ . L'alumine et l'oxyde d'yttrium forment un liquide eutectique dès  $1760^\circ\text{C}$  et permettent donc d'atteindre d'excellentes densités à des températures inférieures à  $2000^\circ\text{C}$ . Les travaux sur ce système font état d'améliorations remarquables sur la ténacité du SiC grâce à un allongement des grains de SiC lors de la transformation de phase du SiC. En effet, la présence d'éléments tiers aux joints de grains de résistance mécanique moindre favorise une propagation inter-granulaire qui, associés à la présence de grains allongés, provoque des déviations de fissures conséquentes [34], [78]. Des valeurs de ténacité atteignant  $8$  à  $9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  sont ainsi rapportées pour du SiC fritté avec des ajouts  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  [33], [37].

La présence de phases à bas point de fusion constituent cependant le principal inconvénient pour l'utilisation du SiC fritté en phase liquide dans des domaines d'applications à hautes températures. En outre, pour le nucléaire, les phases oxydes formées sont pénalisantes car elles gonflent généralement sous irradiation ce qui aboutit à la dégradation du matériau dans le temps.

- Le frittage de nanopoudres de carbure de silicium

L'emploi de poudres nanométriques de carbure de silicium peut permettre de s'affranchir de l'utilisation d'ajouts de frittage et de leurs contraintes associées. La taille des particules joue en effet un rôle prépondérant sur les mécanismes de diffusion de matière entre deux particules. Cette influence est traduite par la loi de croissance des ponts pour un mécanisme de diffusion  $i$  [64] :

$$\frac{x^n}{r} = k_i \frac{D_i}{r^m} t \quad (13)$$

Avec respectivement  $x$  et  $r$  les rayons du pont et des particules (supposées sphériques),  $D_i$  le coefficient de diffusion de l'espèce atomique selon un mécanisme  $i$  (diffusion en surface, en

volume...),  $k_i$  une constante cinétique. Les exposants  $m$  et  $n$  sont caractéristiques du mécanisme d'élaboration du pont (Cf. Tableau II.1)

Tableau II.1. Valeurs des exposants  $m$  et  $n$  de la loi de croissance des grains [64].

Source de Matière	Mécanisme	$m$	$n$
Surface des grains	Diffusion gazeuse	3	5
	Diffusion superficielle	4	7
	Diffusion volumique	3	5
Joint de grain	Diffusion aux joints de grains	3	4
	Diffusion volumique	4	6

Selon cette loi, plus la taille des grains est petite plus la croissance des ponts sera importante, pour un temps de frittage donné.

Une autre expression, rapportée par German [79], exprime la relation entre les températures  $T_1$  et  $T_2$  nécessaires pour que deux poudres de rayon  $r_1$  et  $r_2$  ( $r_1 > r_2$ ) aient le même état d'avancement au frittage :

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{km}{Q} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (14)$$

Avec  $Q$  l'énergie d'activation liée à la densification et  $k$  la constante de Boltzmann.

Ainsi la température  $T_2$  nécessaire au frittage de la poudre 2 est plus basse que celle atteinte pour la poudre 1.

L'utilisation d'une nanopoudre permet ainsi d'exacerber les mécanismes de diffusion de matière et de diminuer alors les températures de frittage. L'utilisation des nanopoudres de carbure de silicium peut permettre d'améliorer les processus de diffusion et ainsi atteindre des états de densité élevés pour des températures inférieures à 2000°C.

Notons enfin que les poudres de petites tailles possèdent une surface spécifique plus importante qui privilégie les mécanismes de diffusions superficielles et de diffusion aux joints de grains.

- Le procédé de frittage Spark Plasma Sintering (SPS)

Le choix du procédé de frittage employé pour fritter du carbure de silicium est également primordial pour l'obtention d'échantillons denses. Le frittage naturel, réalisé par chauffage résistif ou inductif et

sans application de contraintes mécaniques, n'est généralement pas recommandé pour des céramiques comme le SiC dont les cinétiques de diffusion de matière sont très faibles. Avec ce procédé, le recours aux ajouts de frittage est incontournable.

L'utilisation de techniques de frittage permettant d'accélérer ces cinétiques et de limiter la croissance granulaire comme le pressage à chaud (Hot Pressing, HP) ou la compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) rend la densification de telles céramiques possible. Ces techniques exercent toutes deux une mise sous pression de l'échantillon par l'application d'une contrainte mécanique (uniaxiale pour le HP et isotrope pour la HIP).

Ces procédés, associés à l'emploi d'ajouts de frittage, ont montré à travers différents travaux leur efficacité et ont permis d'atteindre des densités relatives proches de 100%. Les vitesses de montée en température et les temps de palier requis sont cependant longs (une dizaine d'heures) et la limitation d'une croissance excessive des grains requiert l'emploi de très hautes pressions [20], [70], [80].

Le procédé de frittage SPS (Figure II.7) semble plus adapté à la réalisation d'une matrice de carbure de silicium nanostructurée et dense. Cette technique, similaire au pressage à chaud, s'en distingue par la façon de chauffer l'échantillon. Celui-ci est porté à température par l'application d'un courant électrique (continu, pulsé ou alternatif) à travers une matrice conductrice (en général une matrice en carbone) et potentiellement à travers l'échantillon s'il est conducteur électrique ou s'il le devient avec l'augmentation de température.

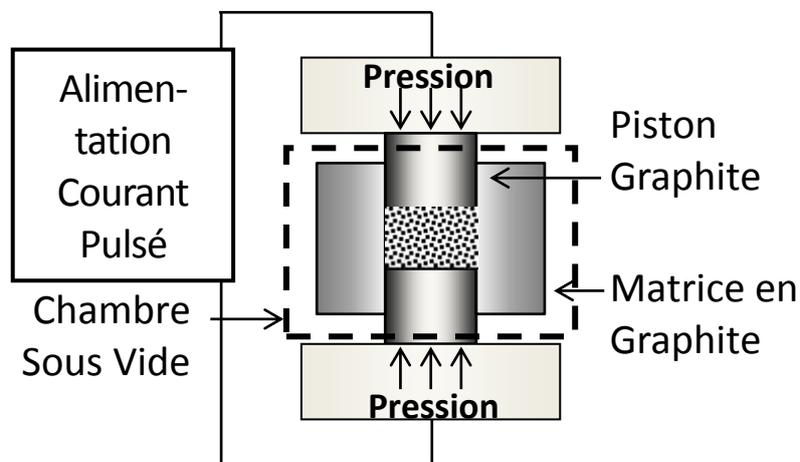
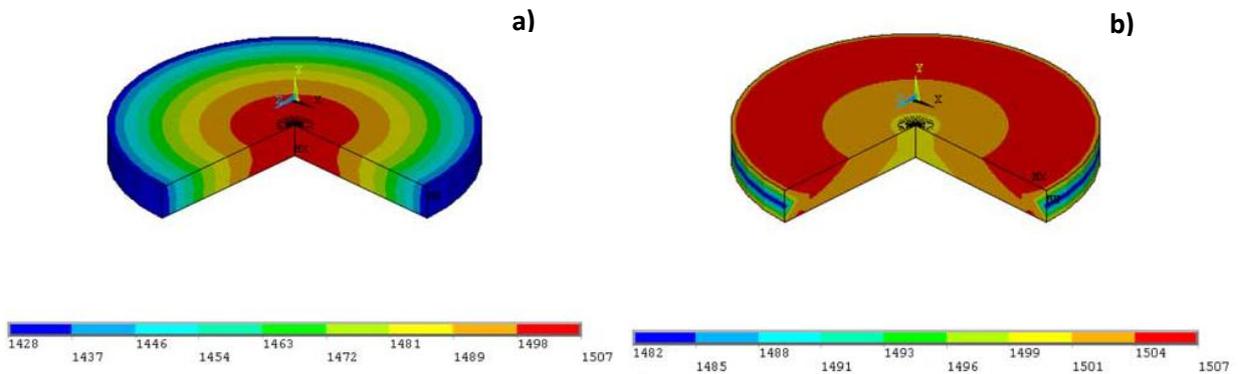


Figure II.7. Schéma représentatif d'un dispositif SPS.

Ce chauffage par effet joule permet d'atteindre des vitesses de montée en température supérieures à celles rencontrées pour les procédés HP et HIP (jusqu'à 1000°C/min) : le temps d'exposition d'un échantillon aux hautes températures est alors diminué et la croissance des grains est a priori limitée [81]. Notons que ce type de chauffage particulier induit des gradients de température au sein de l'échantillon qui dépendent de la capacité de l'échantillon à conduire le courant. Les travaux expérimentaux et de simulations numériques de Vanmeensel et al. [82] montrent en effet que le centre d'un échantillon conducteur électrique sera soumis à une plus forte température que ses

bords, au contraire d'un échantillon isolant qui verra sa périphérie exposée à une plus forte température que son centre (Figure II.8).



Les travaux récents portés sur le frittage par SPS de carbure de silicium sans ajout de frittage exposent des résultats encourageants sur la limitation du grossissement des grains. Ohyanagi et al. [83] sont parvenus à obtenir des échantillons de SiC denses à 98%TD avec des tailles de grains nanométriques. Des tailles de grains submicroniques ont également été obtenues dans les travaux de Réau et al. et de Hayun et al. [17], [28]. Les travaux menés par Lara et al. [84] et de Lorette et al. [85] montrent cependant les difficultés rencontrées pour concilier l'obtention d'une haute densité avec une structure nanométrique.

Les hautes vitesses de montées en températures atteintes par le procédé SPS permettent également de favoriser les processus de diffusion en volume, qui sont densifiant. Comme exprimé par le diagramme d'Arrhenius (Figure II.9), à basses températures l'énergie d'activation associée à la diffusion superficielle est en effet plus faible que celle de la diffusion volumique, et les mécanismes non densifiant sont alors prépondérants. Il est donc préférable d'accéder rapidement aux températures correspondant au domaine de diffusion volumique.

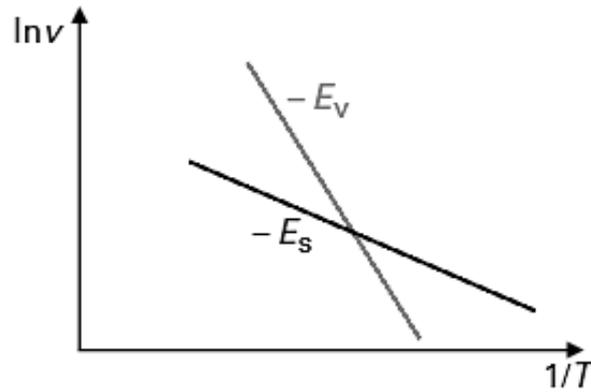


Figure II.9. Diagramme d'Arrhenius exprimant la variation des énergies d'activation de la diffusion superficielle ( $E_s$ ) et de la diffusion volumique ( $E_v$ ) en fonction de la température [64].

Plusieurs travaux rendent compte d'améliorations notables en termes de densité obtenues par rapport aux techniques de frittage HP ou HIP, et cela pour des vitesses de densification plus élevées et des températures de frittage plus basses [17], [86]. Ces différences sont expliquées par l'apparition de nouveaux mécanismes spécifiques à la technologie SPS, notamment avec l'utilisation d'un courant électrique. Parmi ceux-ci, la création d'un plasma entre particules causé par l'accumulation de hautes densités de charges électriques a été envisagée, mais cette théorie suscite encore débat [86]–[89]. Si l'existence d'un plasma est incertaine, la présence de fortes densités de courant est plus probable. Les hautes températures générées par ces fortes densités de courant ont pour conséquence de fondre localement la surface de particules et ainsi de faciliter la création de ponts de matière. L'utilisation de poudres de dimensions nanométriques est susceptible de favoriser l'apparition d'une telle contribution électrique sur la densification, comme Chaim et al. ont pu l'observer dans leurs travaux sur des nanoparticules YAG [90], [91]. Guillard et al. [92] observent également dans leurs travaux sur des nanopoudres de SiC des surfaces de grains « adoucies » après frittage SPS qu'ils expliquent par le passage de hautes densités de courant dans l'échantillon. Enfin, les récents travaux de Miranzo et al. [15] avancent la même hypothèse pour expliquer l'apparition de graphène dans une matrice de SiC fritté par SPS : le passage de courant dans des poudres nanométriques et submicroniques augmente sensiblement et localement la température, provoquant alors la décomposition du SiC (ainsi que de la silice et des oxycarbures de silicium présents dans leurs poudres) et la réorganisation du carbone sous forme de feuillets.

Chaim et al. [81] mettent également en évidence des mécanismes de densification à plus basses températures sensiblement différents des mécanismes classiques de formation et de croissance de ponts. La mise sous haute pressions des poudres ainsi que la modification de l'état de surface provoquée par les fortes densités de courant induisent des phénomènes de rotation et de glissement entre particules qui peuvent expliquer les vitesses de densification plus rapides observées lors de frittage par SPS.

La technique de frittage SPS semble donc la plus appropriée pour répondre à nos objectifs : l'application d'une haute pression associée à une grande vitesse de montée en température par effet joule favorise selon toute vraisemblance la densification du carbure de silicium et permet de maintenir une taille de grains nanométrique.

Les crus ont donc été frittés par technique SPS au laboratoire Mateis (INSA Lyon) à l'aide d'un équipement SPS HP D 25/1 (FCT System GmbH, Allemagne). Des matrices en graphite de 20 mm de diamètre interne avec des parois de 10 mm d'épaisseur ont été utilisées. Un feutre de carbone a systématiquement été disposé autour de cette matrice afin de limiter le rayonnement émis à hautes températures et d'éviter ainsi la dégradation de l'enceinte SPS. Des disques de papier graphite (Papyex®) ont été insérés entre l'échantillon et les pistons en graphite afin d'éviter leur détérioration et d'éventuelles contaminations. Dans le même but une feuille de Papyex® a été disposée entre l'échantillon et les parois internes de la matrice.

L'ensemble des frittages a été effectué sous vide (~1 Pa). La montée en température a été assurée par des séquences de pulses comprenant une période de 10 ms de courant pulsé suivi de 5 ms sans courant. Ce type de séquence permet d'assurer une bonne diffusion thermique au sein de l'échantillon à fritter. La température a été mesurée au moyen d'un pyromètre optique focalisé sur un orifice profond de 7 mm situé à mi-hauteur de la matrice.

Le cycle de frittage faisant l'objet d'une étude présentée dans le Chapitre V), les autres paramètres de frittage, comme par exemple la température de palier ou la pression imposée, ne seront donc pas présentés ici.

## **II-2) Caractérisations des poudres nanométriques, des crus et des échantillons frittés de carbure de silicium**

Les différentes gammes de nanopoudres de SiC synthétisées par pyrolyse laser ont fait l'objet d'analyses structurales et morphologiques afin de contrôler la cristallinité, la taille moyenne des particules ainsi que la distribution en taille. Différentes analyses chimiques ont également été pratiquées afin de qualifier et de quantifier la pureté chimique des poudres. Certaines de ces caractérisations ont également été utilisées sur les crus et les pastilles frittées afin d'étudier l'impact des différentes étapes du procédé de mise en forme sur les particules. Des mesures de conductivité électrique ont aussi été pratiquées sur les échantillons avant et après frittage. Enfin, des mesures de conductivité thermique ont été effectuées sur les échantillons frittés.

Le principe de fonctionnement général des différentes techniques de caractérisation employées et leur protocole d'utilisation sont décrits par la suite.

i. Les analyses de structure

- La méthode BET (Brunauer, Emmett, Tellet)

L'estimation de la surface spécifique des nanopoudres de SiC a été réalisée par la Méthode BET.

Cette méthode repose sur l'adsorption à basse température d'une monocouche de gaz neutre (azote) à la surface de l'échantillon préalablement pesé et dégazé. La connaissance de la surface occupée par une molécule de gaz, associée à la mesure du volume de gaz désorbé lors de la remontée en température, permet de calculer la surface spécifique développée par l'échantillon.

Les mesures BET (avec 3% d'incertitude relative) ont été réalisées sur un appareil Micromeritics de modèle FLOWSORB 2300. Des mesures réalisées sur des échantillons étalons avant et après chaque analyse ont permis de valider les valeurs obtenues.

Les échantillons ont été préalablement dégazés à 150°C pendant une heure afin de désorber les molécules d'eau présentes en surface.

En supposant des particules sphériques, un diamètre moyen ( $d$ ) peut être estimé à partir de l'expression suivante :

$$d = \frac{6000}{\rho SSA} \quad (15)$$

Avec  $\rho$  la densité et SSA la surface spécifique développée par la poudre.

- Microscope électronique à transmission (MET) et MET Haute Résolution (HR-MET)

La microscopie électronique à transmission se base sur l'interaction entre un échantillon et le faisceau d'électrons qui le traverse. Les observations en champs clair, qui concernent le faisceau d'électrons directement transmis (Figure II.10), dépendent essentiellement de la nature et de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, les éléments lourds disposent de nuages électroniques plus riches et devient donc plus efficacement les électrons incidents de leur trajectoire initiale. Les zones les plus denses et les plus épaisses arrêtent ou dévient également une plus grande quantité d'électrons et apparaissent plus sombres que les zones moins denses.

Pour nos poudres, cette technique de caractérisation a permis notamment de déterminer la distribution de taille des grains par comptage. Elle permet également d'étudier la morphologie des grains et des agglomérats.

Les observations ont été réalisées au moyen d'un microscope Philips CM12 et traitées par le logiciel Digitalmicrograph (GATAN). Toutes les observations MET ont été effectuées sous une tension de travail fixée à 80 KV. L'utilisation de ce microscope a été rendu possible grâce à la plateforme TEM-Team (DSV, CEA Saclay).

La préparation des échantillons a consisté à déposer les nanopoudres de SiC préalablement dispersées sur des grilles de cuivre recouvertes d'une peau de carbone trouée (Agar Scientific). Pour cela des suspensions très diluées ( $0,1$  à  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) ont été dispersées dans de l'eau à l'aide d'une microsonde à ultrason (Bioblock Scientific) pendant 5 minutes. Le dépôt des poudres dispersées a été effectué par une simple immersion de la grille de cuivre dans la suspension.

Des observations par MET Haute Résolution, effectuées au laboratoire l'Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) avec un appareil JEM 2100F 200 KV (JEOL) ont permis d'examiner la structure des grains et l'état des joints de grains des échantillons frittés.

La préparation des lames minces pour les observations a été réalisée à l'aide d'un instrument FIB à l'Institut d'Électronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, CNRS) [93].

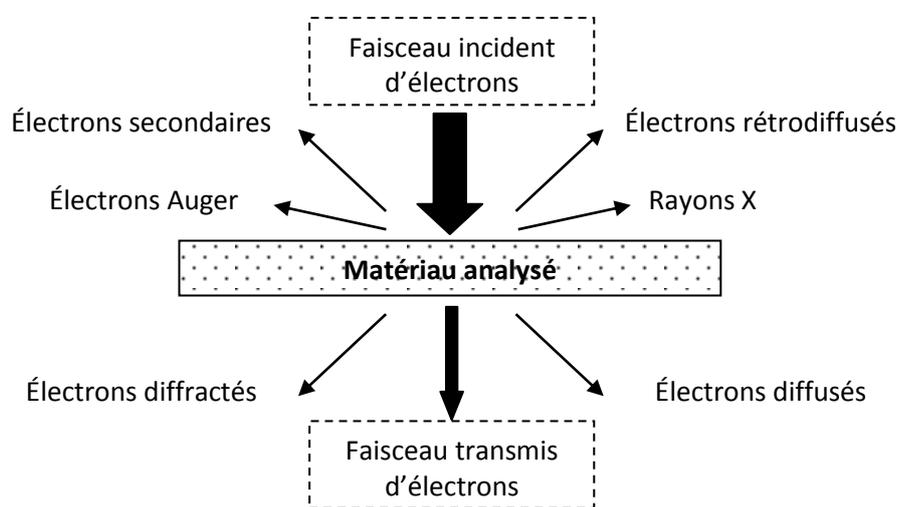


Figure II.10. Interactions électrons-matière. L'interaction entre le nuage électronique des atomes du matériau et le faisceau incident provoque l'émission de plusieurs types de rayonnement.

- Microscope électronique à balayage (MEB)

Les analyses par MEB reposent également sur l'interaction électron-matière. L'information analysée provient pour cette technique des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés issus des interactions électron-matière (Figure II.10). La quantité et l'énergie des électrons secondaires, provenant des couches superficielles du matériau, renseignent sur la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés, qui constituent l'ensemble des électrons subissant une déviation de trajectoire par les atomes du matériau, sont sensibles à leur nature chimique. Un atome lourd possédant un nombre de protons plus important qu'un atome léger déviara efficacement plus d'électrons. L'intensité d'électrons rétrodiffusés reçue par les capteurs selon la zone balayée est donc fonction de la nature des atomes constitutifs de cette zone et permet d'établir des images avec un contraste chimique.

Les observations MEB ont été réalisées sur un appareil Karl Zeiss Ultra 55 à colonne Leo Gemini avec une tension de travail de 3kV. Les analyses, portées sur la tranche des échantillons préalablement facturés, ont permis d'étudier sur plusieurs zones la morphologie des grains et également de calculer la taille et la distribution de taille des grains de SiC. Ces calculs ont été réalisés par l'intermédiaire du logiciel de traitement d'image « Image J » en appliquant la méthode d'interception linéaire de grain sur au moins une centaine de grains. Ces observations de faciès de rupture ont également fourni des renseignements sur le mode de fracture du matériau.

- La diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique se base sur la capacité des matériaux cristallins à diffracter les rayons X selon des angles caractéristiques de leur structure cristallographique. Cette propriété de diffraction est traduite par la relation de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (16)$$

Avec  $d$  la distance interréticulaire de la famille de plans considérée,  $\theta$  l'angle de diffraction (angle de Bragg),  $n$  l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

Pour des matériaux constitués de cristallites aléatoirement orientés dans toutes les directions de l'espace, les mesures de diffraction se traduisent par la présence de pics de diffraction plus intenses pour certains angles de mesure. La comparaison des positions de ces pics avec une base de données cristallographiques permet d'identifier le composé et sa phase cristallographique.

De plus, la largeur des pics de diffraction observés est fixée par trois paramètres : l'élargissement instrumental (lié à l'appareil et mesuré sur des poudres étalons), les contraintes internes aux cristallites (négligeables dans le cas de poudres libres sans hétéroatomes), et la taille des cristallites. La DRX permet ainsi d'estimer la taille moyenne  $L$  des cristallites par la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Pour des nanopoudres, en supposant des particules sphériques et sans contrainte, l'application de la formule de Debye-Scherrer permet de calculer la taille des cristallites selon la formule suivante :

$$L = \frac{k\lambda}{H\cos\theta} \quad (17)$$

Avec  $H$  la largeur à mi-hauteur du pic,  $k$  un facteur géométrique égal à 0,89,  $\theta$  l'angle de déviation et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

L'application de cette technique aux nanopoudres synthétisées par pyrolyse laser a permis d'identifier la phase adoptée par le carbure de silicium. La taille moyenne des domaines cristallins des poudres a également été estimée. La structure cristallographique des échantillons frittés a également été contrôlée. Bien que portés à des températures inférieures à celle de la transformation allotropique du SiC, une transformation de la phase  $\beta$  vers la phase  $\alpha$  peut en effet survenir lors du frittage de ces échantillons.

La caractérisation des poudres et des frittés par DRX a été réalisée grâce à la mise à disposition par l'INSTN d'un diffractomètre Siemens D5000 adoptant une géométrie de Bragg-Bretano et équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\kappa\alpha 1} = 0,1540$  nm,  $\lambda_{\kappa\alpha 2} = 0,1544$  nm). Les mesures ont été enregistrées à température ambiante pour un angle d'incidence variant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps de mesure de 10s. L'analyse des diagrammes cristallographiques et l'identification des phases ont été effectuées à partir du logiciel EVA disposant d'une base de données d'identification ICDD.

- Mesure de densité

Les estimations de densité des crus ont été réalisées géométriquement, en considérant le diamètre, l'épaisseur et la masse de la pastille.

Les mesures de la masse volumique des échantillons frittés ont été effectuées par pesée hydrostatique (méthode d'Archimède). Pour les échantillons possédant uniquement une porosité fermée, la connaissance de la masse d'un solide pesé à l'air ( $m_a$  - obtenue après mise à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$ ) et de sa masse une fois immergé ( $m_l$ ) dans un liquide de densité  $\rho_l$  permet de déterminer sa masse volumique ( $\rho_{ech}$ ) par l'application de la relation suivante :

$$\rho_{ech} = \rho_l \frac{m_a}{m_a - m_l} \quad (18)$$

La présence de porosité ouverte implique la connaissance de la masse humide ( $m_h$ ) (masse de l'échantillon dont les pores ouverts sont occupés par le liquide) dans le but de calculer la densité en appliquant l'expression suivante :

$$\rho_{ech} = \rho_l \frac{m_a}{m_h - m_l} \quad (19)$$

Afin d'imprégner les échantillons poreux, ceux-ci ont été préalablement séchés à  $80^\circ\text{C}$  dans une étuve puis immergés dans le liquide pendant au moins 20 minutes.

Les pesés ont été effectués à température ambiante dans de l'eau à l'aide d'un dispositif de mesures Satorius YDK 01.

- La diffusion dynamique de la lumière (PCS)

L'état de dispersion des barbotines de SiC a été qualifié par des analyses de diffusion de la lumière qui permettent de rendre compte de la taille des agglomérats en suspension. Ces techniques de diffusion, communément appelées par leur acronyme anglosaxon DLS ou PCS (pour dynamic light scattering ou photon correlation spectroscopy, respectivement) sont dérivées des procédés de granulométrie laser qui reposent sur la diffraction (théorie de Fraunhofer) ou sur la diffusion anisotrope de la lumière (théorie de Mie) mais qui sont inopérants dans la gamme de taille de nos nanoparticules SiC. En effet, lorsque les tailles de particules en suspension deviennent inférieures au dixième de la longueur d'onde du laser sonde, la diffusion devient isotrope et la théorie de Rayleigh est alors employée. Dans ce cas, les fluctuations dans le temps des intensités diffusées dépendent essentiellement de la taille de ces particules : les petites particules sont animées d'un mouvement brownien plus rapide comparées aux plus grosses particules. La fréquence des fluctuations des intensités diffusées par des grosses particules est donc plus basse que celle observée avec des petites particules (les grosses particules induisent cependant des diffusions de plus forte intensité). Le calcul de l'auto-corrélation du signal diffusé entre deux instants  $t$  et  $t+\delta t$  permet de remonter par l'utilisation d'algorithmes à la taille et la distribution en taille des agglomérats dans la dispersion.

Les tailles mesurées correspondent au diamètre de la couche hydrodynamique de particules parfaitement sphériques (Figure II.11) [94]. Pour des particules de forme moins parfaite et entourées de surfactant et de leurs couches de solvation, et a fortiori pour des agglomérats sous forme de chaînettes, il est donc illusoire d'accéder à la taille des particules primaires. Cependant, quand la taille moyenne mesurée en PCS s'approche de la taille des particules primaires observées en microscopie, le procédé de dispersion peut être considéré comme efficace.

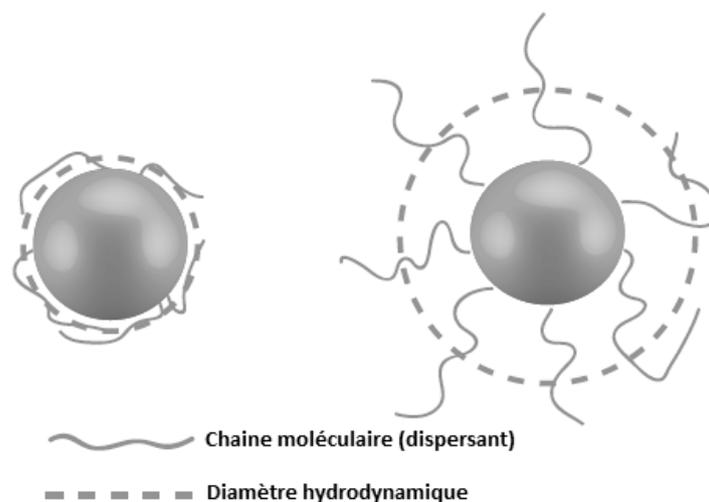


Figure II.11. Schéma illustrant la notion de diamètre hydrodynamique et l'effet du dispersant sur ses dimensions [94].

Les mesures ont été réalisées sur un appareil Malvern Zetasizer 3000HS. L'ajustement des fonctions d'autocorrélation a été effectué par un algorithme de CONTIN qui a pour avantage de présenter une grande polyvalence. Il est ainsi adapté pour des caractérisations portées sur des distributions monomodales comme multimodales. Cet algorithme permet d'obtenir des informations sur la distribution en nombre ( $d_n$ ) ou en volume ( $d_v$ ) à partir du diamètre moyen de la distribution totale en intensité ( $d_i$ ). Cette dernière est directement issue de la déconvolution de la fonction d'autocorrélation. Il est à noter que les intensités relatives des pics exprimés en volume et en intensité sont sensibles à la taille des particules ( $(\text{taille})^3$  en volume et  $(\text{taille})^6$  en intensité) : ces deux modes favorisent donc l'expression des populations composées de gros agglomérats. Seules les distributions exprimées en nombre permettent d'apprécier la qualité de la dispersion. C'est pourquoi les résultats dans le Chapitre IV) sont présentés sous forme de distribution en nombre. Les distributions en volume sont toutefois exposées afin de relever la présence éventuelle de populations de tailles supérieures.

Les paramètres physiques suivants, nécessaires au calcul algorithmique, ont été employés :  $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00$  cPo pour la viscosité de l'eau à 25°C,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$  pour l'indice de réfraction du solvant et  $n_{\text{SiC}} = 2,63 + 0,00i$  pour l'indice de réfraction des particules de SiC.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur des dispersions très diluées ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) afin de ne pas induire de faux résultats. Une concentration élevée cause en effet des phénomènes de multidiffusion qui tendent à sous évaluer la taille des particules, l'appareil utilisé d'ancienne génération ne permettant que des mesures en transmission dans les cuves de prélèvement.

## ii. Les analyses chimiques

La composition chimique élémentaire des poudres, des crus et des frittés a été déterminée à l'aide de plusieurs méthodes d'analyse. La mesure de la teneur en silicium a été effectuée au laboratoire central des analyses du CNRS (Vernaison, France) par ICP/AES (Inductively coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy) avec une incertitude relative de 3%.

Les mesures de carbone et d'oxygène ont été réalisées au laboratoire, respectivement sur un appareil Horiba EMIA-320V et un appareil Horiba EMGA-820. Le principe de fonctionnement de ces deux appareils s'appuie sur la mise en phase gazeuse du carbone ou de l'oxygène par la formation d'oxydes de carbone (CO et CO<sub>2</sub>). Pour cela les échantillons sont portés à fusion en présence d'oxygène (pour l'analyse carbone) ou d'un creuset en graphite (pour l'analyse d'oxygène). La détection de ces composés gazeux par un détecteur infrarouge, associée à un étalonnage préalable des appareils, permet de calculer la teneur en oxygène ou en carbone avec une incertitude relative de 2%.

- L'analyse dispersive en énergie (EDS)

L'EDS est une technique d'analyse élémentaire chimique qui se base sur l'interaction-électron-matière : des électrons de haute énergie envoyés en faisceau sur un matériau peuvent céder une

partie de leur énergie cinétique et exciter les atomes constitutifs de ce matériau. Le retour de ces atomes à leur état d'énergie initial s'accompagne de l'émission de photons appartenant au domaine des rayons X (Figure II.10), dont les énergies sont caractéristiques de leur nature chimique. Cette analyse, non destructive, permet d'analyser une zone de quelques  $\mu\text{m}^3$ .

Les crus ont été soumis à une analyse EDS afin d'évaluer l'effet polluant des moyens de dispersion. Ces analyses ont été pratiquées sur des échantillons soumis à une tension de travail de 15 eV à l'aide d'un détecteur Bruker AXS microanalysis Quantax couplé au MEB.

La répartition des différentes espèces chimiques au sein des structures des échantillons frittés a également été évaluée grâce à des analyses EDS dont le dispositif est couplé à l'appareil HR-MET.

Le traitement des spectres EDS a été effectué par le logiciel Esprit 1.

- La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Cette technique a permis de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les poudres SiC et dans les différents crus afin de rendre compte de la présence d'éventuelles impuretés.

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique d'énergie comparable aux énergies de vibration des liaisons chimiques hétéropolaires ( $400\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ ) d'un composé est en effet caractéristique de ce composé. Les composés présents dans un matériau peuvent donc être identifiés par la connaissance de leurs bandes d'absorption caractéristiques. La position des bandes d'absorption varie essentiellement en fonction de la nature de ces liaisons chimiques et du mode de vibration de la liaison considérée. Ces différents modes sont présentés schématiquement dans la figure suivante (Figure II.12) :

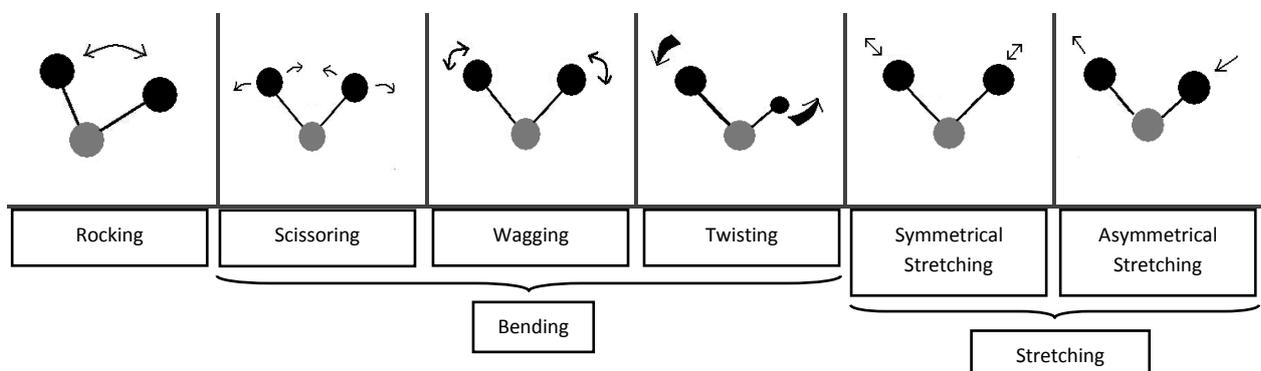


Figure II.12. Schéma représentant les différents modes de vibration de liaisons rencontrés en étude FTIR. La notation anglo-saxonne a été conservée par commodité.

Les mesures FTIR ont été réalisées au laboratoire sur un Perkin 2000FT-IR dans une gamme spectrale comprise entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  pour une résolution de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Les mêmes masses de poudre (ou de cru) ont été mélangées avec du bromure de potassium (KBr) puis mises sous forme de pastille afin de réaliser les mesures en transmission.

- La spectroscopie de photoelectrons X (XPS)

Cette technique permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans un matériau, de connaître leur type de liaison et leur environnement chimique grâce à la mesure des énergies de liaison de leurs électrons. Pour cela un échantillon est irradié par des rayons X dont les énergies sont suffisantes pour rompre la liaison des électrons de cœur d'un atome. L'énergie cinétique des électrons éjectés (appelés photoélectrons) pour une énergie incidente donnée est caractéristique de la nature d'un atome et de son environnement chimique. En effet, l'énergie cinétique mesurée est fonction de l'énergie des photons X et de l'énergie de liaison :

$$E_{\text{cinétique}}(\text{photoélectrons}) = E_0(\text{RayonsX}) - E_{\text{liaison}}(\text{photoélectrons}) \quad (20)$$

Seuls les électrons des atomes présents à proximité de la surface peuvent s'extraire de l'échantillon, cette technique ne permet donc d'analyser un échantillon que sur une épaisseur d'environ 10 nm. Compte tenu de la taille des nanoparticules de SiC dans les poudres et les crus, cela représente une partie significative du matériau qui englobe la surface et une bonne partie du cœur. Cependant, les composantes issues de la surface seront favorisées en raison d'une plus grande section efficace.

Les analyses ont été effectuées sur les poudres, crus et échantillons frittés au laboratoire ICB sur un appareil PHI Versaprobe équipé d'une source de rayon X monochromatée (raie  $K\alpha$  de l'aluminium). L'exploitation des spectres a été réalisée à l'aide du logiciel Multipak.

- La spectroscopie de diffusion raman

La spectroscopie raman permet également de déterminer les composés constitutifs d'un matériau par identification de leurs liaisons chimiques. Cette technique repose sur la diffusion inélastique de photons incidents issus d'une radiation monochromatique après interaction avec les phonons optiques du matériau analysé. La différence de fréquence entre les photons incidents et les photons diffusés (décalage raman) est caractéristique d'un mode de vibration du réseau cristallin et donc des liaisons chimiques qui le constituent. Cette technique est complémentaire de l'analyse FTIR car elle permet également l'étude des liaisons homoatomiques. De plus elle renseigne sur l'organisation du réseau atomique, permettant de discerner différentes phases cristallines et différents degrés de désordre allant jusqu'aux amorphes. Cependant, certains éléments sont favorisés par rapport à d'autres en raison de sections efficaces plus favorables.

L'analyse par spectroscopie raman a été essentiellement pratiquée dans nos travaux pour obtenir des informations sur la structure adoptée par le carbone en excès présent dans une des poudres synthétisée. Les échantillons frittés ont également fait l'objet d'analyses raman. L'intérêt croissant porté sur les éléments carbonés, tels que les nanotubes de carbone et le graphène, a en effet permis de rendre compte de l'efficacité de cette technique pour déterminer précisément leur structure [95]–[98].

Les composés carbonés se distinguent par la présence de trois bandes principales sur un spectre raman localisées environ à  $1350\text{ cm}^{-1}$  (la bande D1), à  $1580\text{ cm}^{-1}$  (bande G) et à  $2680\text{ cm}^{-1}$  (bande 2D). Des critères tels que la position de ces bandes, leur largeur à mi-hauteur ou leur intensité permettent de caractériser la nature et l'état de structure des composés carbonés. Plus particulièrement, le rapport en intensité  $I_{D1}/I_G$  permet d'estimer la qualité structurale de ces composés. Les bandes D1 et G, induites par les vibrations de liaisons de type  $sp^2$  du carbone, sont en effet liées respectivement à l'état des défauts et à l'état de graphitisation de la structure carbone. Ce rapport d'intensité ne permet cependant pas d'établir précisément l'état structural d'un composé carboné mais plus une comparaison vis-à-vis d'autres éléments carbonés. La bande 2D est un mode harmonique de la bande D indépendante des défauts et est observée pour des structures graphitiques.

Ainsi les structures graphitiques de carbone présenteront un spectre constitué des trois bandes D1, G et 2D, avec un rapport  $I_{D1}/I_G$  dépendant de la quantité de défauts de structure. Les composés carbonés amorphes seront caractérisés par l'absence de la bande 2D et un rapport  $I_{D1}/I_G$  supérieur ou égal à 1. Une bande nommée D3, située vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  et caractéristique d'une structure de carbone amorphe, pourra également apparaître [99].

Les analyses raman ont été menées au laboratoire LAPA (CEA/NIMBE) sur un appareil Renishaw In Via avec une longueur d'onde d'excitation de  $532\text{ nm}$  (laser Nd:YAG). Les spectres raman ont été acquis avec un temps d'acquisition de  $10\text{ s}$  et une puissance laser de  $50\text{ mW}$  sur une gamme spectrale s'étendant de  $500\text{ cm}^{-1}$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution de  $1\text{ cm}^{-1}$ .

### iii. Evaluation des propriétés mécaniques

L'étude du comportement mécanique du SiC s'est uniquement portée sur la mesure de la dureté et de la ténacité au moyen d'indentations Vickers. Les dimensions des échantillons et les difficultés rencontrées lors de l'usinage d'éprouvettes n'ont en effet pas permis d'analyser le comportement mécanique par des tests classiques de traction ou flexion.

- Dureté Vickers

La notion de dureté d'un matériau se base sur sa capacité à se déformer sous une sollicitation mécanique. Dans le cas de la dureté Vickers, un indenteur constitué d'une pointe diamantée de forme pyramidale est appliqué selon une force et un temps précis sur la surface polie d'un

échantillon. Les dimensions de l'empreinte carrée observée après indentation (Figure II.14) permettent de calculer la dureté Vickers selon l'expression suivante :

$$Hv = \frac{P}{A} \quad \text{avec} \quad A = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (21)$$

Avec Hv la dureté Vickers, P la force appliquée (N) et d la moyenne des diagonales d1 et d2 (mm).

Les empreintes Vickers ont été réalisées à la surface des échantillons avec une force de 30N exercée pendant 15s à l'aide d'un indenteur FV-700 (Future-Tech Corp.). Au moins cinq essais ont été pratiqués afin d'obtenir une mesure fiable. Les échantillons ont fait préalablement l'objet des polissages successifs puis d'une finition avec des pâtes diamantées (6, 3 et 1 micron).

- Ténacité

La ténacité d'un matériau caractérise sa capacité à résister à la propagation d'une fissure existante. La valeur de ténacité des échantillons frittés a pu être estimée à partir des fissures générées aux sommets de l'empreinte Vickers.

Evans et Charles ont en effet observé dans le milieu des années 70 une corrélation entre la longueur des fissures générées par indentation et la ténacité mesurée sur de nombreux types de céramiques (oxydes, carbures, nitrures...) [100]. La simplicité de cette méthode d'évaluation de ténacité comparée aux méthodes standards a suscité de nombreuses publications et l'émergence de plusieurs expressions de calcul [101]–[103].

La validité de cette technique (appelée par la suite méthode IF) est cependant sujette à controverse, notamment à travers les analyses portées par Quinn [104].

La valeur de ténacité, noté  $K_{IC}$ , correspond en effet au facteur d'intensité de contrainte K mesuré au moment de la rupture critique d'un matériau sollicité mécaniquement selon le mode I de propagation de fissures (la progression de la fissure est perpendiculaire à la sollicitation provoquant la rupture). La méthode IF, qui se base sur la longueur des fissures générées par des contraintes complexes, ne répond alors pas à la définition de la ténacité. De plus, le nombre important d'expressions de calcul employées reflète le caractère empirique de cette méthode et le besoin d'adapter les méthodes de calcul afin de les faire coïncider avec les valeurs obtenues par des méthodes standard. Enfin, la méthode IF est soumise à la qualité de l'indentation : des incertitudes importantes peuvent être obtenues si les empreintes d'indentation ou les fissures créées sont mal définies.

Cependant les techniques standards de mesure de ténacité (CNB, SENB, SCF) ne sont pas adaptées aux dimensions de nos échantillons (20 mm de diamètre). La méthode IF s'avère alors adéquate et

pratique dans cette situation et offre l'opportunité d'estimer des valeurs représentatives de la ténacité, notamment de manière comparative entre nos échantillons. Notons qu'une technique récemment proposée par Strobl et Al [105], nommée B3B- $K_{IC}$ , semble prometteuse pour réaliser des mesures fiables sur des échantillons de petites dimensions. Cette technique est basée sur la mise sous contrainte par un système de 4 billes (Figure II.13) d'un échantillon (sous forme de pastille) préalablement entaillé. Les écarts entre les mesures effectuées avec cette technique sur différents échantillons céramiques ( $SiC$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $BaTiO_3$ ) et celles obtenues par des méthodes standards n'ont pas dépassés  $0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

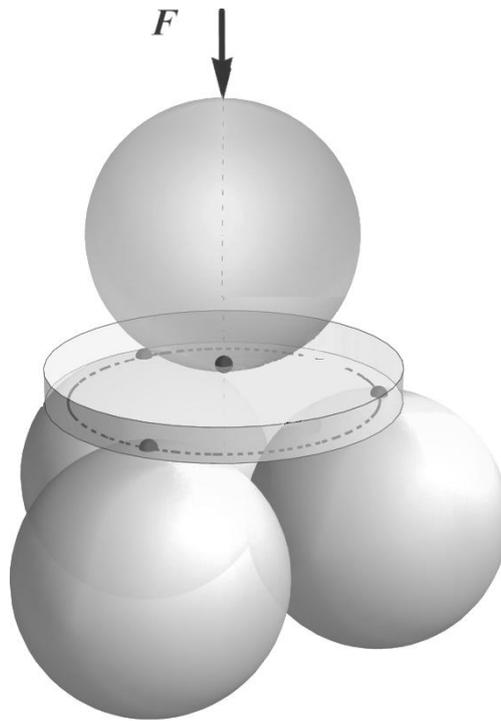


Figure II.13. Schéma du dispositif B3B (d'après [105]).

Les valeurs de ténacité ont été calculées à partir de la formule d'Anstis :

$$K_{IC} = A \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{C^3} \right) \quad (22)$$

Avec  $A$  une constante géométrique égale à 0.016,  $E$  le module d'Young,  $H$  la dureté,  $P$  la force appliquée lors de l'indentation, et  $C$  la longueur de la fissure depuis le centre de l'empreinte (Figure II.14).

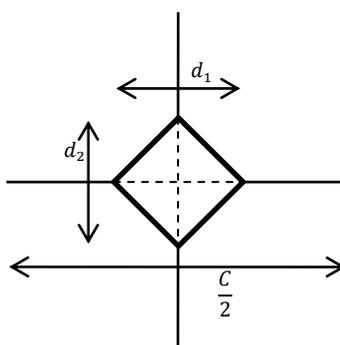


Figure II.14. Schéma d'une empreinte d'indentation Vickers.

L'équation d'Anstis a été choisie car elle présente l'avantage d'être la plus couramment utilisée dans les travaux se rapportant au SiC [18], [20], [24], [85] et son application permet alors d'établir des comparaisons avec ceux-ci.

Les contraintes imposées par les différentes techniques de mesures de modules d'Young E (essai en traction ou par fréquence de résonance) n'ont pas permis d'évaluer expérimentalement ce module sur nos échantillons. Des travaux portant sur le module d'Young des matériaux ont cependant permis d'établir des relations de calcul fiables se basant sur la densité, qui est le principal facteur affectant E. Le module d'Young a été alors estimé en prenant en compte la relation établie par Pabst et al. [40] :

$$E = E_0 \exp\left(\frac{-2P}{1-P}\right) \quad (7)$$

Avec  $E_0$  le module d'Young d'un SiC sans porosité égale à 460MPa [13] et P la porosité.

Les longueurs des fissures générées par indentation ont systématiquement été relevées sous observation MEB afin de diminuer les incertitudes de mesure. Le mode de fissuration a également été déterminé à partir de ces observations.

#### iv. Propriétés électriques

La résistivité électrique des échantillons avant et après frittage a été mesurée à température ambiante par spectroscopie d'impédance sur un potentiostat VMP3 (Bio-Logic Science instruments) sur une gamme de fréquence de 10Hz à 10MHz sous une polarisation de 1V. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un dispositif de cellule (Figure II.15 b)) réalisée au laboratoire : les dimensions

des crus ont alors été adaptées à celles de la cellule par une mise en forme effectuée par pression uniaxiale à 190 MPa avec une matrice de diamètre interne 12 mm.

Les poudres et les crus, par la suite insérés dans la cellule en téflon, assurent le contact entre deux pistons jouant le rôle d'électrodes qui sont reliés au potentiostat. Un bâti extérieur, non présent sur la Figure II.15 b), garantie le maintien sous pression des pistons. Le diamètre plus grand des échantillons frittés (20 mm) a imposé le retrait de la cellule en téflon lors des mesures pour ne laisser que les pistons et le bâti extérieur. Des interfaces en feutre de carbone de diamètre 12mm ont été ajoutées entre les échantillons frittés et les pistons afin d'assurer une surface de contact maximale.

La connaissance des dimensions permet de calculer la résistivité électrique  $R$  des différents échantillons étudiés selon la formule suivante :

$$R = \Omega \frac{S}{e} \quad (23)$$

Avec  $\Omega$  la résistance mesurée sur un échantillon d'épaisseur  $e$  et de surface  $S$ .

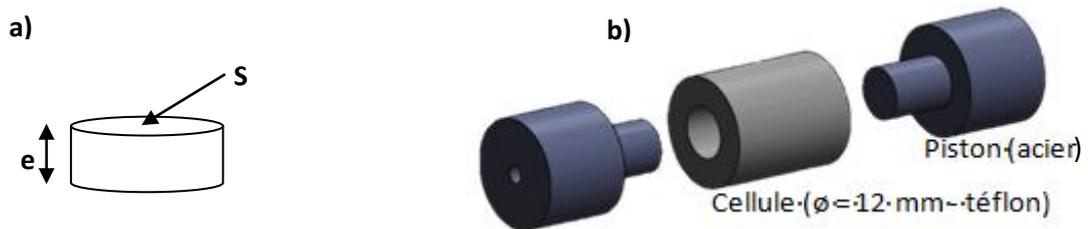


Figure II.15. Représentations schématiques a) de la configuration géométrique des échantillons (poudres, crus ou frittés) et b) du dispositif de mesure de résistivité sur poudre et crus.

Le logiciel d'exploitation des données EC-Lab a été utilisé pour l'analyse des résultats.

#### v. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des échantillons frittés ont été évaluées par la méthode flash, qui consiste à exciter par une brève impulsion thermique émise par une lampe Xenon le matériau sur l'une de ses faces. La température de l'autre face est mesurée en temps réel par un détecteur optique infrarouge.

Cette méthode de mesure permet de déterminer la diffusivité et la capacité thermique d'un échantillon. En connaissant la densité, la conductivité thermique peut être alors calculée à l'aide de l'expression :

$$\lambda(T) = \rho(T)c_p(T)a(T) \quad (24)$$

Avec  $\rho$  la densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )  $\lambda$  la conductivité thermique ( $\text{W.m.K}^{-1}$ ),  $c_p$  la capacité thermique massique ( $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $a$  la diffusivité thermique ( $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ ).

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées à température ambiante au centre des échantillons frittés sur un appareil LFA HyperFlash (Netzsch Application Laboratory-SELB) selon une direction perpendiculaire à la surface des pastilles. Des couches de carbone ont été préalablement déposées sur les faces des échantillons afin d'améliorer leur capacité d'absorption et d'émission d'énergie calorifique. La capacité thermique a été déterminée selon la méthode de référence établie par la norme ASTM-E 1461 2011. Pour cela l'appareil a été calibré sur un matériau standard de capacité calorifique connue (Pyroceram 9606).



## Chapitre III) Analyse des poudres SiC et étude préliminaire

Trois nuances de poudres ont été synthétisées par pyrolyse laser afin de réaliser une étude (qui fera l'objet du Chapitre VI) sur l'effet de la composition sur la densification et la microstructure des échantillons frittés. Cette première partie III-1) s'applique à décrire leurs caractéristiques principales.

### III-1) Description physico-chimique et choix des poudres

#### i. Analyses structurales des poudres

Une première poudre a été réalisée avec des débits respectifs de silane et d'acétylène de 400 sccm et 200 sccm afin d'obtenir une composition proche de la stœchiométrie. Elle sera référée par la suite sous le nom de **S-SiC**.

Une deuxième poudre, notée par la suite **SiC-Si**, a été synthétisée avec des débits de silane et d'acétylène de 395 sccm et 190 sccm dans le but d'obtenir une poudre possédant un excès de silicium libre. Le silicium libre étant sensible à l'oxygène, l'augmentation volontaire de sa teneur permet donc d'obtenir une poudre présentant un excès en oxygène.

Enfin des débits de silane et d'acétylène de 380 sccm et 240 sccm respectivement ont été utilisés dans l'objectif de préparer une poudre contenant un excès de carbone libre, appelée par la suite **SiC-C**.

En dehors des débits respectifs de silane et d'acétylène, tous les autres paramètres de pyrolyse laser sont restés les mêmes afin d'obtenir des nanoparticules identiques en termes de structure et de morphologie. L'ensemble des synthèses de poudres de carbure de silicium a donc été réalisé avec un laser non focalisé d'une puissance de 550 W pour une pression maintenue à 740 torrs dans le réacteur. Une buse de 2 mm de diamètre a été utilisée, avec une distance fixée 10 mm plus haut par rapport à la cheminée.

Les observations par MET montrent que les trois poudres sont agglomérées sous forme de chainettes composées de plusieurs particules de forme sphérique (Figure III.1).

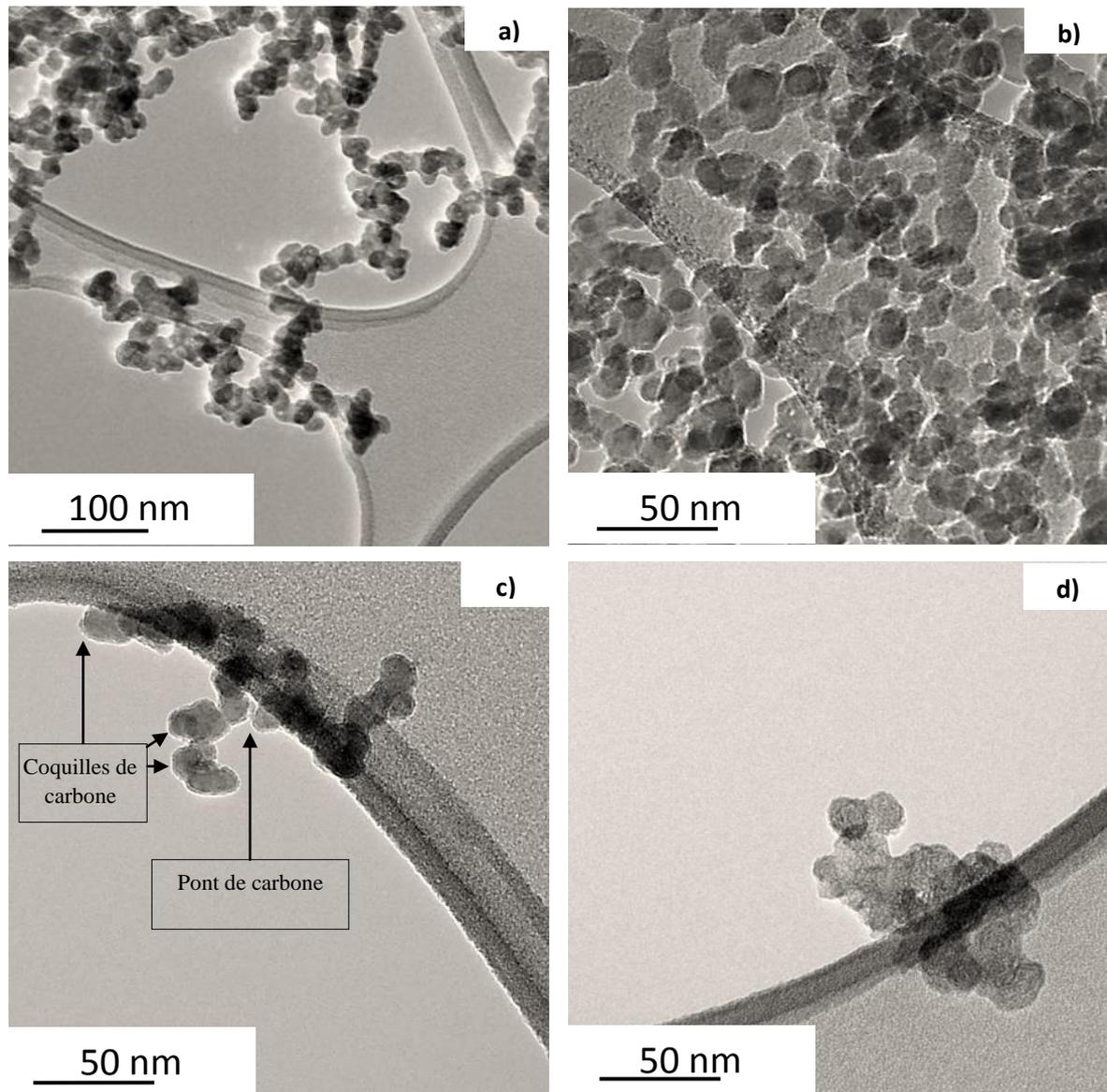


Figure III.1. Observations MET de la poudre a) **S-SiC**, b) **SiC-Si**, c) **SiC-C** et d) de carbone turbostratique (poudre **SiC-C**).

Une analyse de la taille des particules à l'aide du logiciel Image J montre que la poudre **S-SiC** présente une distribution en taille étroite (bornée entre 14,0 nm et 23,3 nm) qui est centrée autour d'un diamètre moyen de 17,5 nm.

Les particules de la poudre **SiC-Si** présente une distribution en taille légèrement plus large, allant de 5,1nm à 26,5 nm pour un diamètre moyen de 16,6 nm.

Enfin, la distribution en taille des particules de la poudre **SiC-C** est établie entre 12,5 nm et 21,2 nm pour une taille moyenne estimée à 15,1 nm. Les observations par MET montrent également qu'une fine couche d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre est présente autour de ces particules (Figure III.2 c). L'ajout en excès d'acétylène lors de la synthèse permet de supposer que cette coquille est

principalement constituée de carbone. De telles structures de carbone ont déjà été identifiées [106], [107] pour des poudres réalisées dans une configuration semblable (pyrolyse laser avec excès d'acétylène). D'autres particules, d'une taille moyenne de 27,4 nm ( $\pm 11,0$  nm), sont également observées. Leur morphologie caractéristique en forme de « pelote » permet d'identifier ces particules comme étant du carbone turbostratique. Leur forme spécifique provient de l'empilement désordonné de feuillets nanométriques de carbone (encore appelés Unités Structurales de Base (USB)) souvent riches en hétéroatomes (O, H...) [98]. Compte tenu du fort excès d'acétylène par rapport au silane, il y a donc, en plus d'une nucléation hétérogène du carbone autour des germes constitués par les nanoparticules de SiC, une nucléation homogène de nanostructures de carbone à partir de la pression partielle de précurseur carboné.

Les analyses de diffraction des rayons X effectuées révèlent que l'ensemble des poudres de SiC présente une structure cristallographique purement cubique (phase  $\beta$ ) (Figure III.2). En ce qui concerne la poudre **SiC-C**, les structures carbonées observées au MET ne sont pas détectées, soit en raison de leur structure désordonnée, soit en raison de leur trop faible quantité.

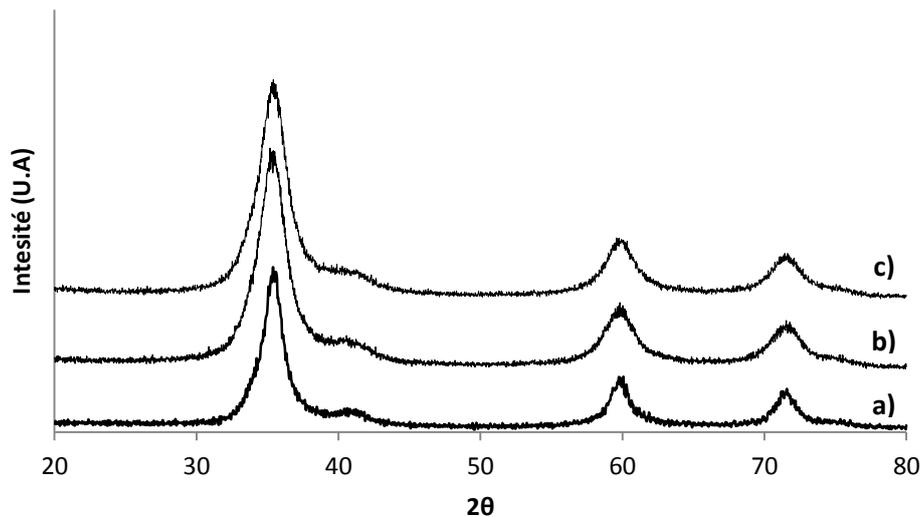


Figure III.2. Diagramme DRX de la poudre a) **S-SiC**, b) **SiC-Si** et c) **SiC-C**.

L'estimation de la taille des cristallites par la méthode de Debye- Sherrer indique que les particules des différentes gammes sont composées de plusieurs domaines cristallins dont la taille moyenne est de 4 à 6 nm. L'écart entre la taille de grains observée au MET et la taille des cristallites peut être causé par la présence de défauts cristallins étendus (macles, fautes d'empilement) qui viennent rompre la symétrie de la maille et ainsi réduisent la taille des domaines de diffraction. Ce point sera de nouveau discuté dans les analyses raman.

Les grandes surfaces spécifiques (SSA) des poudres, mesurées par analyse BET respectivement à 107 m<sup>2</sup>/g, 114m<sup>2</sup>/g et 121m<sup>2</sup>/g (avec une incertitude relative de 3%) pour les poudres **S-SiC**, **SiC-Si** et **SiC-**

**C** concordent avec les diamètres moyens calculés des particules de SiC observées au MET. Selon l'équation (15) les diamètres calculés sont en effet respectivement de 17,9nm, 16,5 nm et 15,9 nm.

Le Tableau III.1. rassemble les principales caractéristiques chimiques des trois poudres synthétisées.

Tableau III.1. Caractéristiques structurales des poudres **S-SiC**, **SiC-Si** et **SiC-C**.

<b>Poudres :</b>	<b>S-SiC</b>	<b>SiC-Si</b>	<b>SiC-C</b>
Taille moyenne des particules (MET)	17,5 nm (14-23 nm)	16,6 nm (5,1-26,5nm)	15,1 nm (12-21 nm)
Taille moyenne des particules (BET)	17,9 nm	16,5 nm	15,9 nm
SSA (BET) (incertitude relative de 3%)	107m <sup>2</sup> /g	114m <sup>2</sup> /g	121m <sup>2</sup> /g
Structure cristalline	$\beta$	$\beta$	$\beta$

## ii. Caractérisations chimiques des poudres

- Analyses chimiques élémentaires

La grande surface développée par la poudre **S-SiC** (107 m<sup>2</sup>/g) permet d'expliquer la forte présence en oxygène, relevée à 3,7%<sub>m</sub>. En effet de manière générale les surfaces sont porteuses de nombreux défauts de structure qui les rendent sensibles et réactives à leur environnement. La sensibilité à l'oxygène d'une poudre de SiC sera donc d'autant plus grande que sa surface spécifique, et donc son énergie de surface, est importante. Comme observé dans les travaux de Merle-Méjean et al. [108] (Figure III.3 ), la teneur en oxygène est directement proportionnelle à la surface de poudres de SiC.

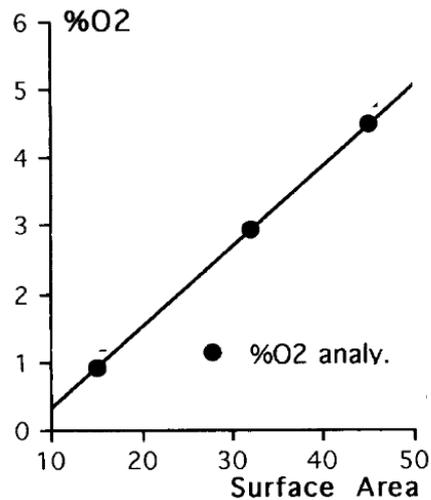


Figure III.3. Evolution de la teneur en oxygène avec la surface spécifique de poudres de SiC (Fabricant : Lonza).d'après [108].

Afin de pouvoir comparer plus fidèlement la sensibilité à l'oxygène de nos poudres avec celles utilisées dans la littérature il semble donc être intéressant d'établir un coefficient  $E_{ox}$  rapportant la teneur en oxygène (O%m) à la surface spécifique (SSA) :

$$E_{ox} = \frac{O\%m \cdot 100}{SSA} \quad (25)$$

Les valeurs  $E_{ox}$  de poudres synthétisées en laboratoire ou par des fabricants provenant de la littérature varient globalement entre 4 et 13 [15], [17], [71], [72], [92], [108], [109]. Les valeurs les plus hautes sont probablement dues à la présence dans les poudres de SiC de silicium libre, qui possède une forte affinité avec l'oxygène. Seules des poudres qualifiées d'ultra-pures et contenant des taux de carbone élevés exposent des valeurs plus basses, allant de 1 à 3 [110], [111]. Grâce à la synthèse par pyrolyse laser en atmosphère exempte d'oxygène, la poudre **S-SiC** présente l'avantage de posséder un coefficient  $E_{ox}$  bas (égal à 3,5).

Les teneurs en silicium et en carbone pour cette poudre ont été mesurées à 68,7%m et 27,8%m respectivement. Le ratio molaire  $n_{Si}/n_C$ , légèrement supérieur à 1 (1,06), implique qu'une petite part du silicium n'est pas chimiquement liée au carbone selon une configuration  $sp^3$ . Ce silicium, susceptible de former des liaisons avec l'oxygène de type Si-O-H, Si-O-Si ou encore Si-O-C, peut être localisé à la surface des particules de SiC ou être sous forme de particules de silicium libres. Cet élément contribue alors à la présence d'oxygène dans cette poudre, qui reste cependant limité au vu de sa surface spécifique.

Afin d'estimer par calcul la teneur en silicium libre ou en carbone libre dans cette poudre de manière simple, il a été supposé que l'ensemble de l'oxygène est lié au silicium sous la forme  $SiO_2$ . Le silicium restant est associé au carbone pour former du SiC. De cette façon il est supposé que la poudre **S-SiC**

contient un léger excès en silicium libre, estimé à hauteur de 0,6%*m*. Ce calcul vient renforcer la supposition associée au rapport molaire  $n_{Si}/n_C$  de 1,06. Néanmoins les résultats établis avec cette méthode simplifiée sont approximatifs et doivent être interprétés avec précaution : l'oxygène n'est a priori pas totalement lié sous forme de  $SiO_2$ .

La poudre **SiC-Si** présente une teneur en oxygène de 5,0%*m*, pour des pourcentages massiques de silicium et de carbone mesurés à 65,7%*m* et 27,0%*m*. la quantité en oxygène supérieure par rapport à celle mesurée pour la poudre **S-SiC** et le coefficient  $E_{ox}$  d'une valeur de 4,5 laissent présager la présence de silicium en excès. Le ratio molaire  $n_{Si}/n_C$ , d'une valeur de 1,04 renforce cette hypothèse. La méthode simplifiée permet d'estimer par calcul la présence d'une faible teneur en carbone libre (0,7%*m*). Sa présence sous forme de particules libre n'a cependant pas été observée au MET.

Enfin les teneurs en oxygène, silicium et carbone de la poudre **SiC-C** ont été mesurées respectivement à 2,7%*m*, 66,3%*m* et 30,9%*m*. Le ratio  $n_{Si}/n_C$ , égal à 0,92 traduit la présence de carbone libre, dont la teneur a été calculée à 3,5%*m* par la méthode simplifiée. Cette teneur en carbone libre se révèle être la plus élevée de nos trois poudres. Ceci est cohérent avec l'observation de structures carbonées au MET (Figure III.1 c) et d)). Le coefficient  $E_{ox}$  d'une valeur de 2,2 reflète la très faible teneur en oxygène par rapport à la surface développée par les particules et indique l'absence ou la très faible quantité de particules de silicium libre. Notons que la présence de carbone libre ne provoque pas une diminution artificielle de la teneur en oxygène. En ne tenant pas compte du carbone libre, la variation du taux d'oxygène (+0,1%*m*) reste dans l'incertitude des mesures de l'analyseur.

Le Tableau III.2 rassemble les principales caractéristiques chimiques des trois poudres synthétisées.

Tableau III.2. Caractéristiques chimiques des poudres **S-SiC**, **SiC-Si** et **SiC-C**.

<b>Poudres :</b>	<b>S-SiC</b>	<b>SiC-Si</b>	<b>SiC-C</b>
Si (% <i>m</i> )	68,7 ± 2,1	65,7 ± 1,9	66,3 ± 2,0
C (% <i>m</i> )	27,8 ± 0,5	27,0 ± 0,5	30,9 ± 0,6
O (% <i>m</i> )	3,7 ± 0,1	5,0 ± 0,1	2,7 ± 0,1
$n_{Si}/n_C$	1,06	1,04	0,92
$E_{ox}$	3,5	4,5	2,2
SiC (% <i>m</i> )	92,7	87,6	91,4
Si libre ou C libre (% <i>m</i> )	$Si_{libre} : 0,6$	$C_{libre} : 0,7$	$C_{libre} : 3,5$

Des analyses chimiques complémentaires par FTIR, XPS ou encore par spectroscopie raman ont permis d'étudier dans quelles configurations se trouvaient l'oxygène, le silicium et le carbone présents dans les trois poudres.

- Analyses XPS

Les analyses par XPS ont été effectuées sur les poudres **S-SiC** et **SiC-C**.

Le travail de déconvolution des bandes du silicium et du carbone des deux poudres, présenté dans les figures suivantes, a permis d'étudier l'environnement chimique de ces éléments dans les deux poudres.

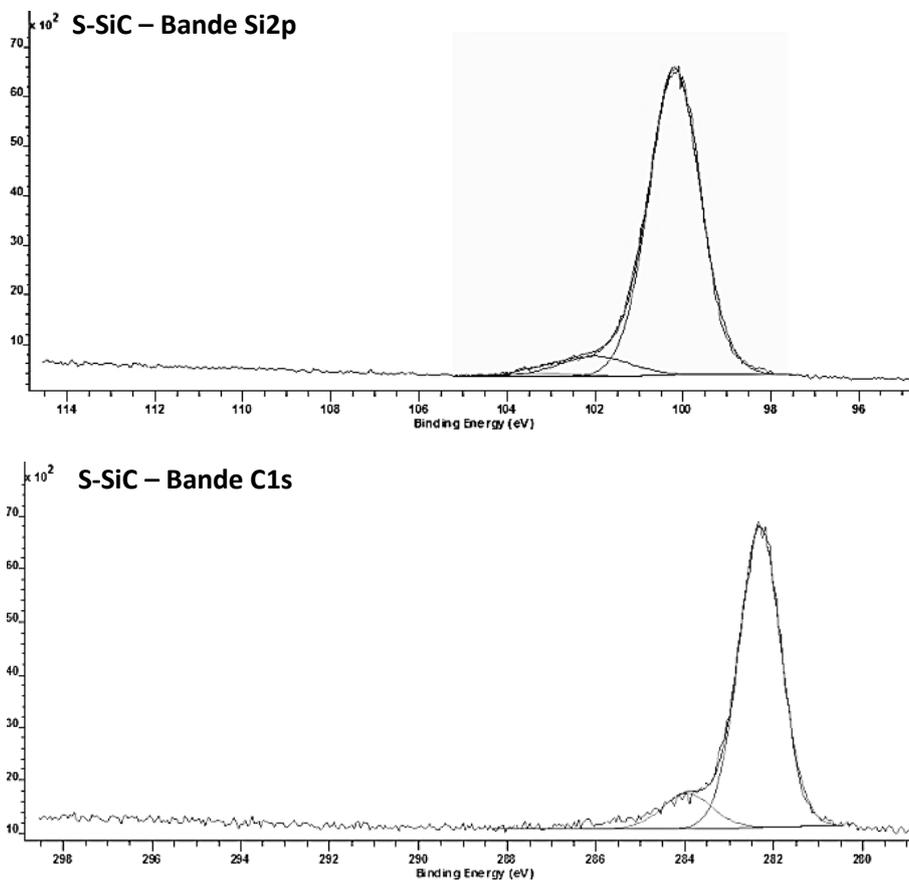


Figure III.4. Spectres XPS des bandes du silicium et du carbone de la poudre **S-SiC**.

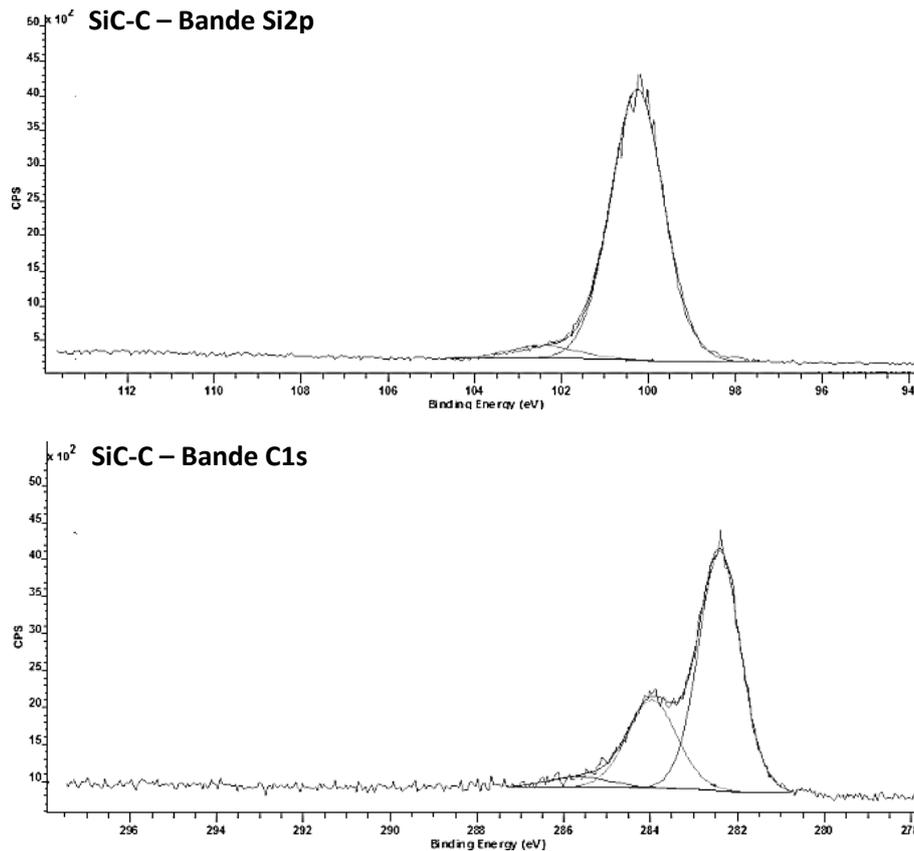


Figure III.5. Spectres XPS des bandes du silicium et du carbone de la poudre **SiC-C**.

Le spectre Si2p (Figure III.4) de la poudre **S-SiC** est constitué d'une bande principale localisée à une énergie de liaison d'environ 100,2 eV et de deux bandes d'intensité beaucoup plus faible correspondant à des énergies de liaison de 102,0 eV et 103,3 eV. Ces énergies sont respectivement caractéristiques de la liaison Si-C, la liaison Si-O d'un oxycarbure de silicium ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , avec  $x+y=2$ ) et de la liaison Si-O du composé  $\text{SiO}_2$  [112]–[115].

Le spectre Si2p (Figure III.5) de la poudre **SiC-C** est quant à lui composé uniquement des bandes associées au SiC et à  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ .

Les spectres C1s des deux poudres sont composés d'au moins deux bandes. La plus intense, située à 282,2 eV, correspond à l'énergie de liaison du carbure de silicium. L'autre bande, localisée à des énergies associées aux liaisons C-C ou C-H (284 eV) est plus marquée pour la poudre **SiC-C**. Enfin une bande présente seulement pour la poudre **SiC-C** correspond aux liaisons C-O d'un composé  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ou d'un composé carboné (285,8 eV) [112]–[115].

Les teneurs massiques en silicium, carbone et oxygène peuvent également être déterminées à partir des spectres XPS (Tableau III.3). En raison de la très forte sensibilité de cette analyse vis-à-vis de la surface des particules par rapport à leur cœur, ces teneurs sont significativement différentes des valeurs issues des analyses élémentaires reportées dans le Tableau III.2. La proportion en oxygène plus importante en XPS indique que cet élément est principalement localisé à la surface des

particules de SiC. La poudre **SiC-C** présente également un taux de carbone plus important. Cette augmentation ne traduit cependant pas forcément la présence plus importante de carbone à la surface des particules de SiC (sous forme de coquille de carbone) étant donné que les particules de carbone libre contribuent aussi à l'augmentation de cette teneur.

Tableau III.3. Composition élémentaire chimique de surface des particules **S-SiC** et **SiC-C** issues des analyses XPS.

<b>Poudres :</b>	<b>S-SiC</b>	<b>SiC-C</b>
Si (m%)	61,2	58,1
C (m%)	28,8	33,6
O (m%)	10,0	8,2

- Analyses FTIR

Contrairement à l'analyse par XPS qui favorise les informations issues de la surface, l'analyse des spectres FTIR des poudres permet d'apporter des informations en volume.

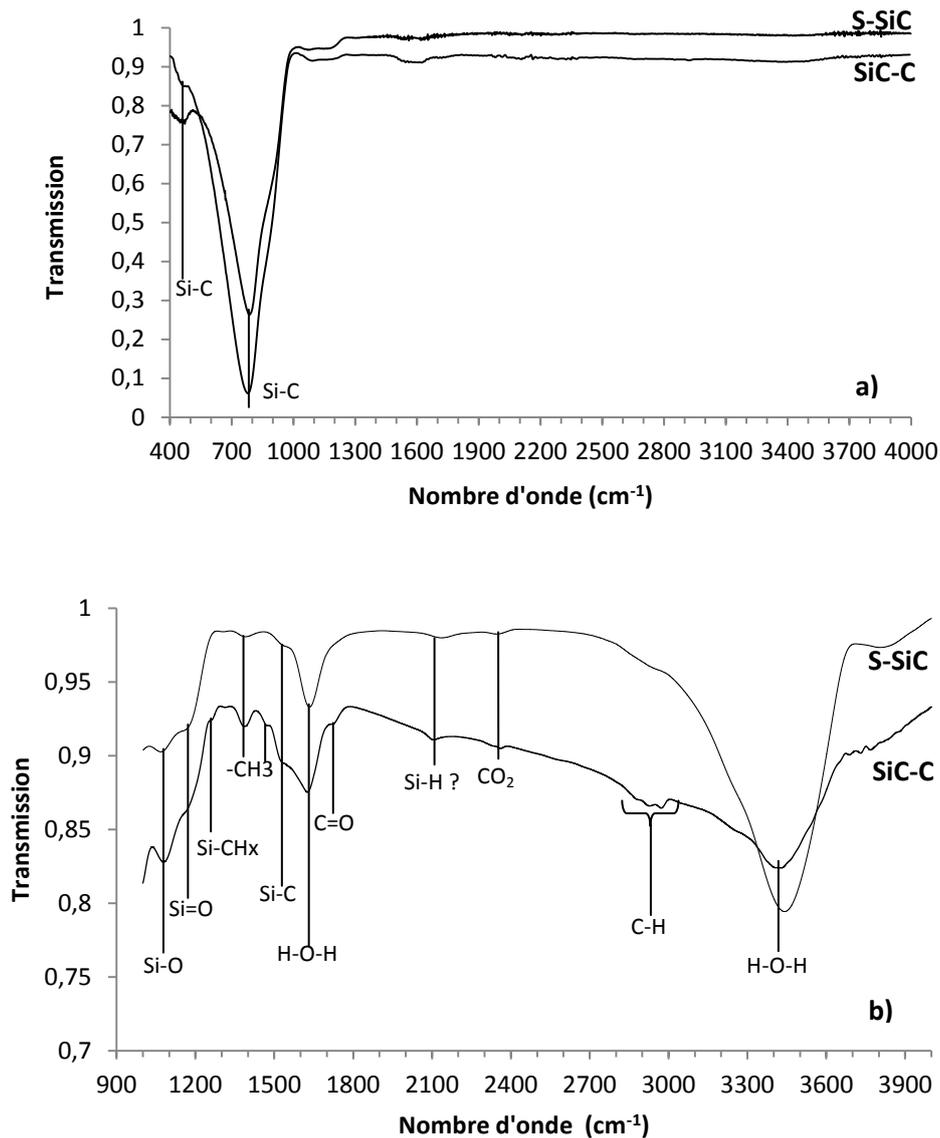


Figure III.6. Spectres infrarouges des poudres **S-SiC** et **SiC-C**.

Les spectres en transmission des poudres **S-SiC** et **SiC-C** sont présentés dans la Figure III.6 a). Le spectre de la poudre **SiC-Si**, en tout point similaire à celui de la poudre **S-SiC** n'est pas exposé pour des soucis de clarté. Afin de distinguer clairement les bandes de plus faibles intensités masquées par la bande principale de la liaison Si-C ( $780\text{ cm}^{-1}$ ), une autre acquisition a été réalisée sur une gamme de  $900\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.6 b).

La bande principale de la Figure III.6 a), centrée à  $780\text{ cm}^{-1}$  ainsi que celle située à  $480\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement associées aux vibrations « bending » et « rocking » de la liaison Si-C. Les autres bandes de cette figure sont peu discernables et sont étudiées sur la seconde acquisition.

La bande localisée à  $1540\text{ cm}^{-1}$  dans la Figure III.6 b) est également associée au SiC et traduit des vibrations harmoniques du SiC [116]. L'origine de la bande à  $2130\text{ cm}^{-1}$  reste non identifiée. Elle pourrait être associée à la vibration stretching Si-H<sub>x</sub> [117].

Dans cette même figure, la bande localisée respectivement à  $1065\text{ cm}^{-1}$  et à  $1075\text{ cm}^{-1}$  pour les poudres **S-SiC** et **SiC-C** correspond à la vibration « stretching » de la liaison Si-O. La position spécifique de cette bande, inférieure à une valeur de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique des oxycarbures de silicium [108]. L'épaule de cette bande, situé à environ  $1165\text{ cm}^{-1}$ , pourrait être causé par la présence de liaisons Si=O.

Plusieurs bandes associées à des groupements moléculaires contenant du carbone peuvent être relevées sur les spectres des deux poudres :

Une bande, apparaissant uniquement pour la poudre **SiC-C**, est présente à  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Elle peut être attribuée à une fonction liée à un carbone se trouvant sous la forme Si-CH<sub>x</sub>.

Une autre bande, présente sur les spectres des deux poudres et localisée à  $1385\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de déformation symétrique des groupements -CH<sub>3</sub>. La déformation asymétrique de ces groupements provoque l'apparition d'une bande à  $1470\text{ cm}^{-1}$  présente uniquement pour la poudre **SiC-C**. La quantité de groupements -CH<sub>3</sub> ne semble pas assez importante pour que la bande soit visible sur le spectre de la poudre **S-SiC**.

De la même façon, des bandes localisées entre  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2980\text{ cm}^{-1}$  et caractéristiques des vibrations C-H sont repérées pour la poudre **SiC-C**. Le léger épaulement présent dans la même zone sur le spectre de la poudre **S-SiC** traduit également la présence de ce type de groupement en plus faible quantité.

Enfin, la présence sur le spectre de **SiC-C** des bandes situées à  $1730\text{ cm}^{-1}$  et  $2875\text{ cm}^{-1}$  traduisent la présence de groupements aldéhydes C=O et de leurs groupements CH associés.

Les bandes localisées à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et sur l'intervalle  $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  sont représentatives de l'eau (vapeur d'eau dans l'atmosphère ou eau adsorbée par les poudres) et celle située à  $2350\text{ cm}^{-1}$  traduit la présence du CO<sub>2</sub> atmosphérique.

Le Tableau III.4 suivant regroupe l'ensemble des bandes identifiées des spectres des poudres **S-SiC** et **SiC-C**.

Tableau III.4. Bandes d'absorption caractéristiques des poudres **S-SiC** et **SiC-C**.

Nombre D'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration	Liaisons
480	Rocking	Si-C
780	Bending	Si-C
1065-1075	Stretching	Si-O (SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub> )
1165	Stretching	Si=O
1260	Bending	Si-CH <sub>x</sub>
1380-1470	Stretching	-CH <sub>3</sub>
1540	-	Si-C <sub>harmonique</sub>
1640	Bending	H-O-H
1730	Stretching	C=O
2130	Stretching	Si-H
2350	Stretching	O=C=O
2850-2980	Stretching	C-H
3400-3900	Stretching	H-O-H

- Analyses raman

Les trois poudres synthétisées ont également fait l'objet d'analyses par spectroscopie raman afin d'étudier le caractère plus ou moins ordonné de la structure.

La diffusion du faisceau sur les agglomérats de poudre provoque un bruit important sur les spectres et rend difficile leur interprétation. Néanmoins des bandes caractéristiques de la liaison Si-C peuvent être distinguées sur les spectres des trois poudres (Figure III.7). La bande dont l'intensité maximale est localisée à 780 cm<sup>-1</sup> indique la présence de structures SiC présentant des défauts d'empilement. De tels défauts, souvent observés dans des poudres SiC synthétisées par des procédés en phase vapeur [118], provoquent en effet l'élargissement et le déplacement vers les bas nombres d'onde du mode de vibration TO du β-SiC (800 cm<sup>-1</sup>) [119]. La présence de tels défauts d'empilement, lorsqu'ils sont en quantité suffisante, peut être détectée en diffraction X sous la forme d'une contribution de phase hexagonale [120], ce qui n'est pas le cas ici vraisemblablement à cause de la grande largeur des pics de diffraction causée par la taille nanométrique des grains. En revanche, elles contribuent visiblement à réduire la taille des domaines de diffraction cohérente ce qui se traduit par des tailles de cristallites inférieures à la taille des grains comme évoqué précédemment.

La large bande située entre 800 cm<sup>-1</sup> et 1000 cm<sup>-1</sup> est probablement composée des bandes principales TO et LO (970 cm<sup>-1</sup>) du β-SiC [121], [122].

Un ensemble plus facilement repérable, constitué d'au moins deux bandes localisées à 1350 cm<sup>-1</sup> et 1590 cm<sup>-1</sup>, manifeste la présence de structures de carbone désordonné. La bande D3, située vers 1500 cm<sup>-1</sup> et caractéristique d'une structure de carbone amorphe, contribue vraisemblablement à cet ensemble de bandes pour la poudre **SiC-C** [99].

Enfin, une faible contribution des liaisons Si-O [121], [123], caractérisées par la bande à 440 cm<sup>-1</sup> est repérable pour l'ensemble des poudres. Une autre bande, large et de faible intensité centrée sur 520 cm<sup>-1</sup>, est observée uniquement pour les poudres **S-SiC** et **SiC-Si** et indique la présence de liaisons Si-Si [124].

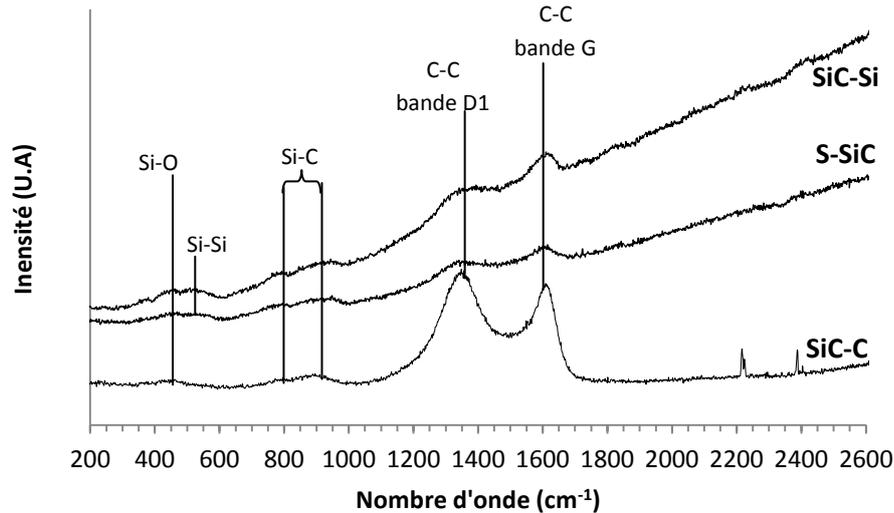


Figure III.7. Spectres raman des poudres **S-SiC**, **SiC-Si** et **SiC-C**.

- Discussion et bilan des analyses

Les différentes analyses chimiques et structurales révèlent que l'ensemble des poudres sont composées de carbure de silicium sous sa phase cubique. La présence de défauts cristallins, observés au raman, induit une taille de cristallites inférieure à la taille de grains observée au MET (typiquement 4 à 6 nm contre 15 à 17 nm). Les principales différences observées sur les trois lots de poudre concernent leur composition en oxygène et carbone. L'origine de la contamination à l'oxygène provient en partie des traces d'oxygène présentes dans le réacteur lors de la synthèse, et plus particulièrement de l'oxydation du silicium libre et des poudres de SiC lors de leur manipulation à l'air. La teneur du contaminant carbone est quant à elle contrôlée via la teneur en acétylène dans le mélange de précurseurs en pyrolyse laser. Outre leur quantité, ces deux contaminants adoptent parfois également des configurations différentes dans les trois poudres.

Le carbone libre est retrouvé dans les trois poudres selon les analyses raman et infrarouge, dans des proportions différentes cependant, comme peuvent l'indiquer les intensités des bandes raman et les teneurs massiques en carbone. La poudre **SiC-C** contient significativement plus de carbone libre que les deux autres. Le carbone est disposé en nanostructures (UBS) désorganisées et se présente, pour la poudre **SiC-C**, sous forme de coquille entourant le SiC et sous forme de particules libres de carbone turbostratique. Ces entités de carbone n'ont pas été observées en microscopie pour les deux autres poudres.

La présence de silicium libre est relevée dans les poudres **S-SiC** et **SiC-Si**, via la présence des liaisons Si-Si (raman). La quantité plus élevée en silicium libre dans **SiC-Si** est clairement reflétée par son coefficient E<sub>ox</sub> qui est plus important que celui de la poudre **S-SiC**.

Enfin, l'oxygène est présent dans les poudres sous trois formes différentes. Le carbone turbostratique, riche en hétéroatomes est susceptible de contenir des atomes d'oxygène, notamment sous la forme de liaisons C=O comme observé avec les analyses FTIR. Cet élément est également présent dans la configuration  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , qui est typiquement associée à la structure adoptée à la surface de nanoparticules de SiC. L'oxygène sous forme Si-O correspond vraisemblablement plus à la formation de silice à la surface de particules de silicium libre.

En résumé, la poudre **S-SiC** contient une quantité d'oxygène non négligeable (3,7%*m*) qui ne permet pas à proprement parler de la qualifier de stœchiométrique. Cependant sa teneur en O est moins importante que dans la poudre **SiC-Si** (5%*m*) et son coefficient  $E_{\text{ox}}$  est proche de celui calculé pour des poudres pures de SiC. De plus, des trois poudres, la poudre **S-SiC** est celle qui contient le moins de particules de silicium libre et de carbone libre.

La poudre **SiC-Si** possède la quantité la plus importante en silicium libre et donc en oxygène. La présence en petite quantité de carbone libre est également relevée.

Enfin, la poudre **SiC-C** est caractérisée par l'absence de silicium libre et la présence d'une quantité significative de carbone libre. Le faible coefficient  $E_{\text{ox}}$  de cette poudre peut être expliqué par l'absence de silicium libre, mais également par la coquille de carbone qui est susceptible de jouer un rôle de barrière protectrice face à l'oxydation.

Les synthèses par pyrolyse laser de poudres de compositions différentes se sont donc avérées concluantes et permettent alors d'envisager l'étude de l'influence des contaminants oxygène et carbone sur le frittage des matrices de SiC nanostructurées (Chapitre VI).

### III-2) Étude préliminaire : paramètres de frittage

Une première étude exploratoire a été réalisée afin d'observer le comportement d'une poudre SiC nanométrique lors d'un frittage par SPS. Celle-ci a été réalisée avec la poudre **S-SiC** afin d'affecter le moins possible par la présence de carbone libre ou de silicium libre (et donc d'une quantité trop importante en oxygène) les résultats et les conclusions associées.

Pour cette étude préliminaire, la poudre **S-SiC** a été directement insérée dans la matrice en carbone du SPS. Le choix des paramètres s'est basé essentiellement sur la littérature. Les températures de frittage de la plupart des études concernant le frittage SPS de poudres SiC nanométriques varient entre 1700°C et 2100°C. Ce frittage est souvent effectué sous vide avec des montées en température fixées entre 150°C/min et 200°C/min [20], [24], [85], [125], [126]. Dans notre cas une pression de 23 MPa, suffisante pour assurer le contact entre les pistons et la matrice, a été appliquée pendant l'ensemble du cycle. La vitesse de montée en température a été imposée à 185°C/min jusqu'à 1900°C. Le refroidissement a été initié immédiatement après avoir atteint cette température. La

courbe en pointillée de la Figure III.8 représente la variation de température mesurée pendant cycle de frittage.

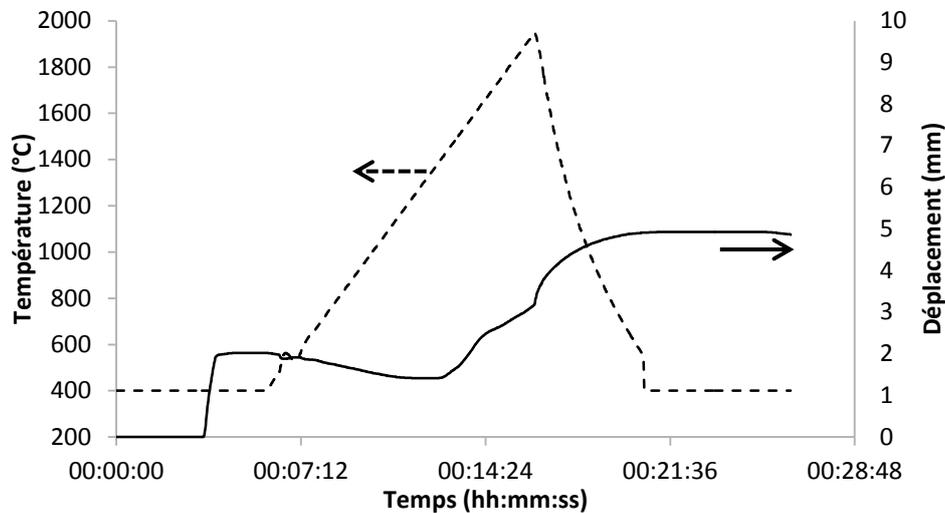


Figure III.8. Température mesurée (courbe en pointillée) et variation de position du piston lors du cycle de frittage de l'essai préliminaire.

### III-3) Étude préliminaire : caractérisations, résultats et analyses

La variation de position du piston supérieur pendant le cycle de frittage (courbe pleine, Figure III.8) permet d'estimer l'avancée de la densification de la poudre et de connaître la température de début de retrait. L'échantillon **S-SiC** montre ainsi un début de densification vers 1450°C qui est caractérisé par la descente du piston. Les prochains cycles de frittage tiendront compte de ce résultat en imposant une mise sous pression à cette température afin de contribuer et d'assister les phénomènes de densification déjà démarrés.

L'aspect macroscopique de l'échantillon après frittage et polissage grossier (afin de retirer le Papyex®), révèle une forte hétérogénéité entre la périphérie de la pastille, de couleur beige, et son centre de couleur noire (Figure III.9).

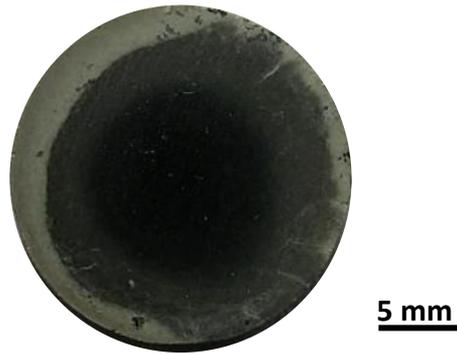


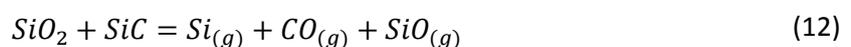
Figure III.9. Observation macroscopique de la poudre **S-SiC** frittée par SPS.

D'après les observations par MEB et les analyses chimiques, l'hétérogénéité est d'ordre structural et chimique. La structure en périphérie est fortement poreuse, avec une densité relative mesurée à 70%TD, et expose une taille moyenne de grain de l'ordre du micromètre (Figure III.10.a)). La teneur en oxygène relevée est de l'ordre de 1%<sub>m</sub>.

Le centre de la pastille présente au contraire une teneur en oxygène plus proche de celle mesurée dans la poudre avant frittage (3,5%<sub>m</sub>) et la structure est restée nanométrique (Figure III.10.b)) et moins poreuse (83%TD). Le grossissement des grains est toutefois inégal avec une large distribution en taille des grains (bornée entre 25 et 140 nm).

La croissance hétérogène des grains et le développement de la porosité dans la structure centrale de la pastille sont causés par l'état d'agglomération initiale de la poudre **S-SiC**. En effet la disposition des poudres, sous forme de chaînette, ne garantit pas un empilement idéal des particules et génère des porosités dans le cru dont la taille est bien supérieure à celle des particules. Comme souligné par Vassen et al. [23], l'état d'empilement des particules avant le frittage, et donc l'état de compacité atteint par la poudre, a un impact primordial pour la densité de l'échantillon après frittage. La taille nanométrique des particules de la poudre **S-SiC** contribue également à sa faible compacité [28], [127]. La très grande surface spécifique de ces nanopoudres augmente en effet les interactions entre les particules et diminue ainsi la densité maximale théorique pouvant être atteinte.

A la lumière des analyses chimiques qui montrent des évolutions différentes de la teneur en oxygène entre le centre et la périphérie de l'échantillon, associées à des microstructures radicalement différentes, l'oxygène joue également un rôle dans les mécanismes de croissance des grains et de densification pendant le frittage. Une faible teneur en oxygène résiduelle après frittage est en effet associée à une structure à gros grains alors qu'une teneur proche de la composition initiale de la poudre est mesurée pour une structure nanométrique. Le grossissement des grains est ici causé par les mécanismes de diffusion en phase gazeuse activés par les composées ( $\text{SiO}_{(g)}$  et  $\text{Si}_{(g)}$ ) produits lors la réaction (12) entre l'oxygène et le SiC.



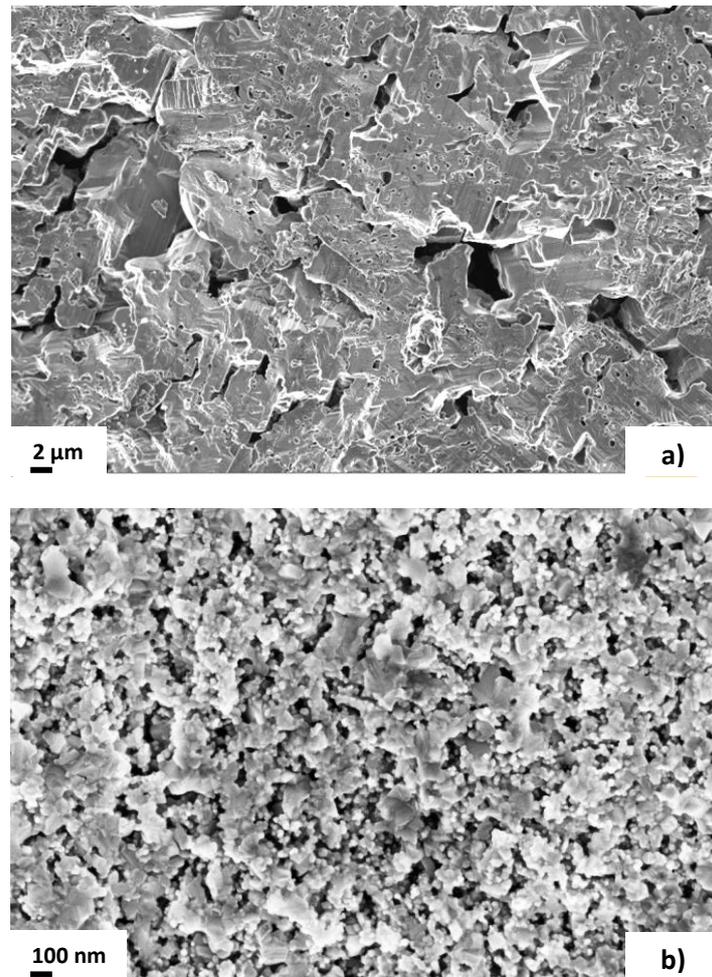


Figure III.10. Microstructure de l'échantillon fritté **S-SiC** en a) périphérie et au b) centre de la pastille.

Les résultats de cette étude préliminaire mettent donc en lumière trois principaux points critiques qui jouent sur l'homogénéité chimique et structurale des échantillons et donc sur leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques : l'état d'agglomération initial de la poudre, la maîtrise du cycle de frittage et la composition chimique de la poudre. Le contrôle de ces points est indispensable pour maîtriser l'obtention d'une structure SiC dense et nanostructurée afin d'observer par la suite l'effet de la nanostructuration sur les propriétés mécaniques.

Ainsi, un travail de dispersion des poudres **S-SiC**, **SiC-Si** et **SiC-C** fera l'objet d'une première étude (Chapitre IV). Un travail d'approfondissement centré sur l'effet des paramètres de frittage sur la microstructure des échantillons frittés constituera la deuxième étude de la partie I (Chapitre V). Une approche sur l'effet de la composition initiale de la poudre complétera ces travaux (Chapitre VI). Enfin des corrélations entre les microstructures et les propriétés mécaniques, électriques et thermiques seront établies dans le Chapitre VII) et viendront conclure cette première partie.



## Chapitre IV) Étude sur les procédés de dispersion des poudres SiC

Le travail de désagglomération a été effectué sur les trois gammes de poudres afin d'étudier leur comportement vis-à-vis d'une même méthode de dispersion.

### IV-1) Choix de la méthode de dispersion

La plupart des moyens et méthodes de dispersion du SiC trouvés dans la littérature consistent à disperser les poudres dans un milieu aqueux de pH contrôlé par sonication [61], [107], à l'aide d'un broyeur à bille [60], [128] ou encore par agitation magnétique [129] à l'aide de dispersants (notamment le polyéthylène imine (PEI) [62], [128] ou le polyacrylate d'ammonium [107], [130]).

La zone d'action d'une sonde de sonication agit uniquement sur quelques cm<sup>3</sup> et n'est efficace que pour des dispersions faiblement chargées. Cet outil ne peut alors pas assurer efficacement la dispersion d'un volume important de barbotine à fort taux de matière sèche et ne permet donc pas d'établir à partir d'une barbotine un lot de crus en nombre suffisant pour assurer une étude complète. Notons qu'un dispositif alternatif, développé au laboratoire Mateis, fait circuler en continu une barbotine dans la zone traitée par les ultrasons et permet ainsi de disperser un volume important de suspension.

Seuls les processus de dispersion par agitation magnétique et par broyage à bille ont alors été employés.

#### i. Dispersion par broyage à bille

Les poudres de SiC ont été dispersées dans un volume de 40 ml d'eau déionisée à l'aide du Dolapix A88 (2-amino 2-méthyl propanol - fourni gracieusement par la société Zschimmer&Schwarz) qui joue le rôle de dispersant. Ce dernier, qualifié de pseudo cationique, est particulièrement bien adapté aux poudres à base de silicium comme le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou le SiC. Plus de précisions sont fournies dans l'annexe. Afin de minimiser les risques de pollution, des billes de carbure de silicium de phase  $\alpha$  d'un diamètre de 5mm, procurées par la société Union Process, ont été ajoutées à la barbotine selon un ratio massique  $\frac{\text{masse}_{\text{poudre}}}{\text{masse}_{\text{billes}}}$  de 1:50. Malheureusement, aucune société ne s'est révélée capable de nous fournir des billes de SiC de plus faible taille, ce paramètre n'a donc pas pu être étudié dans l'étude. Le processus de dispersion a été assuré par un mélangeur tridimensionnel Turbula® (Type T2F, société WAB) à une vitesse de 75tr/min.

Si une dispersion efficace et une haute teneur en matière sèche (de l'ordre de 30%*m*) ont pu être obtenues avec les poudres **S-SiC** et **SiC-Si**, le broyage à billes n'a pas permis d'obtenir des barbotines avec des taux de charge supérieurs à 20%*m* pour la poudre **SiC-C**. Pour des taux supérieurs la forte augmentation de la viscosité a empêché une action de dispersion efficace des billes. Ce résultat est expliqué par le comportement moins hydrophile de cette poudre par rapport aux autres, notamment à cause de la faible présence à la surface des particules **SiC-C** de groupements Si-O (sous forme de silanol notamment) : ces groupements induisent en effet une bonne compatibilité avec des environnements polaires comme l'eau via la formation de liaisons hydrogènes. La présence d'une coquille de carbone autour de ces particules contribue également au manque d'affinité avec l'eau [107].

Des essais de dispersion dans l'éthanol à l'aide d'un dispersant adéquat (Dolacol - Zschimmer&Schwarz) ont également été réalisés pour la poudre **SiC-C**. Néanmoins le faible taux de charge obtenu ainsi que le mauvais comportement au séchage (fissuration et phénomènes de délamination des crus) ont invalidé cette voie d'expérimentation. Les travaux portant sur cette méthode de dispersion n'ont donc pas permis de réaliser des barbotines exploitables pour l'ensemble des poudres. La caractérisation des barbotines obtenues ne sera donc pas détaillée plus précisément dans ce manuscrit.

Cette piste d'un solvant alternatif à la voie aqueuse reste cependant intéressante et mériterait d'être spécifiquement étudiée, notamment vis-à-vis des problématiques d'oxydation des poudres qui seront mentionnées un peu plus loin.

## ii. Dispersion par agitation magnétique

- Protocole et contrôle de la dispersion

La dispersion par agitation magnétique a été effectuée dans un volume d'eau déionisée de 70 ml à l'aide d'un barreau magnétique protégé d'un revêtement PTFE.

Le protocole expérimental a consisté à ajouter progressivement et régulièrement de la matière sèche et du dispersant selon le schéma global ci-dessous :

1<sup>er</sup> jour : ajout de poudre : ~2,5 g  
J+1 : ajout de poudre : ~2,5 g  
J+2 : ajout de poudre : ~2,5 g  
J+3 : ajout de 0,33 g de Dolapix + 1 g de poudre  
J+4 : 1 g de poudre  
J+5 : ajout de 0,33 g de Dolapix + 1 g de poudre  
J+6 : 1 g de poudre

...

Ce protocole assez long est rendu nécessaire par la viscosité importante de la barbotine à chaque ajout de poudre : il faut alors attendre que la dispersion soit suffisamment avancée et donc que la viscosité ait baissé pour pouvoir effectuer un nouvel ajout de poudre sans bloquer l'agitateur. C'est le principal inconvénient de cette voie de dispersion lorsqu'on la compare à la sonication qui est efficace dès les premières dizaines de minutes de traitement.

Des taux de charges satisfaisants relativement similaires ont été obtenus pour les différentes barbotines par agitation magnétique, bien que la composition chimique des poudres ait influencée les teneurs finales.

Un taux massique en matière sèche ( $TMS = \frac{\text{masse}_{\text{poudre}}}{\text{masse}_{\text{Barbotine}}}$ ) de 30% avec un taux massique de dispersant ( $TMD = \frac{\text{masse}_{\text{Dolapix}}}{\text{masse}_{\text{Barbotine}}}$ ) de 3,5% a pu ainsi être atteint pour la barbotine constituée de la poudre **SiC-Si**. De la même façon une barbotine chargée à 28% de poudre **S-SiC** pour 3% de dolapix A88 et une autre chargée à 27% de poudre **SiC-C** (3% de dispersant) ont été réalisées.

Les teneurs de poudres plus faibles atteintes pour les barbotines **S-SiC** et **SiC-C** sont expliquées par la présence moins importante d'oxygène réduisant le nombre de sites actifs pour le dispersant.

Des contrôles réguliers par analyses PCS ont permis de suivre l'état de dispersion au cours du temps en mesurant la taille des agglomérats présents dans la barbotine.

Ces mesures ont montré que la dispersion par agitation magnétique est efficace pour réduire la taille des agglomérats des poudres initiales. La réduction en taille de ces agglomérats est probablement causée par une action d'auto-attribution de la poudre SiC mise en mouvement par l'agitation. La Figure IV.1 montre les diamètres moyens de ces agglomérats des différentes poudres avant et après dispersion.

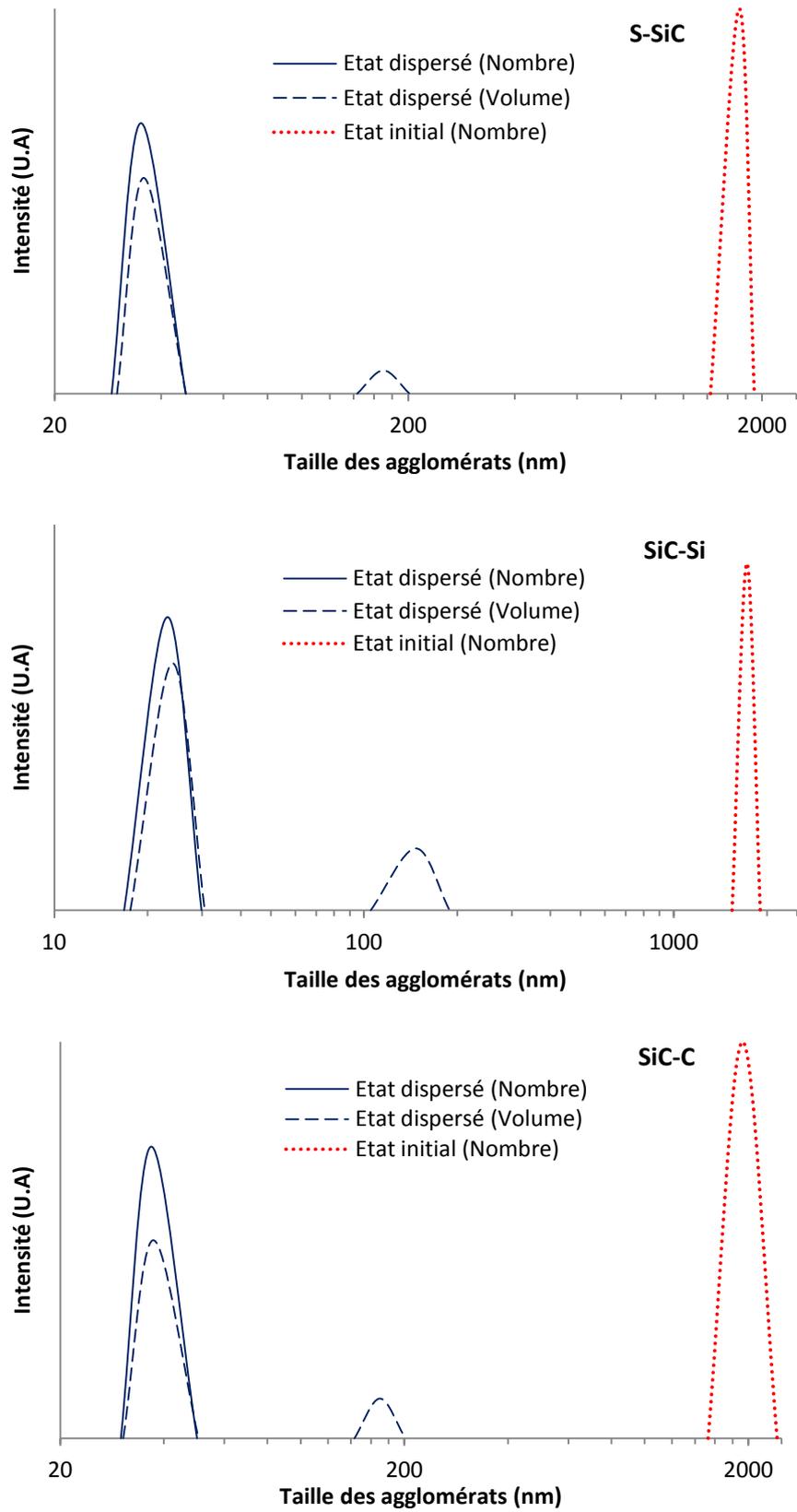


Figure IV.1. Diagramme PCS de distribution en taille des dispersions des poudres **S-SiC**, **SiC-Si** et **SiC-C**.

Pour l'ensemble des poudres les mesures par PCS avant dispersion montrent une large distribution monomodale centrée autour de 1-2  $\mu\text{m}$ . Bien que cette valeur soit peu précise à cause de la forme non sphérique des agglomérats (les modèles en PCS calculent un diamètre de giration hydrodynamique de particules sphériques), elle donne tout de même une indication suffisamment pertinente pour évaluer l'action du procédé de dispersion.

Après dispersion les poudres présentent globalement un même état d'agglomération, avec une distribution en taille principale localisée entre 20 et 40 nm en fonction de leur nature. Le pic exprimé en volume, situé vers 140-170 nm, indique la présence d'amas de plus grandes tailles. Cependant cette population d'amas est largement minoritaire étant donné que les intensités exprimées en volume dépendent de la taille des particules selon un facteur (taille)<sup>3</sup>.

De façon plus précise, le pic de distribution en taille majoritaire pour les poudres **S-SiC**, **SiC-Si** et **SiC-C** est respectivement centré à 35,7 nm, 24,1 nm et 37,5 nm. Ces valeurs sont plus élevées que celles relevées par observations MET. La différence est en partie expliquée par la méthode de mesure PCS qui renseigne sur le diamètre hydrodynamique d'une particule en suspension et non sur le diamètre de cette la particule. La présence de surfactants localisés à la surface des particules rendent ce diamètre hydrodynamique d'autant plus large. Les particules de carbone turbostratiques observés dans la poudre **SiC-C**, d'un diamètre moyen de 27,4 nm, peuvent également contribuer à la différence entre les valeurs MET et PCS. Il n'est toutefois pas exclu que les particules puissent encore être agglomérées par groupe de deux ou trois entités après dispersion.

#### IV-2) Protocole de mise en forme et caractérisations chimiques

Les barbotines ont par la suite été coulées de sorte à obtenir des crus de 2g de SiC. Après séchage à l'air et sous étuve les crus ont été mis en forme par compression uniaxiale (180 MPa) puis pré-densifiés à 360 MPa par compression isostatique à froid. Cette dernière compression a eu également pour rôle d'éliminer le gradient de contraintes mécaniques induit par les frottements des particules contre les parois lors de la compression uniaxiale [131]. Les densités des pastilles mesurées géométriquement sont comprises entre 1,43 et 1,55  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  soit des densités relatives calculées par rapport à la densité théorique vraie (TD) comprises entre 44% et 49%TD. La densité théorique vraie, qui permet de prendre en compte la teneur en oxygène (sous sa forme  $\text{SiO}_2$ ) et en carbone libre des crus, est calculée en appliquant la loi des mélanges pour la densité :

$$TD = \frac{1}{\frac{m\%_{\text{SiC}}}{D_{\text{SiC}}} + \frac{m\%_{\text{SiO}_2}}{D_{\text{SiO}_2}} + \frac{m\%_{\text{C}}}{D_{\text{C}}}} \quad (26)$$

Le processus de dispersion en voie aqueuse provoque en effet une oxydation non négligeable des poudres de SiC. Les analyses élémentaires en oxygène des crus montrent que le pourcentage en oxygène augmente d'environ 1%*m*. La teneur en oxygène du cru **SiC-Si** a ainsi été mesurée à 6,20%*m*, soit une augmentation de 1,2%*m*, et celle du cru **S-SiC** a augmenté de 1,15%*m* (4,85%*m*). L'oxygène dans le cru **SiC-C** a été relevé à 3,50%*m* ce qui représente une augmentation de 0,80%*m*.

La coquille de carbone disposée autour des particules de la poudre **SiC-C** ne semble plus jouer de rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation dans le cas de la dispersion par agitation magnétique. Il se peut que ce procédé provoque une détérioration de cette coquille facilitant ainsi l'accès de l'oxygène à la surface des particules.

D'après les analyses XPS des crus **S-SiC** et **SiC-C** aucune nouvelle espèce liée à l'oxygène n'est présente après dispersion : seule une augmentation massique des espèces oxydées déjà présentes dans les poudres est observée. Ainsi, pour la poudre **SiC-C** la proportion à la surface des espèces oxyde de silicium augmente de 10% à 18% (selon le calcul de l'aire de la bande XPS correspondante) mais aucune présence de liaisons Si-O associée à la silice n'est relevée. Les proportions atomiques des espèces  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  localisées à la surface des particules dispersées **S-SiC** augmentent également.

Les analyses par infrarouge des différents crus avant séchage sous étuve révèlent uniquement la présence de nouvelles liaisons associées au dispersant ( $-\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ,  $\text{C-NH}_2$  ou encore N-H).

Enfin, bien que le revêtement de l'aimant de dispersion soit dégradé, aucune trace de fluor ( $K\alpha = 0,677\text{KeV}$ ) dans les crus analysés n'est observée ni par XPS ni par EDS. (Figure IV.2). D'après la perte de masse des aimants, la teneur en PTFE dans ces crus est estimée à 3% par rapport à la matière sèche, ce qui devrait le rendre détectable en EDS s'il y avait eu une contamination étendue. D'autre part, ces spectres EDS attestent de l'absence d'autres contaminants, notamment métalliques, tout du moins dans la limite de la sensibilité de l'appareil.

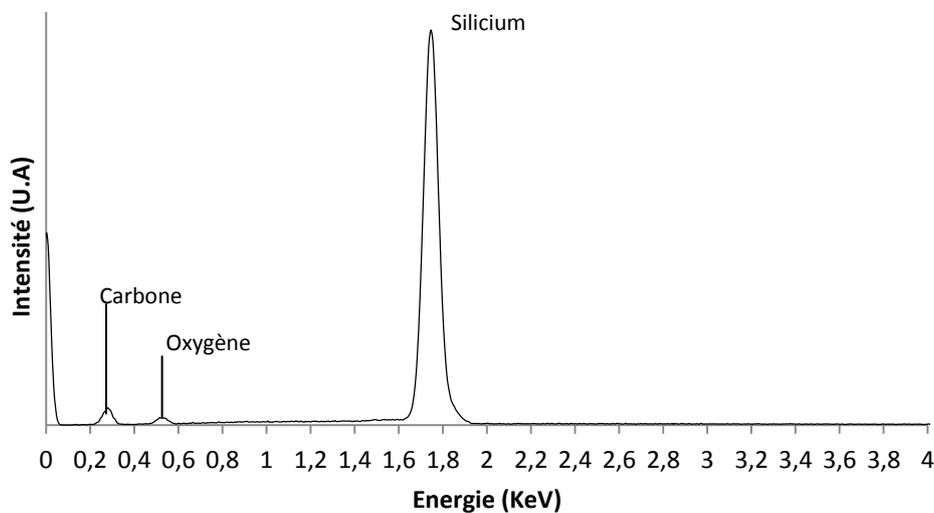


Figure IV.2. Spectre EDS du cru **S-SiC**.

Le processus de dispersion par agitation magnétique est donc concluant et permet de réaliser des barbotines bien dispersées avec des taux en matière sèche satisfaisants permettant d'obtenir des crus après coulage et compression d'une densité voisine de 50%TD. Il provoque néanmoins une augmentation non négligeable de la teneur en oxygène. Les particularités chimiques initiales de chacune des poudres (excès de silicium, excès de carbone ou absence d'excès) sont cependant conservées après dispersion.

## Chapitre V) Étude de l'influence des paramètres de frittage SPS sur la densification et la structure des matrices SiC

Compte tenu de la courbe de densification de la poudre **S-SiC** dans l'étude préliminaire, une pression de 70 MPa a été appliquée à partir de 1450°C pour le reste des expérimentations de frittage présentées dans ce manuscrit de thèse. Celles-ci ont été faites à partir des différentes gammes de crus décrites précédemment dans le Chapitre IV).

Dans ce chapitre l'influence des paramètres de frittage SPS (température, pression, temps de palier...) sur la microstructure de frittés SiC est étudiée.

### V-1) Étude paramétrique sur la température de frittage

Cette première étude paramétrique sur la température reprend et poursuit les travaux réalisés par le post-doctorant Fernando Lomello qui avait travaillé sur les crus de la gamme **SiC-Si**.

Cinq crus **SiC-Si** ont été frittés selon les mêmes paramètres et le même cycle de frittage (Figure V.1) à l'exception de la température de palier. Cette dernière a été variée de 1700°C à 1900°C par pas de 50°C entre chaque échantillon fritté. Notons que rigoureusement la température n'est pas le seul paramètre à changer : la vitesse de montée en température étant fixée, le temps total du cycle augmente avec la température. La différence maximale de temps de cycle (à temps de palier identique) entre l'échantillon fritté à 1700°C et celui fritté à 1900°C est d'environ 1 minute.

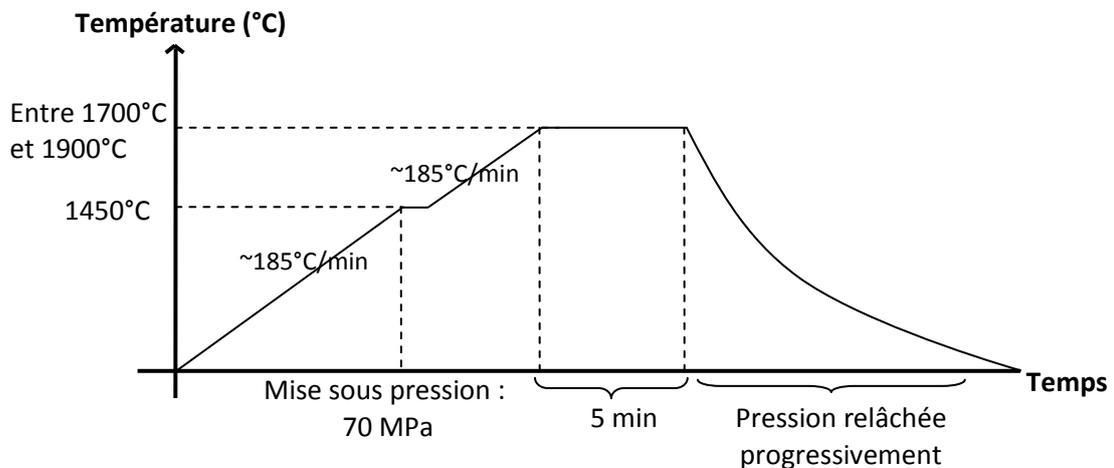


Figure V.1. Représentation schématique du cycle de frittage lors de l'étude paramétrique sur la température.

i. Couronne périphérique beige

Les différents échantillons après frittage présentent tous macroscopiquement et microscopiquement le même type d'hétérogénéité rencontré lors de l'étude préliminaire. Une couronne beige correspondant à une structure de type gros grains/gros pores (Figure V.2) peut ainsi être distinguée à la périphérie des échantillons. Les analyses chimiques élémentaires montrent que ce type de structure est associé à une faible teneur en oxygène (0,8%*m*) et indiquent que la présence de la couronne beige est due à la réaction (12) entre le SiC et l'oxygène initialement contenu dans la poudre.

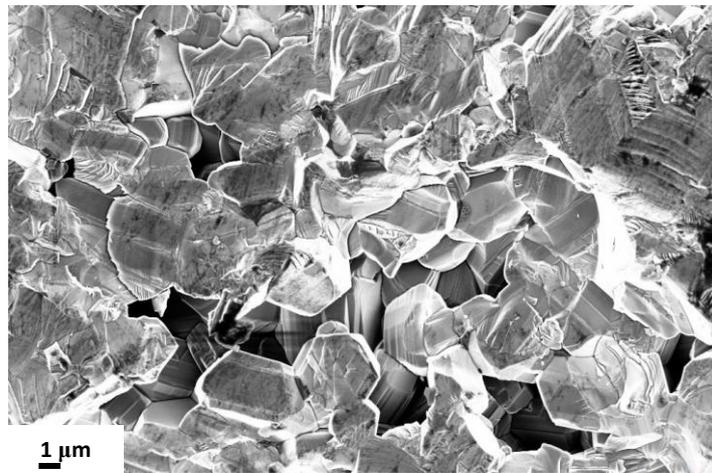


Figure V.2. Microstructure de la zone beige périphérique (1850°C).

Les analyses raman effectuées sur les couronnes blanches (Figure V.3) montrent que la structure associée est composée de SiC sous sa phase cubique (caractérisé par le mode de vibration TO à 800  $\text{cm}^{-1}$ ). Elles ne permettent cependant pas d'estimer sous quelle forme est l'oxygène relevé en faible quantité.

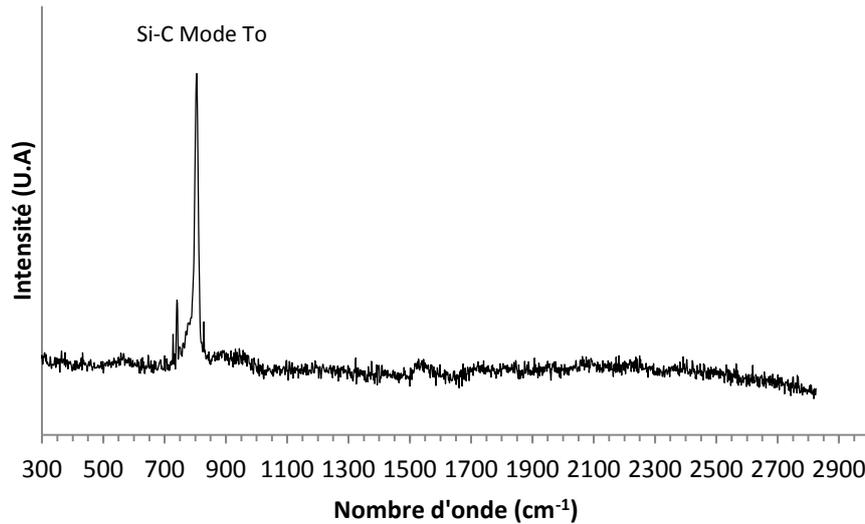


Figure V.3. Spectre raman de la zone périphérique beige de l'échantillon **SiC-Si** fritté à 1900°C.

La température de frittage a cependant une influence notable sur la largeur de la couronne périphérique beige. L'accroissement de la température provoque en effet une extension de la couronne de couleur beige vers le centre de l'échantillon signifiant la propagation de la réaction dans cette direction. La largeur de la couronne en fonction de la température est répertoriée dans le Tableau V.1.

La présence d'un gradient de température induit par le procédé SPS (voir Chapitre II) peut expliquer la forme en couronne. Le SiC étant isolant électriquement les bords de la pastille seront en effet exposés en premier aux températures les plus élevées. La température de la réaction (12) (environ 1450°C dans les conditions standards de température et de pression) sera donc atteinte tout d'abord à la périphérie puis ensuite au centre. Cependant les températures de frittage atteintes sont largement supérieures à 1450°C et le gradient de température n'est pas suffisant pour expliquer la présence de cette couronne.

Tableau V.1. Evolution de la largeur de la couronne beige avec la température.

Température de Frittage (°C)	1700	1800	1900
Largeur de couronne (en mm)	0-0,5	2,5-3	4-5

## ii. Partie centrale noire

En terme de composition chimique, la partie noire des différents échantillons contient environ 5,7% m en oxygène, valeur proche de celle relevée dans le cru (6,2% m), ce qui indique que la réaction entre le SiC et l'oxygène est restée modérée. La présence des bandes G et D1 (respectivement localisée à 1340  $\text{cm}^{-1}$  et 1580  $\text{cm}^{-1}$ ) associées à la bande 2D (2682  $\text{cm}^{-1}$ ) sur le spectre raman de

l'échantillon fritté 1900°C (Figure V.4) indique l'existence de structures organisées de carbone. Le carbone libre, estimé à 0,7% dans la poudre **Si-SiC**, peut être à l'origine de ces structures. Leur présence peut être également expliquée à la lumière des récents travaux de Miranzo et al. [15]. Ces derniers ont rapporté l'apparition de carbone structuré pour un cas similaire (SiC fritté par SPS) qui a été expliquée par les conditions de vide et de fortes températures rencontrées par l'échantillon lors du frittage. De telles conditions favoriseraient la décomposition des oxycarbures de silicium et du SiC : le carbone se restructure alors que le silicium forme un oxyde ou s'évapore. Ces hypothèses sont étayées par la possibilité de produire des structures carbonées comme du graphène ou des nanotubes de carbones à partir du SiC, lorsque celui-ci est porté à moyennes ou hautes températures sous vide [132]–[135]. La valeur du rapport  $I_{D1}/I_G$  de 1,6 (mesurée sur **SiC-Si** fritté à 1900°C) indique cependant que ces structures carbonées présentent de nombreux défauts. Ceux-ci peuvent être expliqués par un développement de ces structures soumis à une contrainte exercée par les grains, ou encore par des températures insuffisantes pour assurer l'organisation complète du carbone. Les bandes disposées autour de la bande 2D à 2440  $\text{cm}^{-1}$  (nommée D+D') et 2941  $\text{cm}^{-1}$  (D+D'), causées par des vibrations harmoniques des bandes D, signalent également la présence de défauts de structure [95]. Les autres bandes, situées à 795  $\text{cm}^{-1}$  et 963  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes To et Lo du carbure de silicium.

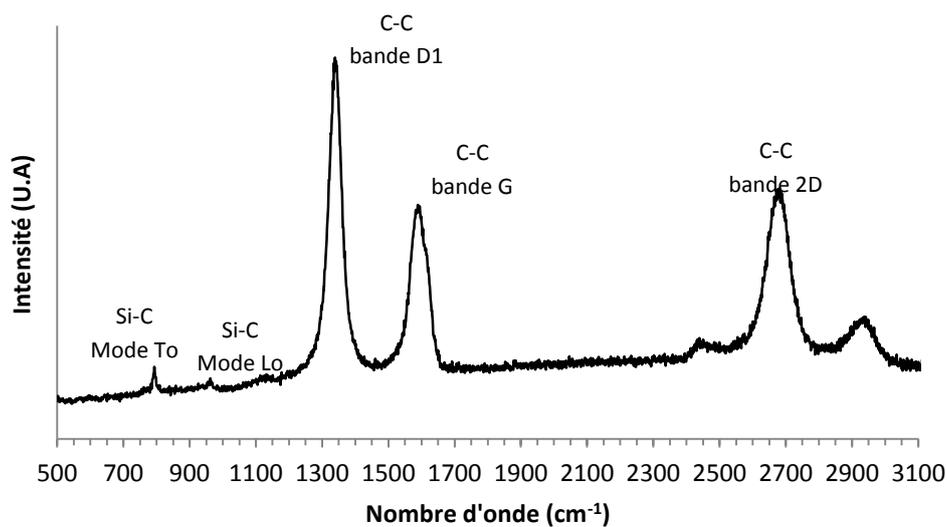


Figure V.4. Spectre raman de la zone centrale noire de l'échantillon **SiC-Si** fritté à 1900°C.

Les analyses DRX portées sur l'échantillon fritté à la plus haute température (1900°C) (Figure V.5) montre que le carbure de silicium reste sous sa forme cubique. D'autres pics indiquent la présence d'une phase secondaire de silicium pur. Une recondensation du silicium gazeux suite à la dissociation du SiC ou à la réaction entre SiC et l'oxygène (réaction (12)) peut être à l'origine de l'existence de cette phase. Ces pics peuvent également témoigner de l'excès de silicium déjà présent dans la poudre **SiC-Si**, bien que cet excès n'ait pas été détecté sur son diagramme DRX.

Enfin le pic indiqué par la flèche à  $33,6^\circ$  révèle la présence de défauts d'empilement dans la structure du SiC-Si fritté [120]. La présence initiale de défauts dans la poudre, comme suggéré par son spectre raman associé (Chapitre III), peut être à l'origine de ceux retrouvés dans les échantillons frittés. Ces défauts sont en effet éliminés généralement à des températures plus hautes que les températures de frittage employées dans notre cas [136]. Il n'est pas exclu que de tels défauts puissent apparaître avec la croissance des grains pendant le frittage.

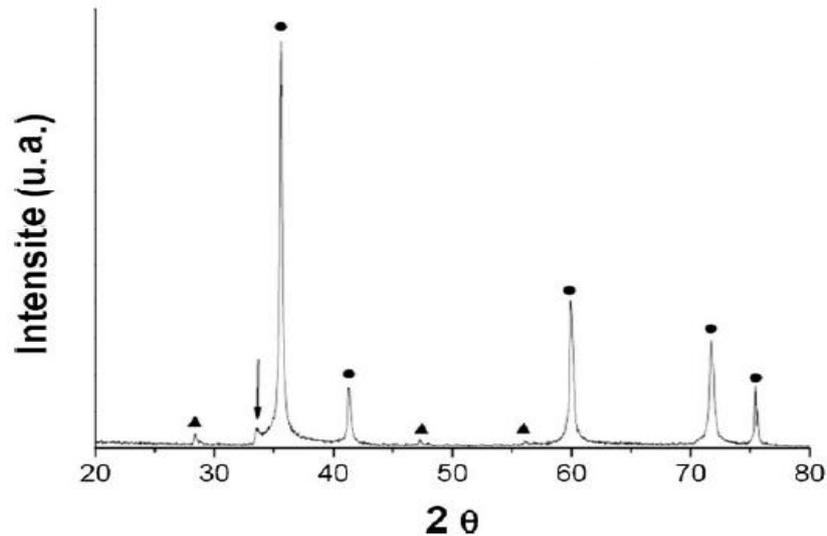


Figure V.5. Diagramme DRX de l'échantillon fritté à 1900°C (● 3C-SiC, ▲ H-Si). La flèche indique le pic témoignant de la présence de défaut d'empilement.

L'étude microscopique de la partie centrale (couleur noire) montre une évolution classique d'augmentation de la taille des grains (Figure V.6) et de la densité relative en fonction de la température de frittage (Figure V.7).

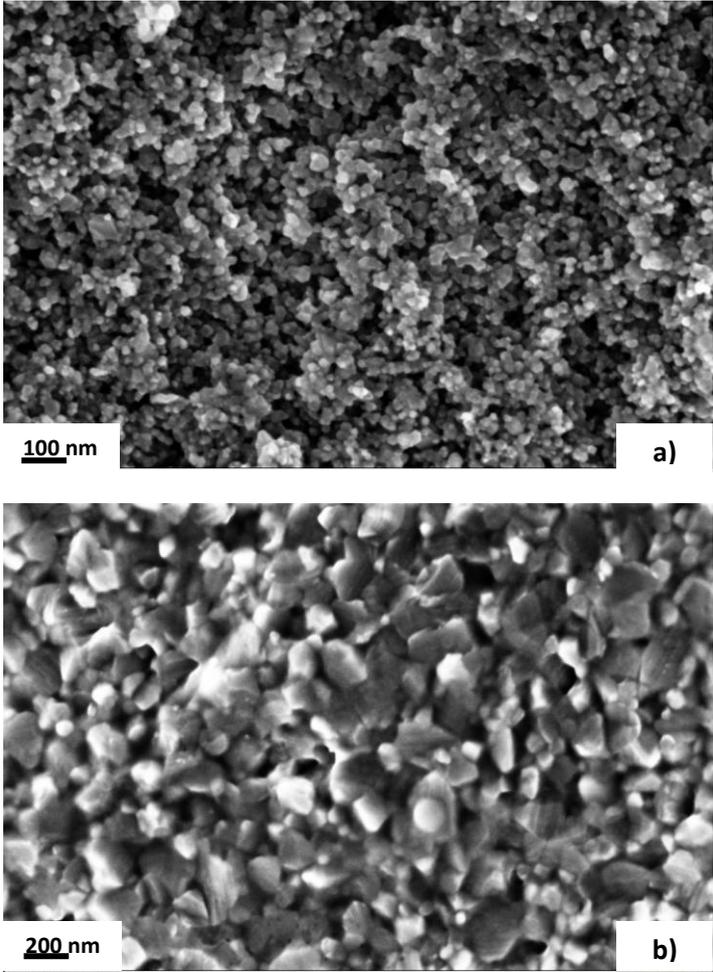


Figure V.6. Microstructure du centre des échantillons frittés à a) 1700°C b) et 1850°C.

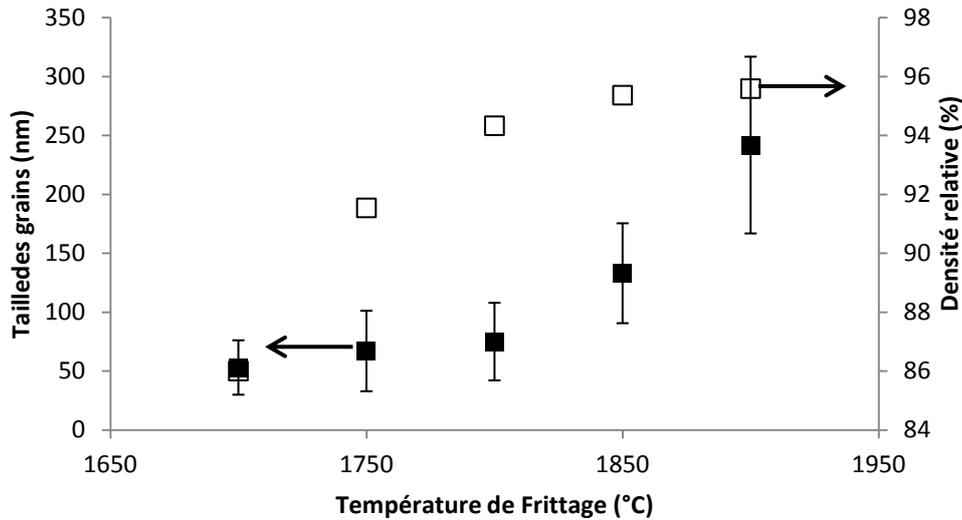


Figure V.7. Évolution de la taille des grains et de la densité avec la température de frittage des échantillons frittés SiC-Si.

Logiquement, les plus hautes températures permettent d'obtenir des échantillons plus denses mais favorisent le grossissement des grains. L'échantillon fritté à 1900°C présente toutefois des tailles des grains deux à trois fois supérieures à celui fritté à 1850°C pour une densité équivalente (respectivement 95,6%TD et 95,4%TD). De tels grossissements sont observés généralement en fin de frittage et sont expliqués par l'existence d'une distribution en taille des grains qui induit des gradients de contraintes (manifestés par la courbure des joints de grains). L'élimination de ces gradients, qui s'effectue par l'établissement d'un flux de matière des plus petits grains vers les plus gros, cause donc globalement l'augmentation du nombre de gros grains. L'autre effet délétère observé lors de l'augmentation des températures de frittage est l'agrandissement de la couronne périphérique siège de la réaction avec l'oxygène. En conséquence, la température de frittage de 1850°C apparaît comme le meilleur compromis entre densification, grossissement des grains et propagation de la réaction avec l'oxygène, et sera donc utilisée par la suite pour les autres études comme température de référence.

En complément de l'évolution attendue de la taille de grain et de la densification montrée par cette première étude paramétrique sur la température, d'autres enseignements peuvent être tirés par rapport à l'étude préliminaire. En effet, comparativement à l'étude préliminaire, la zone noire centrale de l'échantillon fritté à 1900°C possède une densité significativement plus élevée (95,6%TD contre 86%TD - ces valeurs étant calculées par rapport à une densité théorique des échantillons de 3,15 tenant compte de la teneur en oxygène - voir équation 26 dans le Chapitre IV) tout en conservant une structure de dimension nanométrique, avec des tailles de grains inférieures à 300 nm. Ceci justifie l'importance de la préparation des crus et de la mise sous pression imposée dès 1450°C.

## V-2) Étude paramétrique sur le temps de frittage

### i. Échantillon de référence **Ref-S-SiC**

Pour des questions de temps et de quantité limitée de cru, l'étude sur l'effet de la température n'a pas été reconduite sur l'échantillon **S-SiC**. La poursuite des études sur les paramètres de frittage SPS a été effectuée avec les crus **S-SiC**. Afin de s'assurer de la complémentarité des études, un échantillon de référence, fritté selon le cycle précédent à une température de 1850°C, a été réalisé et caractérisé. Il sera par la suite nommé **Ref-S-SiC**.

D'un point de vue macroscopique, cet échantillon présente les mêmes caractéristiques que celles rencontrées à hautes températures (au-dessus de 1800°C) pour les échantillons **SiC-Si**. La couronne périphérique beige atteint une épaisseur d'environ 3 à 3,5 mm (Figure V.8 a)).

La densité de 94,6%TD dans la partie centrale est cependant moins élevée que celle relevée pour **Si-SiC** fritté à 1850°C (95,4%TD). La microstructure de la partie centrale (Figure V.8 b) présente également une différence avec une taille de grain moyenne plus petite (105 nm) et une distribution en taille plus importante avec des grains allant de 50 nm à 160 nm. Enfin, la teneur en oxygène au centre de la pastille est relevée à une valeur de 4,73%*m* proche de celle du cru (4,85%*m*). La différence de comportement au frittage peut être causée par la quantité moins importante d'oxygène sous forme SiO<sub>2</sub> dans les poudres **S-SiC** par rapport aux poudres **Si-SiC**. En effet, bien que ce polluant soit connu pour ses effets délétères (réactions avec le SiC, propriétés mécaniques dégradées à hautes températures), il devient liquide aux températures de frittage et favorise vraisemblablement localement un transport de matière en phase liquide comme le ferait un ajout liquide.

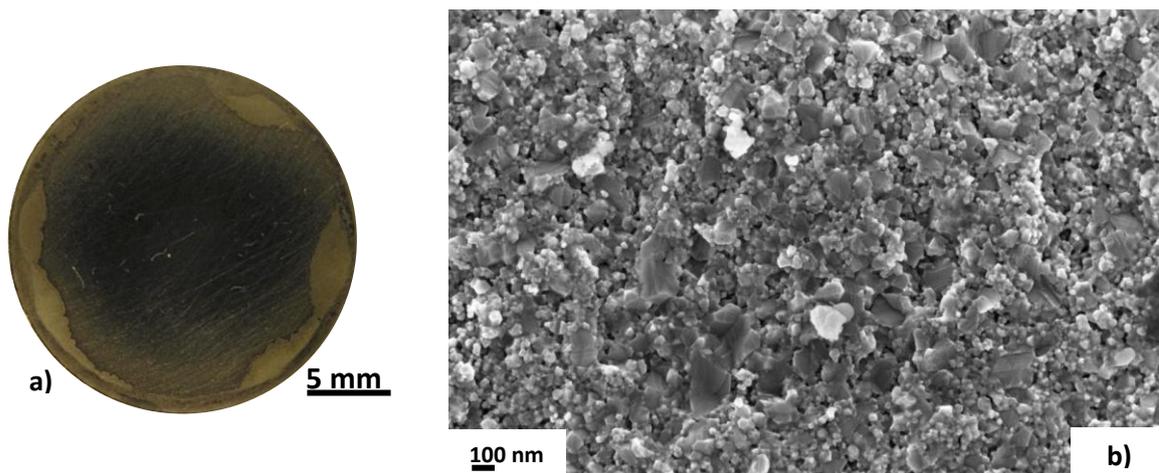


Figure V.8. Observation a) macroscopique et b) microscopique de l'échantillon **Ref-S-SiC**.

Globalement, l'échantillon **Ref-S-SiC** est donc assez proche de son homologue réalisé avec la poudre **SiC-Si** dans les mêmes conditions, malgré une densification et un grossissement de grains légèrement inhibés, probablement en raison de la plus faible teneur en impureté oxygène.

ii. Effet du temps de frittage

L'essai sur l'influence du temps de frittage a consisté à fritter une pastille selon le cycle de frittage de la pastille de référence **Ref-S-SiC** avec un temps de palier doublé (10 minutes au lieu de 5 minutes).

L'observation macroscopique de la pastille frittée (Figure V.9), rend compte d'une couronne périphérique d'une épaisseur quasiment doublée par rapport à celle de l'échantillon **Ref-S-SiC** (6 mm). Ce résultat est cohérent dans la mesure où l'augmentation de la durée du palier permet à la réaction entre l'oxygène et le SiC de s'étendre en direction du centre de la pastille.

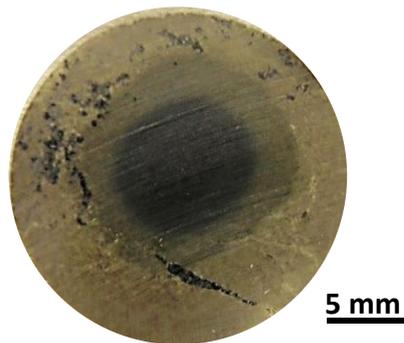


Figure V.9. Observation macroscopique de l'échantillon **S-SiC** fritté à 1850°C avec un temps de palier de 10 minutes.

L'augmentation du temps de palier, usuellement employée pour accroître la taille des grains et améliorer la densité d'un échantillon fritté, n'a dans notre cas pas vocation à être pratiquée à cause de la forte extension de la couronne périphérique.

### V-3) Étude paramétrique sur la pression mécanique

#### i. Effet de la charge appliquée lors du frittage

Pour cet essai le cycle de l'échantillon de référence a été appliqué avec une mise sous pression de 100 MPa au lieu de 70 MPa. Cet échantillon sera par la suite nommé **S-SiC-100**.

A première vue (Figure V.10) l'augmentation de la pression mécanique semble contribuer de façon bénéfique à la limitation de la couronne beige. La couronne beige sur l'échantillon fritté à 100 MPa est en effet pas ou peu visible et la pastille expose en lieu et place une couronne de couleur grise. Les observations par MEB (Figure V.11 a)) et les analyses chimiques montrent que cette couronne grise est constituée d'une structure intermédiaire, poreuse mais avec des tailles de grains encore nanométriques, avec une teneur en oxygène de 4,4%*m*.

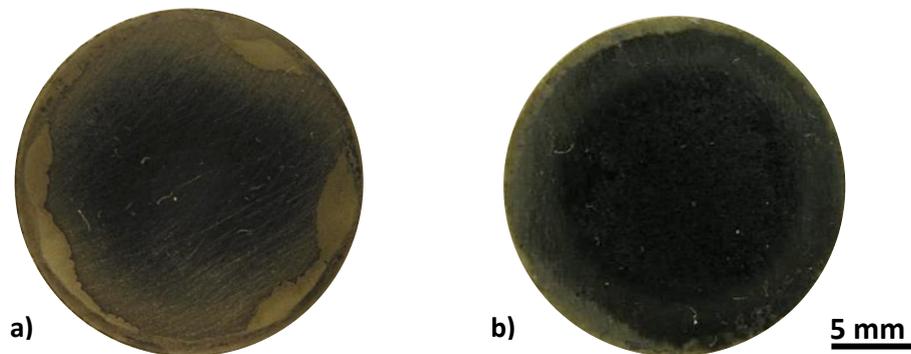


Figure V.10. Observation macroscopique des échantillons a) **Ref-S-SiC** et b) **S-SiC-100**.

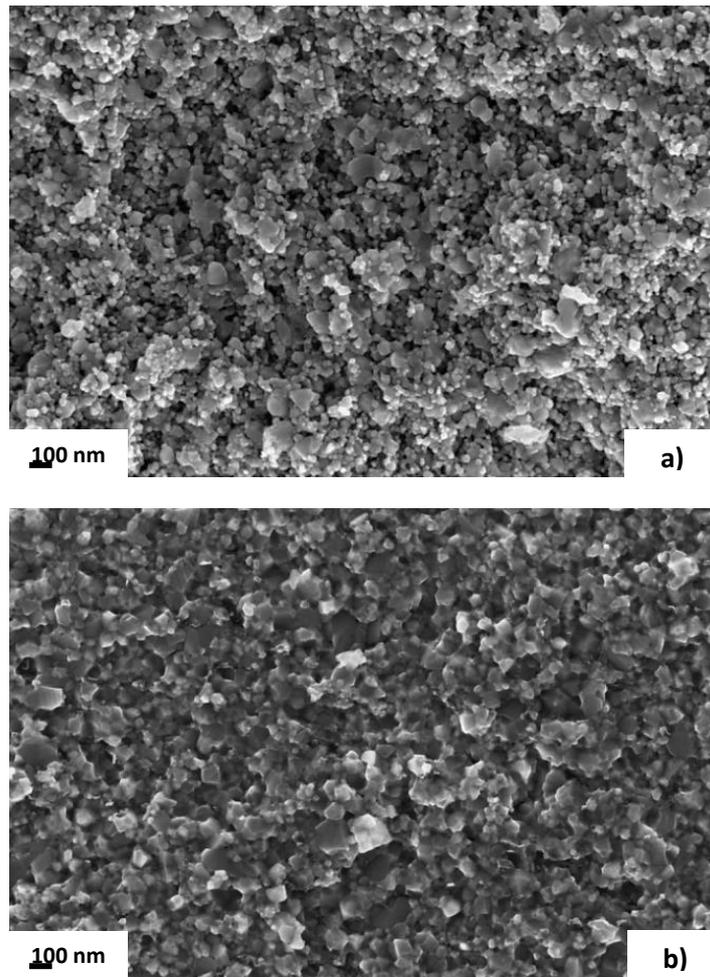


Figure V.11. Observations microscopiques de l'échantillon **S-SiC-100** a) au niveau de la couronne grise et b).au niveau de la partie centrale noire.

L'augmentation de la pression se révèle également bénéfique pour la densité et l'homogénéité de la structure centrale et le maintien d'une structure nanométrique (Figure V.11 b)). La densité de cette partie noire est en effet de 95,6%TD pour une taille moyenne de grains equiaxes de 92,3 nm et une distribution relativement étroite, allant d'environ 65 nm à 130 nm.

L'échantillon **S-SiC-100** montre ici les caractéristiques les plus intéressantes, avec une structure centrale dense, nanométrique et majoritaire par rapport à une couronne plus poreuse mais dont la nature nanométrique et chimique est conservée. Il a fait alors l'objet d'analyses structurales et chimiques plus poussées.

ii. Étude chimique et structurale de la partie centrale de l'échantillon **S-SiC-100**

D'après les analyses chimiques, les éléments silicium, carbone et oxygène sont répartis selon les proportions massiques respectives suivantes : 67,9%, 27,2% et 4,8%.

Les analyses par XPS, portées au cœur de l'échantillon sur une des faces fracturées, donnent des indications sur la composition des joints de grains. Les faciès de rupture des échantillons observés au MEB (Figure V.11 a)) correspondent en effet typiquement à une rupture intergranulaire et exposent donc principalement les joints de grains en faciès de rupture, favorisant ainsi leur analyse XPS.

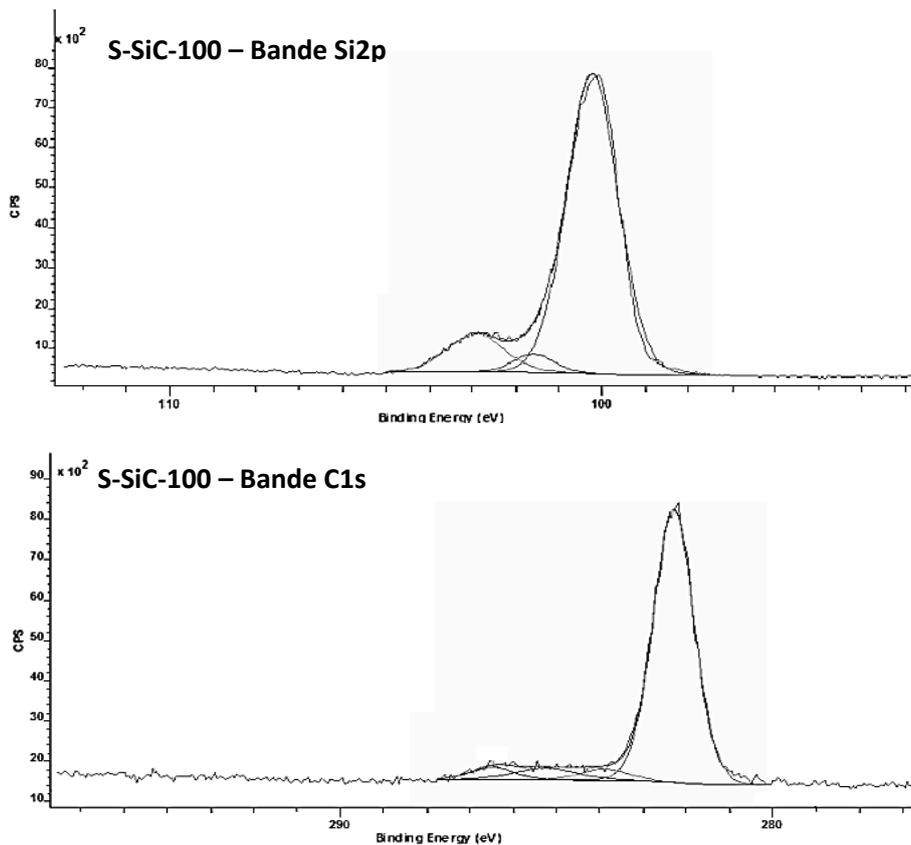


Figure V.12. Spectres XPS des bandes du silicium et du carbone de l'échantillon **S-SiC-100**.

Selon les estimations quantitatives la concentration en oxygène à la surface et aux joints de grains, qui s'élève à 17%, est bien plus importante que la valeur moyennée de 4,8% du massif (mesure analyseur Horiba). D'après le spectre de la bande du silicium. (Figure V.12), l'oxygène est, comme pour la poudre **S-SiC**, sous forme d'oxycarbure de silicium (101,6 eV) et de silice (103 eV).

En plus des deux bandes déjà observées dans la poudre (Si-C à 282,3 eV et C-C/C-H à 283,9 eV) le spectre C1s (Figure V.12) est composé de deux bandes supplémentaires situées à 285,3 eV et 286,5 eV. Ces deux nouvelles bandes peuvent être associées aux liaisons C-O appartenant à un composé  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ou à un composé carboné [112]–[115].

Tout comme l'échantillon **SiC-Si** fritté à 1900°C la présence des bandes D1, G et 2D sur le spectre raman de la partie centrale noire de l'échantillon **S-SiC-100** rendent compte de l'existence de carbone organisé (Figure V.13) contenant une quantité assez importante de défauts d'après la valeur de 1,3 du rapport  $I_{D1}/I_G$ . Les deux hypothèses sur l'origine de ce type de structure exprimées précédemment avec le fritté **SiC-Si** sont dans le cas de **S-SiC-100** également valables. La très faible teneur initiale en carbone libre dans la poudre **S-SiC** rend cependant l'hypothèse de la décomposition du  $SiO_xC_y$  et/ou du SiC lors du frittage plus probable.

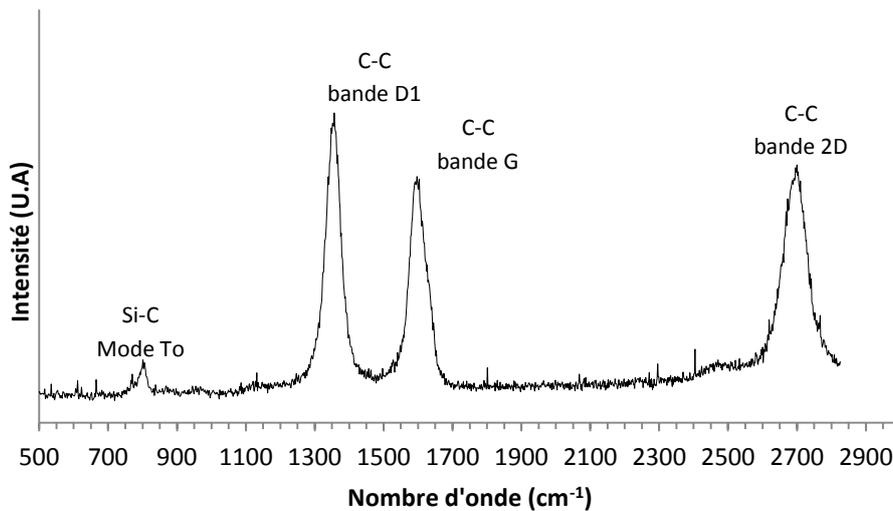


Figure V.13. Spectre raman de la partie centrale noire de l'échantillon **S-SiC-100**.

Selon le spectre DRX de cet échantillon (Figure V.14) le SiC est sous sa phase cubique avec cependant des défauts d'empilements, signalés par le pic localisé à 33,6° (signalé par une flèche). Aucune trace de silicium libre n'est relevée. L'origine du silicium dans l'échantillon **SiC-Si** fritté à 1900°C (Figure V.5) est dès lors probablement plus due à la présence de silicium libre dans la poudre ou à la réaction (12) qu'à la décomposition supposée du SiC pendant le frittage.

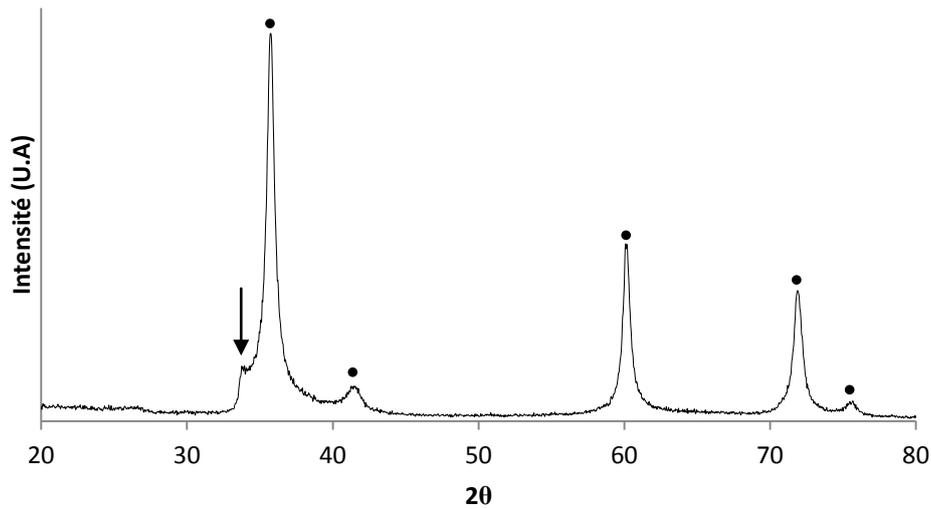


Figure V.14. Diagramme DRX de l'échantillon **S-SiC-100** (● 3C-SiC). La flèche désigne le pic témoin de la présence de défaut d'empilement.

Les observations de cet échantillon par HR-MET, associées à des analyses EDS, ont permis d'analyser plus finement la structure et de localiser les différents éléments chimiques.

Des observations en mode « hollow cone » (Figure V.15 b)), qui permettent d'exposer l'ensemble des grains de SiC d'orientations cristallines différentes, mettent en exergue les porosités ou encore les domaines amorphes. Des domaines particuliers, localisés principalement aux points triples, sont repérés (Figure V.15 a)). Les observations à plus forts grossissements au niveau de ces points triples ne permettent pas de distinguer une quelconque organisation cristallographique mais plutôt des entités structurées (Figure V.16). Ces dernières peuvent être associées au carbone organisé mis en évidence par la présence des bandes D, G et 2D sur le spectre raman (Figure V.13). Les pointés EDS et les cartographies indiquent que ces domaines aux points triples sont riches en oxygène et en carbone (Figure V.18 et Figure V.19).

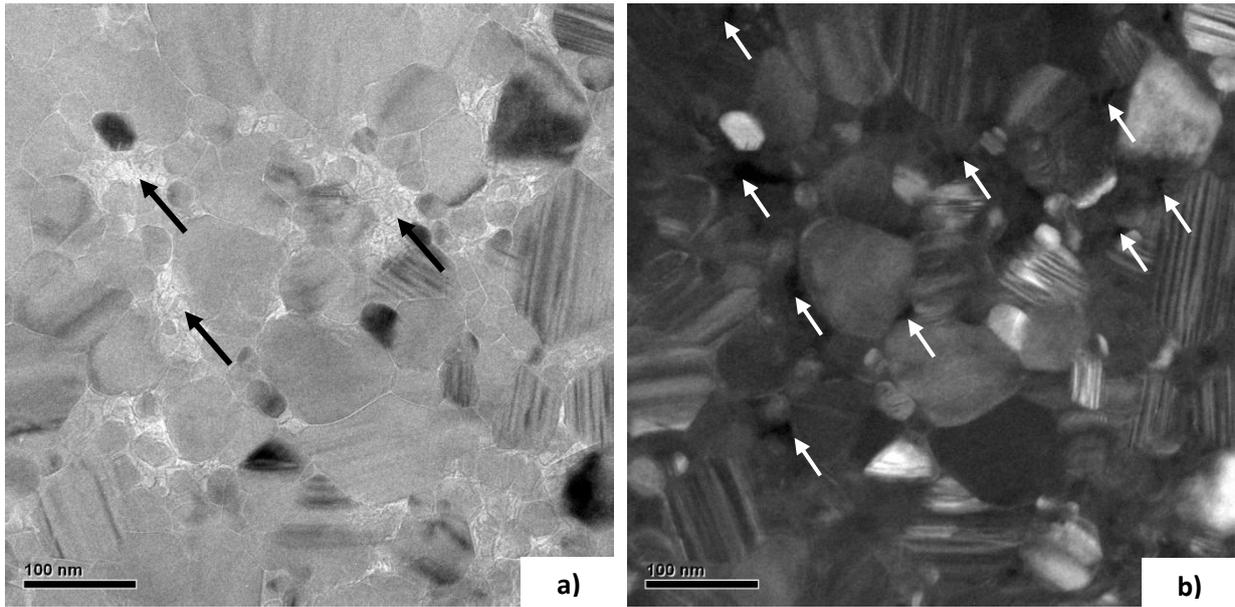


Figure V.15. Observation par HR-MET de la structure de l'échantillon **S-SiC-100** a) en champ clair (les flèches noires désignent les structures carbonées) et b) avec le mode Hollow cone. Les domaines noirs désignés par les flèches blanches indiquent les porosités ou les domaines amorphes.

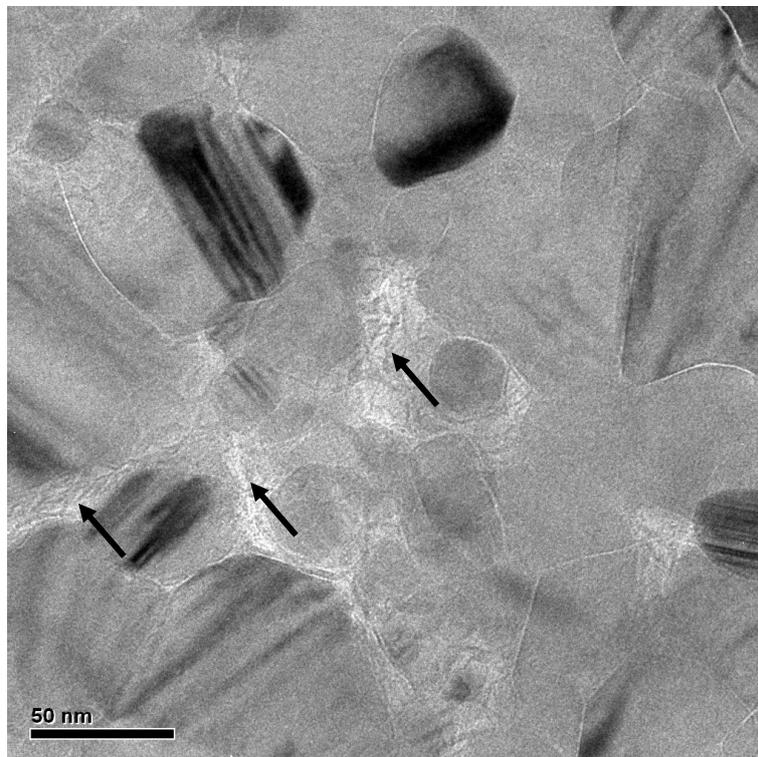


Figure V.16. Observation par HR-MET des entités localisées aux points triples (indiquées par les flèches).

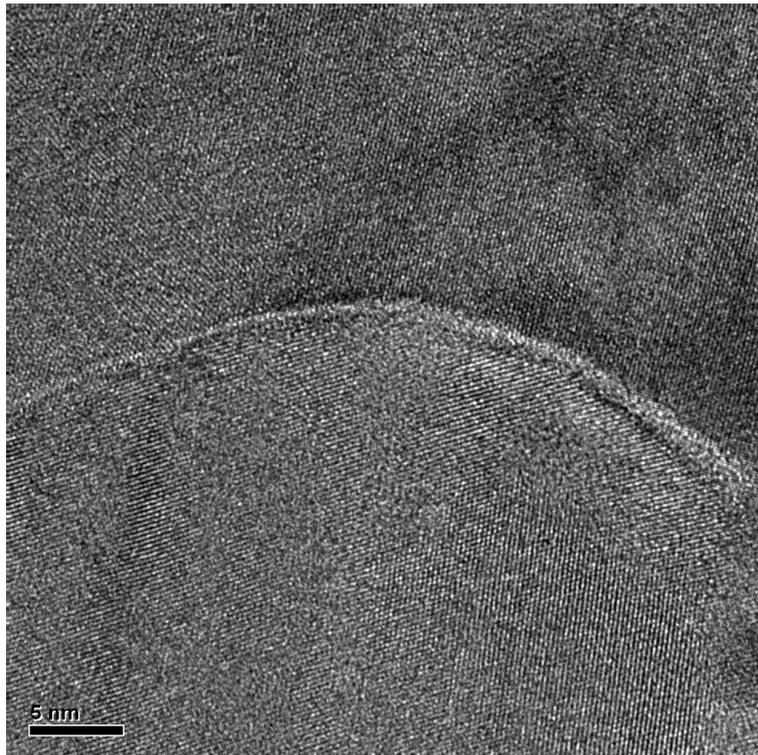


Figure V.17. Observation par HR-MET de la structure au niveau des joints de grains.

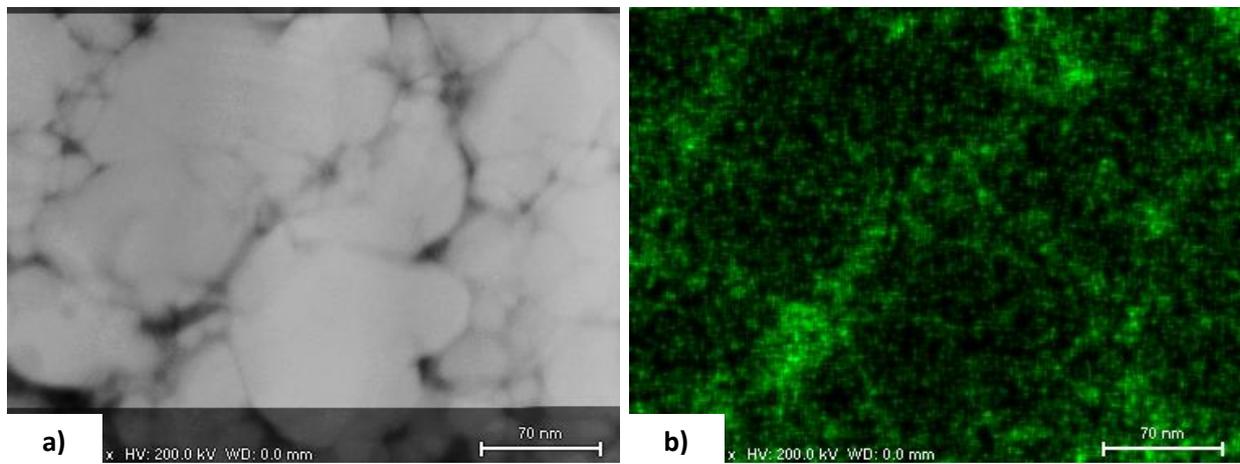


Figure V.18. Cartographie EDS effectuée sur la zone a), avec b) la répartition en oxygène.

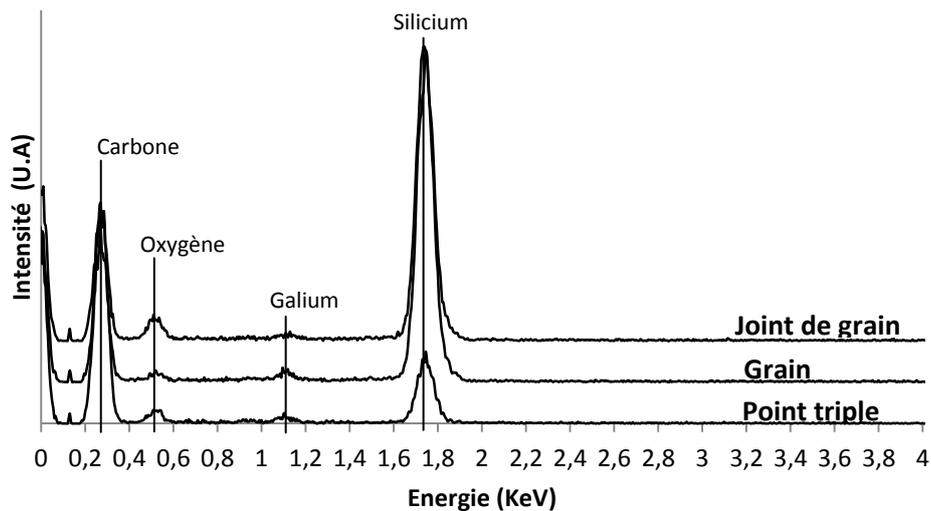
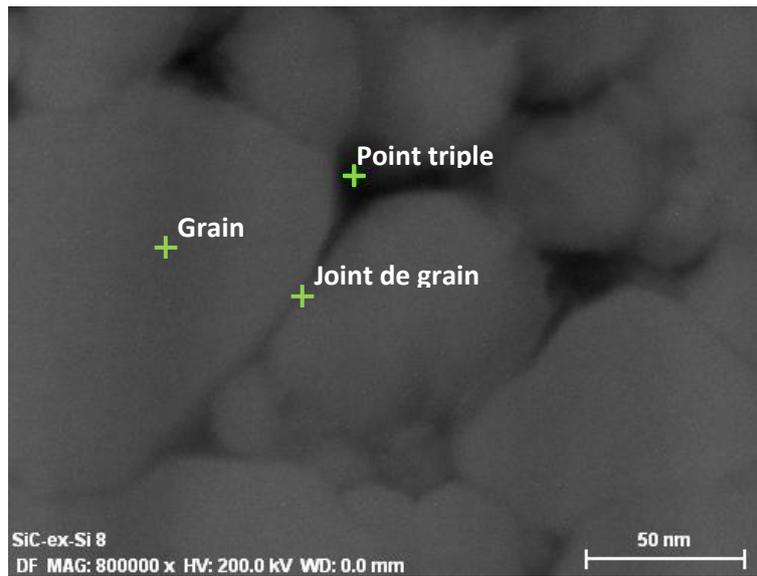


Figure V.19. Spectres EDS du grain, du joint de grain et du point triple. (La contamination au Galium est due à la coupe FIB)

Les pointés EDS révèlent également une présence d'oxygène au niveau des joints de grains (Figure V.19). Les clichés à plus forts grossissements exposent des joints de grains cristallins de quelques Angström seulement (Figure V.17). Ces données corroborent de précédentes études portant spécifiquement sur les joints de grains du SiC [42], [43], [85] dans lesquelles il est supposé que l'oxygène localisé aux joints est sous forme d'oxycarbure de silicium. Gu et Kaneko rapportent dans leur travaux [69], [137] que la largeur du joint de grain mesuré d'un point de vue de la composition chimique est plus importante que celle observée du point de vue structural. De tels résultats traduisent l'existence d'un joint de grain avec une seule interface, contrairement au cas d'un joint de

grain amorphe présentant deux interfaces (Figure V.20). Ainsi les joints de grains du SiC sont constitués par des oxycarbures de silicium  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  qui voient leur rapport  $x/y$  diminuer progressivement en s'éloignant du centre du joint afin d'accommoder progressivement leur structure à celle du carbure de silicium.

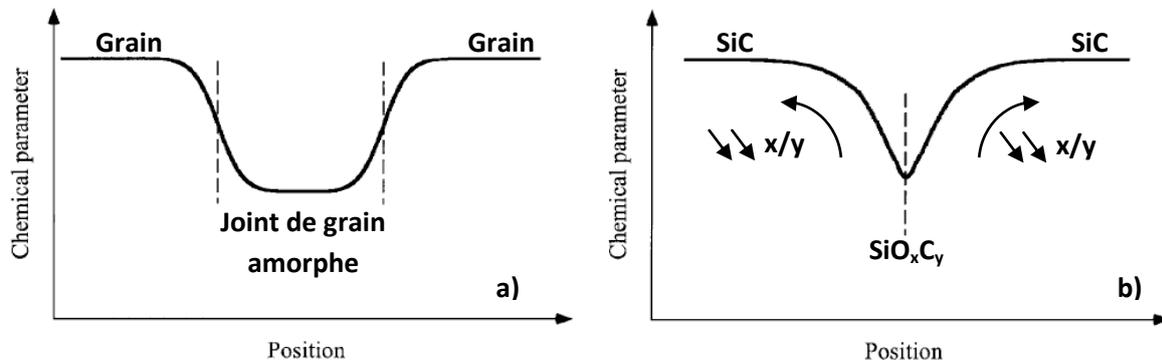


Figure V.20. Schéma représentant deux types de joints de grains avec a) un joint de grain amorphe et b) le joint de grain rencontré dans le cas du SiC. Les lignes en pointillées indiquent les interfaces (d'après [69]).

En résumé l'échantillon **S-SiC-100** possède une structure dense et nanométrique contenant notablement des défauts d'empilement. L'oxygène contenu dans cet échantillon est présent probablement sous forme de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  aux joints de grains, alors que la silice est plutôt localisée aux points triples. Des structures de carbone organisé, vraisemblablement issues de la décomposition de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ou/et du SiC lors du frittage, sont également situées à ces points triples. Il n'est pas exclu que ces structures intègrent en leur sein de l'oxygène induisant des défauts comme peuvent le suggérer les spectres XPS et l'indice raman  $I_{D1}/I_G$ .

#### V-4) Discussion et synthèse sur l'effet des paramètres de frittage

D'un point de vue thermodynamique la réaction entre l'oxygène et le carbure de silicium (équation (12)) peut être interprétée par la constante d'équilibre  $K_{eq}$  (en supposant l'oxygène sous forme de silice ; en toute rigueur il faudrait aussi considérer la partie de l'oxygène lié au SiC sous la forme oxycarbure détectée en XPS) :

$$K_{eq} = \frac{P_{eqSi} \cdot P_{eqSiO_2} \cdot P_{eqCO}}{\alpha_{SiC} \cdot \alpha_{SiO_2}} \quad (27)$$

Où  $P_{eq_n}$  est la pression partielle à l'équilibre de l'espèce n et  $\alpha_n$  l'activité chimique de l'espèce n.

En considérant ce coefficient, la réaction entre la silice et SiC est gouvernée par la pression partielle des produits de réaction, étant donné que l'activité chimique d'un composé solide est égale à 1.

Pour une constante thermodynamique  $K$  supérieur à  $K_{eq}$  la réaction entre le SiC et les composés oxydés n'est pas favorisée et les gaz qui en sont issus ne sont dès lors plus produits. Ainsi, plus les pressions partielles des produits  $SiO_{(g)}$  et  $CO_{(g)}$  se rapprochent de leur valeur de pression à l'équilibre, plus la réaction est limitée. Des valeurs de pressions supérieures à celles atteintes à l'équilibre signifient l'arrêt de cette réaction.

L'effet bénéfique de la charge mécanique sur la diminution de la couronne périphérique est alors expliqué par la réduction de la porosité ouverte et par conséquent par la difficulté grandissante à évacuer les produits gazeux. Ce faisant la pression partielle locale des gaz de réaction peut atteindre des valeurs se rapprochant des valeurs d'équilibre. L'effet de fortes charges mécaniques sur la capacité de rétention des gaz de réaction a été envisagé par Vassen [23] et Shinoda [43] lors de travaux portant sur du SiC fritté par HIP (pour des dégazages de gaines effectués avant 1450°C).

La figure spécifique en forme d'anneau beige en périphérie, témoin caractéristique d'une réaction entre SiC et l'oxygène, est donc favorisée par la mise sous vide (environ 1 Pa) imposée lors du frittage. La périphérie de l'échantillon est en effet directement exposée au vide et les pressions partielles des produits gazeux sont maintenues à de très faibles valeurs. La propagation de la réaction vers le centre de la pastille est alors expliquée par développement de la porosité ouverte qui expose progressivement de nouvelles surfaces au vide. Rappelons également que la distribution spécifique du gradient de température contribue d'autant plus à l'initiation de la réaction à la périphérie et au phénomène de propagation vers le centre puisque les températures les plus élevées sont atteintes en premier au bord des pastilles.

Le rôle prépondérant du vide, ou plutôt de la faible pression partielle des produits gazeux  $SiO_{(g)}$  et  $CO_{(g)}$ , est mis en évidence par une expérience portée sur deux échantillons de poudres **S-SiC** pressés et recuits à 1300°C pendant 1h, l'un sous une atmosphère d'argon à pression atmosphérique et l'autre sous un vide de 1 Pa (conditions de frittage naturel, sans pression mécanique). Les deux échantillons obtenus sont exposés dans la Figure V.21. La couleur et la teneur en oxygène (3,7%*m*) pour l'échantillon recuit sous argon sont les mêmes que celles avant recuit alors que l'échantillon recuit sous vide montre une couleur beige pour une teneur en oxygène de 2,8%*m*. Ainsi, bien que la température de recuit soit inférieure à celle requise pour la réaction délétère décrite par l'équation (12), celle-ci est bel et bien initiée pour l'échantillon fritté sous vide où les pressions partielles des produits de réaction sont maintenus très bas.

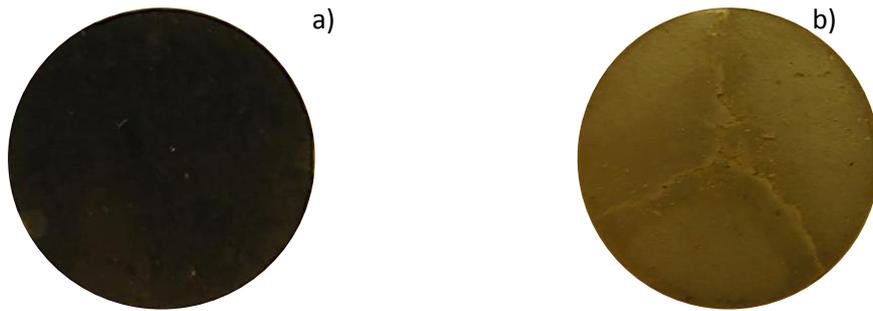


Figure V.21. Échantillons de nanopoudres **S-SiC** pressés et recuits à 1300°C pendant 1H a) sous Ar et b) sous vide.

La Figure V.22 résume schématiquement le mécanisme de propagation de la réaction SiC/SiO<sub>2</sub>.

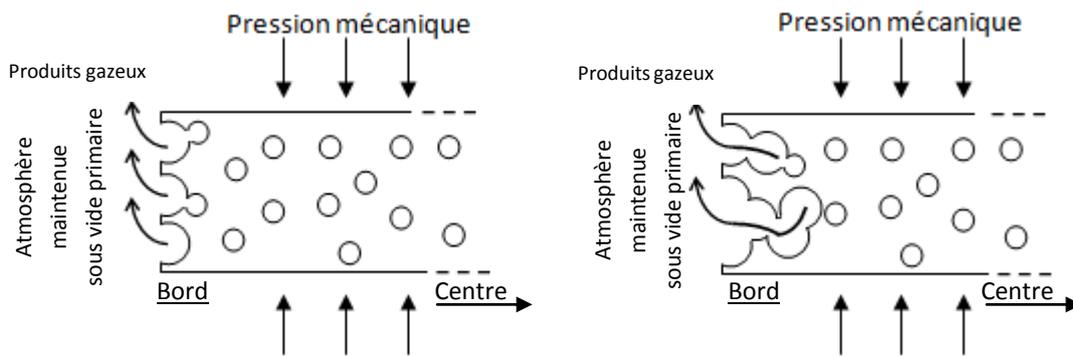


Figure V.22. Représentation schématique de l'évolution de la propagation de la réaction SiC/SiO<sub>2</sub>.

L'effet du temps de frittage est alors simple à expliquer : pour un frittage sous vide, plus celui-ci est long plus la réaction SiC/O avance en développant de nouvelles structures poreuses qui permettent à leur tour l'entretien de la réaction par l'évacuation des produits gazeux.

En plus d'augmenter le temps de frittage (pour une vitesse de montée en température constante), une augmentation de la température de palier permet d'accroître la vitesse de diffusion des réactifs et d'apporter plus d'énergie cinétique aux gaz qui s'échappent alors plus facilement de la structure.

Les paramètres de frittage comme le temps de palier, la température et la pression mécanique permettent donc de contrôler le comportement de la réaction entre SiC et l'oxygène. Cependant seul le paramètre de pression mécanique est efficace pour réduire cette réaction tout en contribuant à l'obtention d'une matrice dense et nanostructurée. Réduire la température ou le temps de frittage dans le but d'éviter la réaction est en effet néfaste pour la bonne densification d'un matériau.

Un confinement plus efficace des échantillons pendant le frittage (au moyen d'une gaine comme il en existe en HIP par exemple) permettrait de maintenir une pression partielle des produits de réaction plus importante pour ainsi obtenir une structure plus homogène.

## Chapitre VI) Étude de l'effet de la composition chimique sur la microstructure des matrices SiC

La précédente étude sur les échantillons **S-SiC** a souligné le rôle prépondérant de la pression partielle des produits gazeux sur l'avancée de la réaction entre le carbure de silicium et les composés oxydés tel que la silice. Ces réactions ont pu être ralenties en jouant sur les différents paramètres de frittage mais n'ont pu être totalement supprimées.

La réduction ou la suppression de l'oxygène est évidemment un autre moyen de limiter cette réaction afin d'obtenir des échantillons structurellement homogènes. L'emploi du cru **SiC-C**, qui contient le moins d'oxygène parmi les trois gammes de cru, va permettre d'étudier l'efficacité de cette approche. De plus selon la réaction correspondant à l'équation (1), l'excès de carbone dans ce type de cru est susceptible de limiter la décomposition du SiC par évaporation du silicium et de son monoxyde (équation (12)) qui favorisent le grossissement des grains et le développement de la porosité.



D'autre part, le carbone libre est un polluant bien souvent rencontré dans les carbures, et en particulier dans le SiC (notamment dans certaines poudres [138], [139]). L'étude de son influence sur le comportement au frittage revêt donc une importance qui dépasse le cadre de cette étude sur les réactions délétères liées à l'oxygène.

### VI-1) Effet de la teneur en carbone

Une première étude paramétrique en température a été effectuée afin de situer la meilleure température de frittage et de pouvoir obtenir un équivalent à l'échantillon **Ref-S-SiC**. Pour cela le cycle de **Ref-S-SiC** a été employé avec des températures de frittage allant de 1700°C à 2000°C.

## i. Couronne périphérique beige

Comme précédemment observé la largeur de la couronne beige s'accroît avec l'augmentation de la température de frittage. Son évolution est rapportée dans le Tableau VI.1.

Tableau VI.1. Evolution de la largeur de la couronne beige avec la température de frittage.

Température de Frittage (°C)	1700	1800	1850	1900	2000
Largeur de couronne (en mm)	Aucune couronne	1	2	2	3-4

D'un premier abord la diminution du taux d'oxygène et l'augmentation de celui du carbone par rapport à la poudre **S-SiC** semble avoir un impact positif sur la restriction de l'expansion de la couronne grâce à la réaction de l'équation (1). A température équivalente, la couronne sur les échantillons **SiC-C** est en effet moins large que celle des échantillons **SiC-Si** ou **S-SiC**. Cette réaction ne suffit toutefois pas à empêcher celle entre SiC et SiO<sub>2</sub> de se produire comme en témoigne la présence de la couronne beige.

## ii. Partie centrale noire

Le bénéfice du changement de composition doit cependant être nuancé au regard des faibles densités mesurées : à température équivalente, l'épaisseur de la couronne est certes plus petite pour les frittés **SiC-C** mais les densités atteintes sont bien plus faibles que celles obtenues pour les frittés **SiC-Si** et **S-SiC**. (Figure VI.1). Les très faibles densités observées pour les échantillons frittés **SiC-C** sont inhabituelles en comparaison à du SiC fritté dans cette gamme de température. Seules les températures au-dessus de 1900°C permettent l'obtention de densités supérieures à 90%TD alors que cet état de densité est atteint dès 1750°C pour les échantillons **SiC-Si**. La densité maximale de 93,5%TD a été obtenue à une température de 2000°C. Notons que la matrice SPS et les pistons en carbone ne sont pas adaptés pour des frittages portés à des températures supérieures.

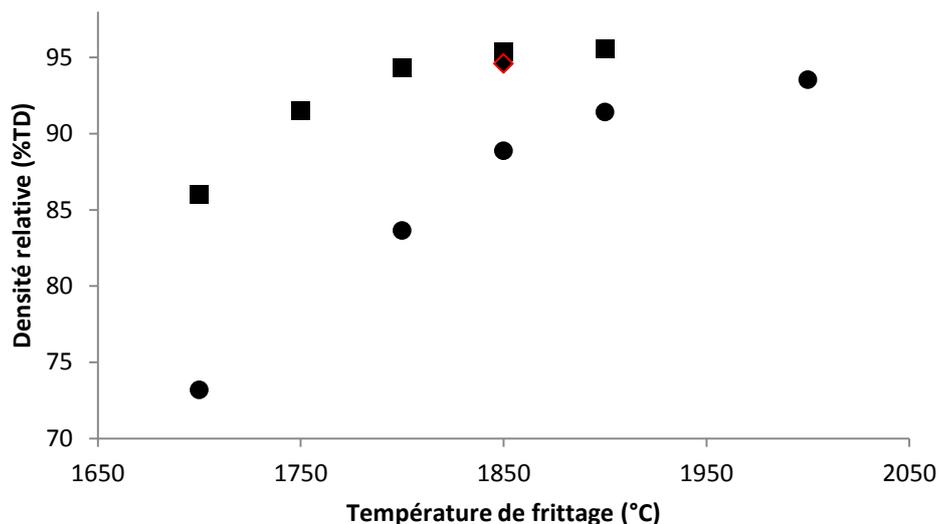


Figure VI.1. Comparaison de l'évolution de la taille des grains avec la température de frittage entre les échantillons frittés ■ SiC-Si, ◆ S-Ref-SiC et ● SiC-C.

A température équivalente le même type de décalage vers le bas est observé pour la taille des grains (Figure VI.2). Le grossissement des grains est en effet très clairement limité sous l'effet de l'augmentation du taux de carbone : la taille maximale moyenne atteinte pour l'échantillon **SiC-C** fritté à 2000°C est estimée à 70nm ( $\pm 25$  nm) alors que la taille de **SiC-Si** fritté à 1900°C excède 200 nm.

L'addition de carbone permet donc de contrôler le grossissement des grains afin de maintenir une nanostructure pour de hautes températures de frittage. Ce contrôle se fait cependant au détriment de la densification qui est fortement affectée, et le carbone en excès perd alors son intérêt : à densité égale (93,5%TD) les frittés **SiC-Si** et **SiC-C** exposent la même taille moyenne de grain d'environ 70 nm.

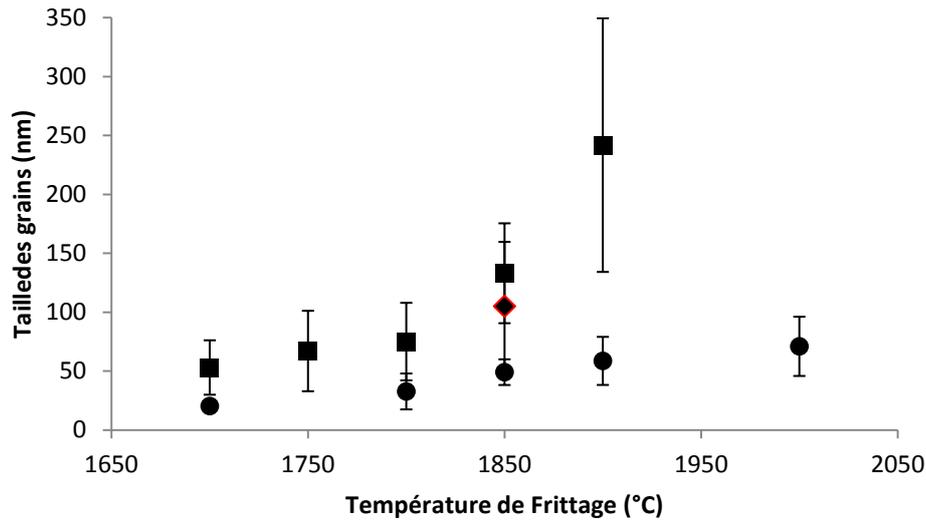


Figure VI.2. Comparaison de l'évolution de la densité avec la température de frittage entre les échantillons frittés ■ SiC-Si, ◆ S-Ref-SiC et ● SiC-C.

iii. Étude chimique et structurale de la partie centrale de l'échantillon **SiC-C-2000**

L'échantillon **SiC-C** fritté à 2000°C, présentant les caractéristiques les plus intéressantes en termes de microstructure, a fait l'objet d'analyses plus poussées sur la partie centrale noire. Cet échantillon sera par la suite nommé **SiC-C-2000**.

Le faciès de rupture (Figure VI.3) observé par MEB est caractéristique d'une fracture intergranulaire. Des entités de tailles allant de 20 nm à 80 nm sont observées au niveau des joints de grains et des points triples. L'aspect en forme de feuillets courbés adopté par certaines de ces entités permet de les identifier comme étant du carbone organisé. Les analyses du spectre raman (Figure VI.4) et du diagramme DRX (Figure VI.5) viennent appuyer cette hypothèse. Le rapport des bandes  $I_{D1}$  et  $I_G$  égal à 0,75 ainsi que le pic repéré à 26,3° sur le diagramme DRX sont en effet caractéristiques de ce type de structure.

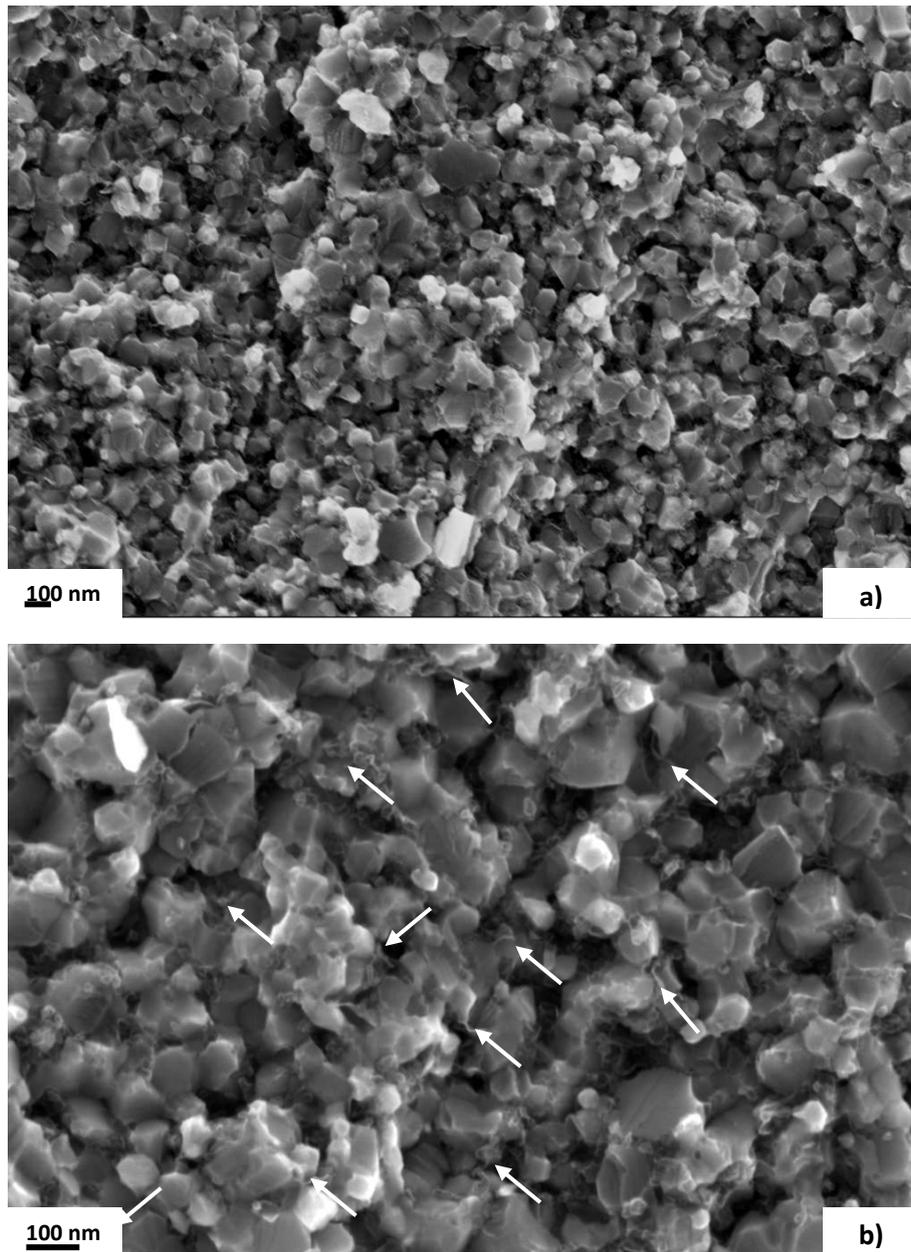


Figure VI.3. Observations MEB de l'échantillon **SiC-C-2000** à différents grossissements. a) 100000x et b) 200000x. Les flèches blanches localisent les structures carbonées.

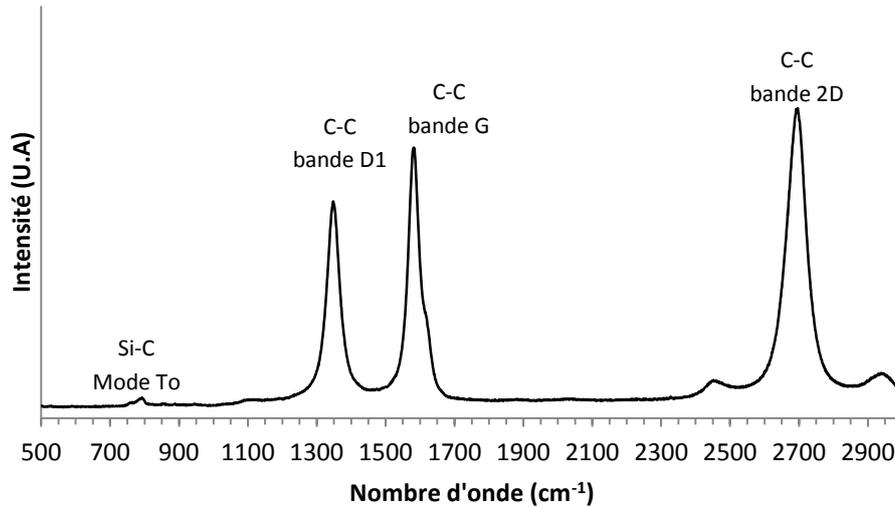


Figure VI.4. Spectre raman de la zone centrale noire de l'échantillon **SiC-C-2000**.

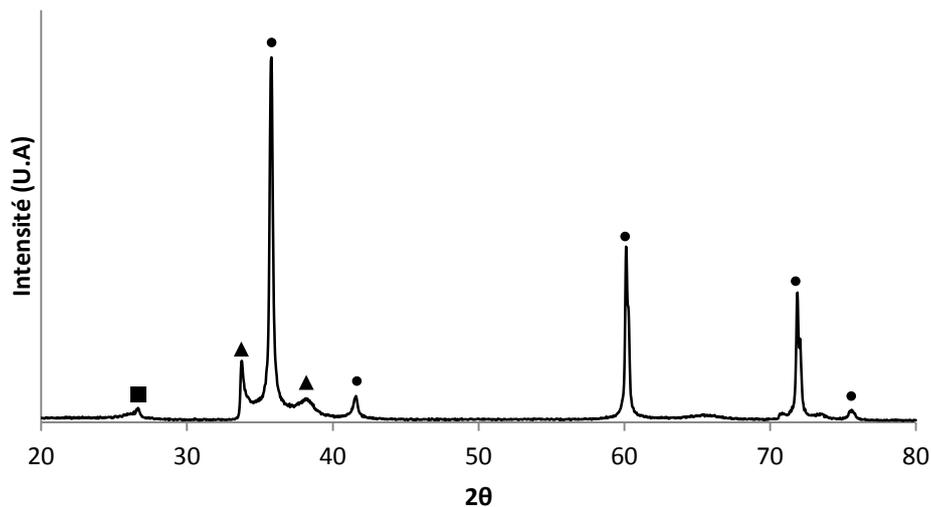


Figure VI.5. Diagramme DRX de l'échantillon **SiC-C-2000** (● 3C-SiC, ▲ H-SiC, ■ Structures carbonées).

La présence des pics à 33,6° et à 38° indique l'apparition d'une structure hexagonale du SiC. Cette phase cristallographique du SiC se développe typiquement pour des températures aux alentours de 2000°C.

Le retard de grossissement des grains et de la densification est donc vraisemblablement provoqué par la localisation du carbone au niveau des joints de grains et des points triples qui entrave les mécanismes de transport de la matière par diffusion. Cette explication a été suggérée également par d'autres auteurs [72], [73].

La teneur des différents éléments chimiques de l'échantillon, mesurée respectivement à 66,7%, 30,7% et 4,5% pour le silicium, le carbone et l'oxygène, permet d'estimer une quantité en carbone libre de l'ordre de 3,8%. La forte augmentation de l'oxygène de 3,5% à 4,5% pourrait être expliquée par le départ du silicium sous forme gazeuse lors de la dissociation du SiC à hautes températures qui causerait alors une augmentation des pourcentages massiques du carbone et de l'oxygène. Cependant de tels écarts en oxygène n'apparaissent pas pour les frittés **SiC-Si** et **S-SiC** dont les valeurs en oxygène sont égales ou légèrement inférieures à celle des crus. Des augmentations en oxygène dans des échantillons frittés par SPS ou HIP ont déjà été remarquées, mais aucune explication physique ou chimique n'a été proposée [15].

Les analyses XPS portées sur le faciès de fracture indiquent que l'oxygène est uniquement présent sous forme d'oxycarbure de silicium (102,4 eV) (Figure VI.6). Le spectre XPS du carbone expose également la présence des oxycarbures de silicium (285,7 eV) et met particulièrement en exergue le carbone structuré via la bande correspondant aux liaisons C-C/C-H (284 eV).

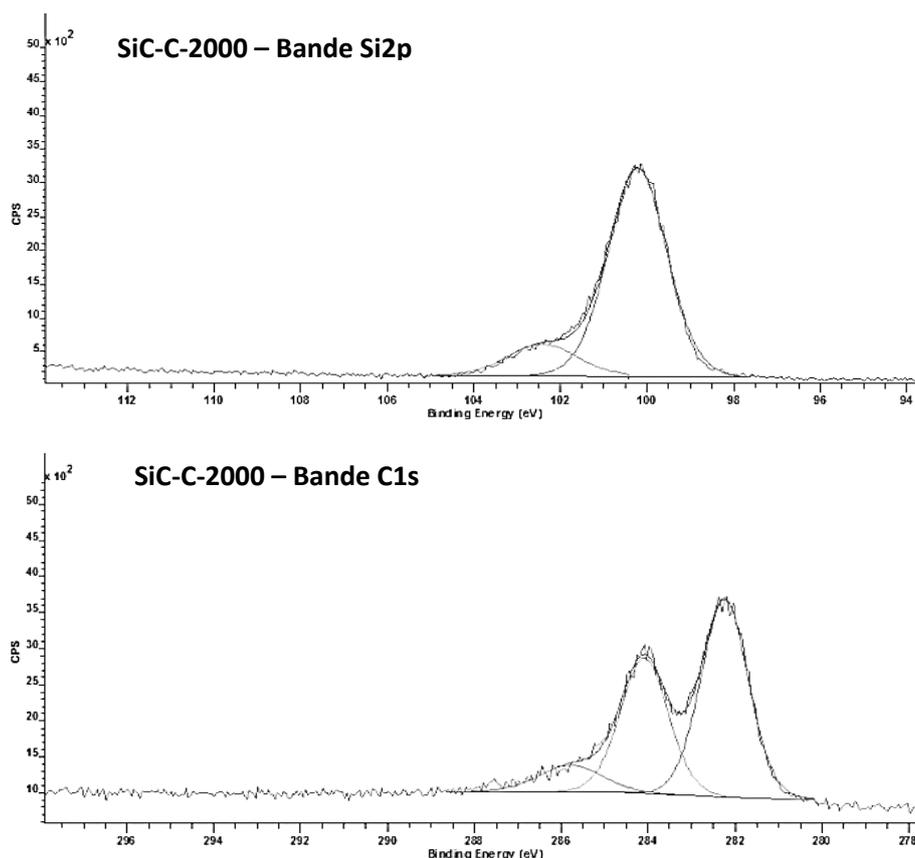


Figure VI.6. Spectres XPS des bandes du silicium et du carbone de l'échantillon **SiC-C-2000**.

Les observations HR-MET et les analyses chimiques par EDS ont permis de préciser les résultats précédents.

Une forte concentration des structures carbonées, distinguée entre les grains, confirme les observations MEB (Figure VI.7). Les pointés EDS indiquent que ces domaines sont riches en oxygène, qui est alors probablement sous forme d'un oxycabure amorphe (Figure VI.8).

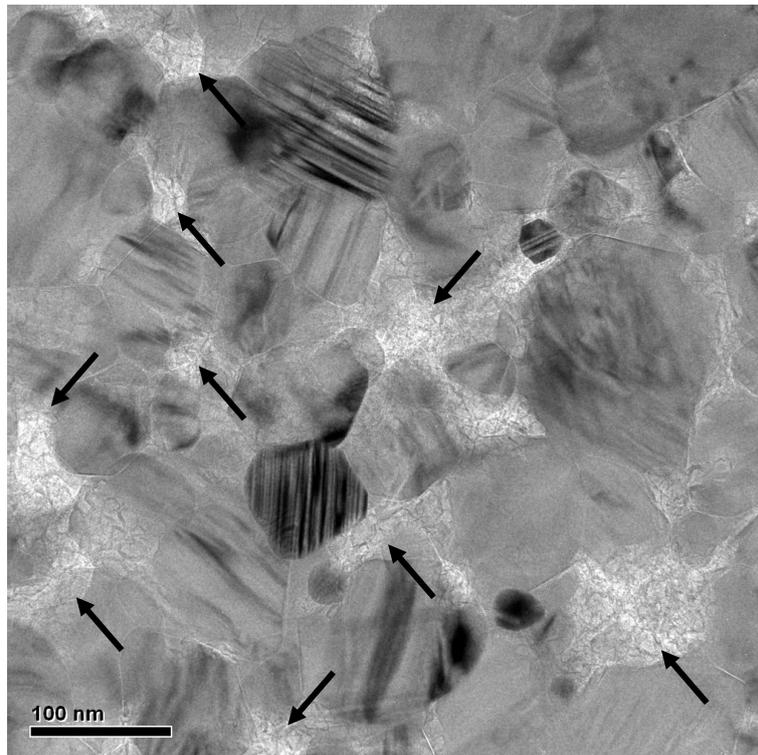


Figure VI.7. Observation par HR-MET de la structure de l'échantillon SiC-C-2000. Les flèches indiquent les structures carbonées localisées entre les grains.

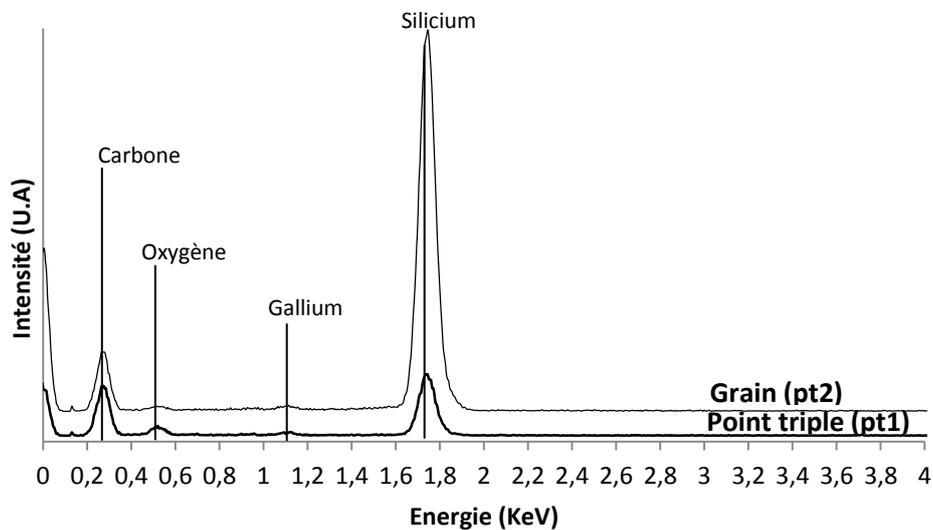
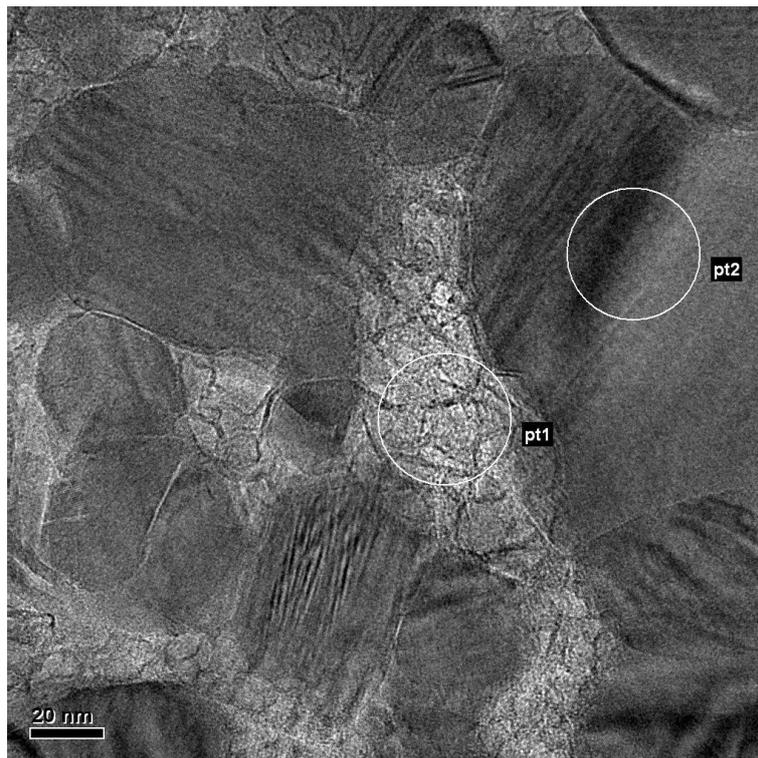


Figure VI.8. Spectres EDS du grain et du point triple (la contamination au Gallium est due à la coupe FIB).

De la même manière que l'échantillon **S-SiC-100**, l'échantillon **SiC-C-2000** possède une structure dense et nanométrique contenant notablement des défauts d'empilement. Du SiC sous sa forme hexagonale est également présent à cause de la haute température de frittage. L'oxygène contenu dans cet échantillon sous forme  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  est situé aux joints de grains, aux points triples et entre les

grains. De fortes concentrations de structures de carbone organisé, probablement en partie issues de la décomposition du SiC lors du frittage, sont également localisées entre les grains.

## VI-2) Effet des ajouts de frittage $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

Un essai succinct avec des ajouts de frittage a été pratiqué afin d'obtenir un échantillon de comparaison dont la densité se rapprocherait de 100%TD.

Des poudres nanométriques d'alumine ( $\theta \sim 50$  nm - Admatec) et d'oxyde d'yttrium (30 nm) ont été mélangées selon des proportions de 7%*m* et 4%*m* respectivement à la poudre **S-SiC** lors de la constitution de la barbotine. Ces proportions permettent selon la littérature [33], [34], [36] d'établir un eutectique dès 1760°C favorisant le frittage en phase liquide. Le cru, de densité apparente proche de celles obtenues auparavant (47%TD) a par la suite été soumis au cycle de l'échantillon **Ref-S-SiC** (1850°C-70 MPa-5 min). Cet échantillon sera nommé par la suite **S-SiC-A.Y.**

L'aspect macroscopique de l'échantillon après frittage n'expose pas de couronne, à l'exception du fin liseré visible sur la partie supérieure de la Figure VI.9.

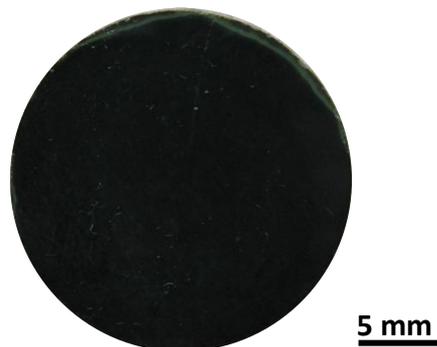


Figure VI.9. Observation macroscopique de l'échantillon **S-SiC-A.Y.**

L'homogénéité de la structure de l'échantillon est confirmée à l'échelle microscopique à l'aide des observations MEB (Figure VI.10) avec une taille moyenne de 126 nm pour une distribution bornée par des tailles de 73 nm et 201 nm. Des structures, semblables à celles de **SiC-C-2000**, sont localisées aux joints de grain et points triples et alors sont assimilées à du carbone organisé comme le suggère l'indice  $I_{D1}/I_G$  de 0,76 du spectre raman (Figure VI.11). La très faible teneur en carbone libre dans la poudre initiale ne permet pas d'expliquer la présence aussi importante de ces structures carbonées, qui est alors attribuée aux phénomènes de dissociation des oxycarbures de silicium et du SiC comme déjà évoqué précédemment. Notons qu'à température équivalente, les espèces carbonées de cet échantillon sont nettement apparentes et plus structurées que celles de son homologue sans ajout de frittage (**Ref-S-SiC**).

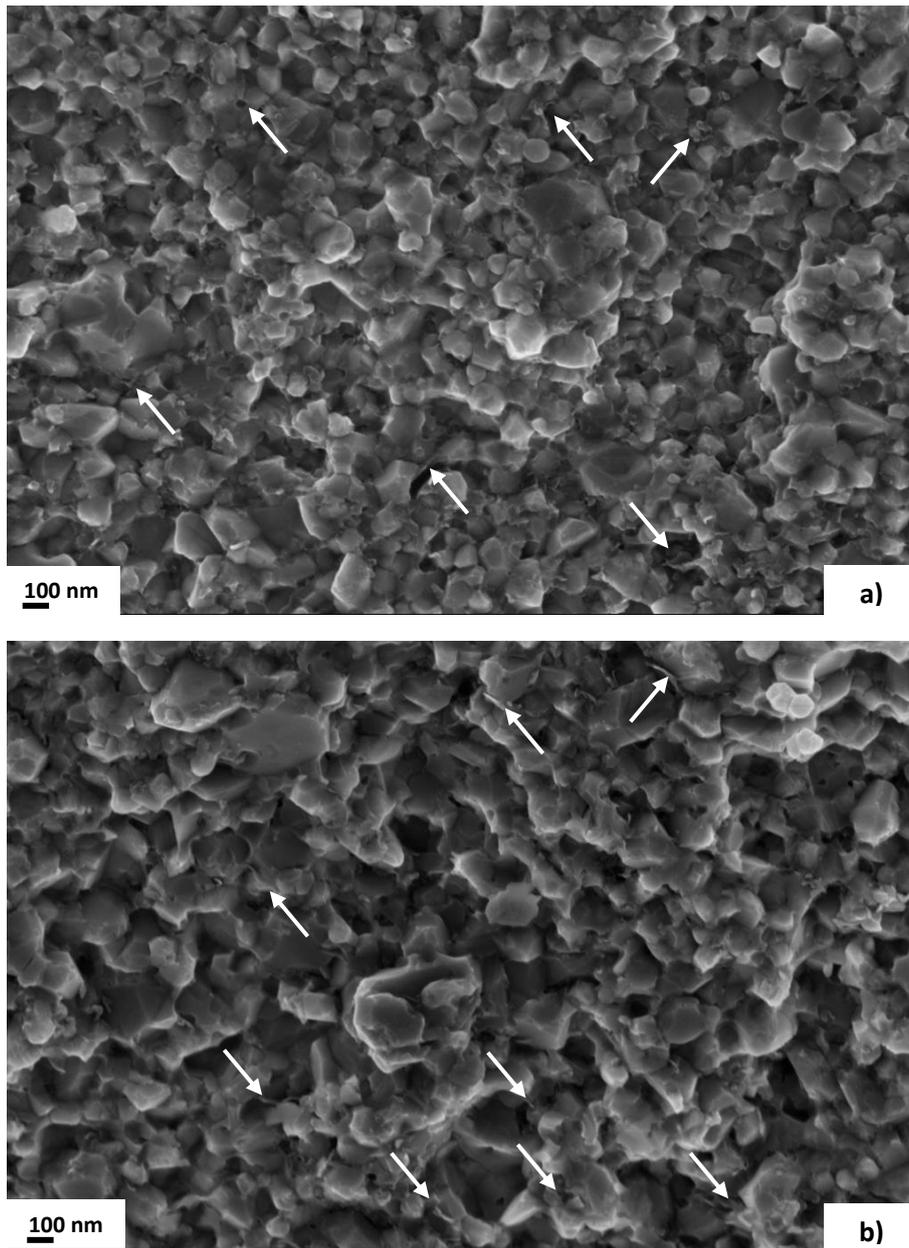


Figure VI.10. Observation microscopique de l'échantillon **S-SiC-A.Y** à a) la périphérie et b) au centre ; les flèches blanches localisent les structures carbonées.

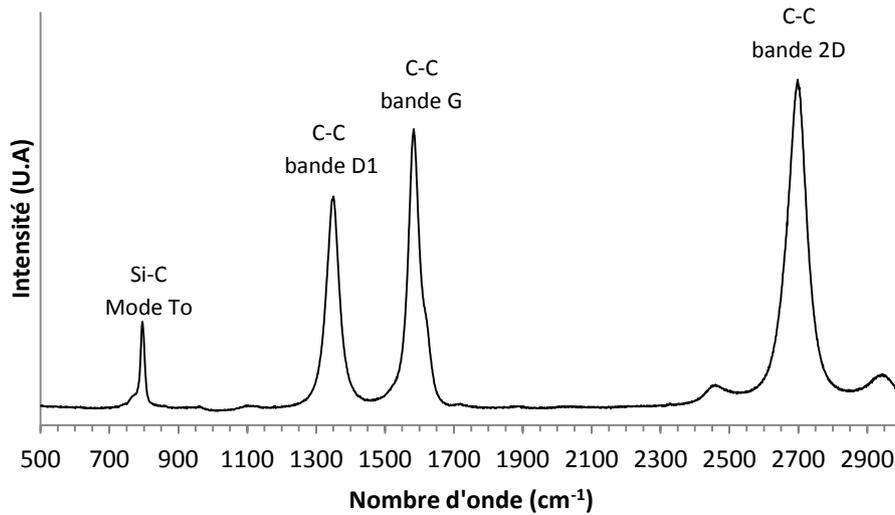


Figure VI.11. Spectre raman de l'échantillon S-SiC-A.Y.

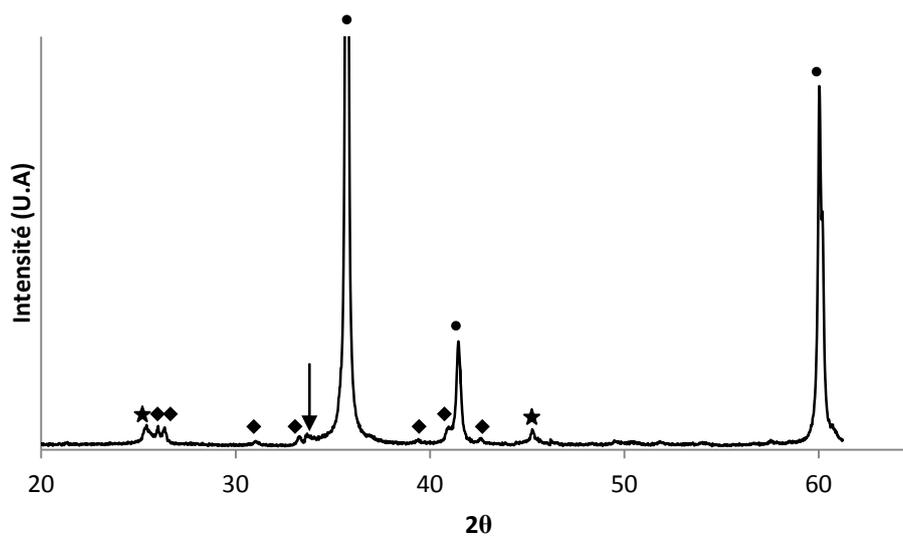
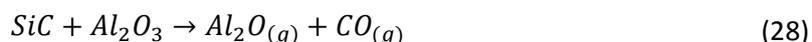


Figure VI.12. Diagramme DRX de l'échantillon S-SiC-A.Y (● 3C-SiC, ◆ Silicate d'aluminium, ★ Fluorure d'aluminium). La flèche indique le pic caractérisant la présence de défauts d'empilement.

La présence d'un silicate d'aluminium (mullite) repéré par l'apparition de nouveaux pics (◆) sur le spectre DRX (Figure VI.12), permet d'expliquer l'absence de couronne périphérique. L'alumine, en réagissant avec la silice, la stabilise sous forme d'un silicate et prévient alors la réaction délétère avec le carbure de silicium. Le meilleur développement des structures de carbone peut alors être dû à l'alumine qui, en s'associant avec le silicium et l'oxygène provenant des composés  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , laisse le carbone libre de se structurer. Les pics localisés à  $25,4^\circ$  et  $45,2^\circ$  indique la présence d'une phase de

fluorure d'aluminium (★) provenant d'une pollution par le revêtement de l'aimant lors de la dispersion. Aucun pic correspondant à une phase alpha du SiC n'est repéré.

Malgré l'apparition d'une phase liquide de silicate d'aluminium dès 1600°C augmentant les vitesses de densification via des mécanismes de dissolution-précipitation, les ajouts n'ont pas permis d'obtenir un échantillon plus dense. La densité mesurée s'élève en effet à 94,5%TD. Cette densité peut être expliquée par l'existence d'une réaction entre SiC et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Equation (28)) [140] générant des produits gazeux qui contribuent à la création de porosités. Yoon et al [141] montrent également sur un système similaire (SiC+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec un ratio massique de 1,5) l'effet négatif sur la densité de teneurs en SiO<sub>2</sub> supérieures 3%<sub>m</sub>.



### VI-3) Synthèse sur l'effet de la composition

La composition spécifique des échantillons **SiC-C**, qui en comparaison des autres contiennent moins d'oxygène et plus de carbone libre, semble avoir un effet positif en retardant à une température donnée l'expansion de la réaction entre le carbure de silicium et la silice par sa mise en compétition avec la réaction entre le carbone et SiO<sub>2</sub>. Le carbone libre entrave cependant significativement la densification et impose de travailler à plus hautes températures pour obtenir des échantillons suffisamment denses. Contre toute attente la teneur d'oxygène dans l'échantillon le plus dense est significativement supérieure à celle du cru. La dissociation du SiC lors du frittage peut contribuer à l'accroissement de cette teneur mais ne suffit pas à expliquer une telle augmentation.

La présence de l'ajout de frittage Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis de limiter considérablement la réaction entre le SiC et les composés SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> par la formation d'une phase de silicate d'aluminium, garantissant ainsi une structure homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Aucune amélioration de la densité n'a cependant été observée, probablement à cause d'une réaction entre l'aluminium et le SiC ou d'une teneur en SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> et en SiO<sub>2</sub> supérieure à 3%<sub>m</sub>.

Ces travaux avec des ajouts de frittage devront être complétés, notamment avec des études faisant varier la teneur et la granulométrie des ajouts ou encore faisant varier les températures de frittage afin d'optimiser la densité des échantillons.



## Chapitre VII) Effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques, électriques et thermiques des matrices SiC nanostructurées

Dans ce chapitre les propriétés de dureté et de ténacité des structures de la zone noire centrale des différents échantillons analysés précédemment sont présentées. Des corrélations entre ces propriétés mécaniques et les différents types de microstructure sont également établies. La relation entre ces microstructures et les propriétés électriques et thermiques est également examinée.

### VII-1) Effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques

#### i. Propriété de dureté

L'évolution de la dureté de nos échantillons en fonction de la taille des grains (Figure VII.1) n'obéit pas à la loi de Hall et Petch. La variation de la porosité entre les échantillons **SiC-Si** est en effet trop importante et ne permet pas d'évaluer l'effet de la taille moyenne des grains sur la dureté. Bien que l'écart de taille de grains entre chacun d'entre eux soit significatif, l'influence de la porosité sur la dureté (Figure VII.2) est prépondérante.

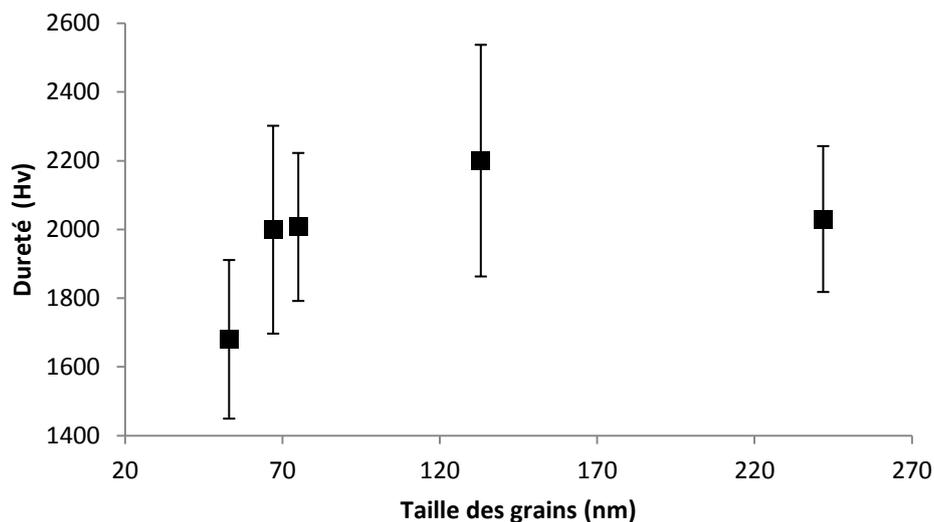


Figure VII.1. Évolution de la dureté des échantillons **SiC-Si** en fonction de la taille des grains.

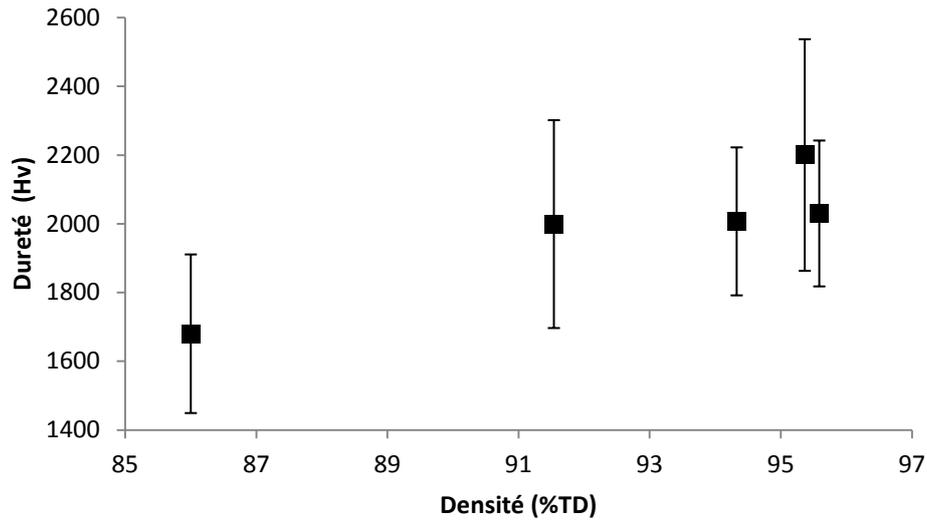


Figure VII.2. Évolution de la dureté des échantillons **SiC-Si** en fonction de la densité.

Le Tableau VII.1 présente les duretés des échantillons en fonction de la teneur massique en oxygène. Les comparaisons sont établies pour des échantillons donc les densités proches afin de s'affranchir de l'influence de la porosité sur la dureté.

Tableau VII.1. Variation de la dureté en fonction de la composition en oxygène des échantillons.

Effet Oxygène				
Echantillon	Ref-S-SiC	SiC-Si-1800°C	S-SiC-100	SiC-Si-1900°C
Densité (%TD)	94,6	94,3	95,6	95,6
Teneur massique en O	4,7%	5,7%	4,8%	5,7%
Dureté (Hv)	1974	2007	2153	2030

D'après ce tableau une différence de teneur en oxygène entre échantillons (**Ref-S-SiC/SiC-Si à 1800°C** et **S-SiC-100/SiC-Si à 1900°C**) n'affecte pas la dureté du matériau dans la gamme de variation étudiée. La présence plus importante d'éléments moins durs que le SiC (tel que la silice) aux points triples pourrait cependant influencer significativement le comportement en dureté de la matrice SiC.

Tableau VII.2. Variation de la dureté en fonction de la composition en carbone des échantillons.

Effet Carbone			
Echantillon	SiC-Si-1750°C	SiC-C-2000	SiC-Si-1800°C
Densité (%TD)	91,5	93,5	94,3
Teneur massique en C	-	3,8%	-
Dureté (Hv)	1990	951	2007

L'effet du carbone est bien plus marqué (Tableau VII.2) : la valeur en dureté est divisée par deux pour l'échantillon avec un excès en carbone par rapport à ceux sans carbone. La diminution importante de la dureté est causée par la nature lubrifiante du carbone. La localisation spécifique de ce matériau aux joints de grains favorise les mouvements de glissement de ceux-ci lors de la déformation sous indentation Vickers. Cette tendance a déjà été remarquée, notamment dans les travaux de Raczka [29].

Tableau VII.3. Effet de la présence d'ajout de frittage  $Al_2O_3/Y_2O_3$  sur la dureté des échantillons.

Effet $Al_2O_3/Y_2O_3$		
Echantillon	SiC-Si-1800	S-SiC-A.Y
Densité (%TD)	94,3	94,5
Teneur massique en A/Y	-	7%/4%
Dureté (Hv)	2007	1535

La présence des ajouts de frittage  $Al_2O_3-Y_2O_3$  affecte également les propriétés de dureté (Tableau VII.3). Si les travaux de Lopez et al ont montré qu'une augmentation de la présence de ces ajouts provoquent bien la diminution de la dureté, les teneurs usuellement utilisées (7%  $Al_2O_3$  et 4%  $Y_2O_3$ ) ne sont pas suffisantes pour dégrader significativement cette propriété [142]. Les duretés pour ce type de teneur dans la littérature affichent globalement des valeurs entre 2100 Hv et 2700 Hv [18], [110], [143]. La faible valeur de dureté relevée pour l'échantillon **S-SiC-A.Y** est donc sans doute causée à nouveau par la présence des structures de carbone organisé (repérées aux joints de grains et aux points triples lors des observations MEB). Les duretés obtenues par Miranzo et al. [15] (1800 Hv pour une densité de 98%TD) pour le même type de microstructure sont également plus basses que la moyenne.

En plus de la porosité, l'impact non négligeable de la composition des échantillons de SiC permet de comprendre les écarts entre les valeurs trouvées dans la littérature. La complexité des effets de la microstructure et le fréquent manque de précision sur celle-ci rendent les comparaisons entre nos échantillons et ceux de la littérature difficiles. Il est toutefois possible d'établir une comparaison avec

quelques de échantillons de Vassen (frittés avec des ajouts de frittage de bore et de carbone) [23] qui présentent une taille moyenne de 100 nm et dont les taux en oxygène sont compris entre 2,5 et 4%<sub>m</sub> pour des densités proches de 95%TD. Ceux-ci exposent des duretés d'environ 2000 Hv à 2400 Hv comparables à celle obtenues avec les échantillons **S-SiC-100** (2150 Hv) et **SiC-Si** (2000 à 2200 Hv). Notons que les structures carbonées observées au HR-MET dans l'échantillon **S-SiC-100** ont vraisemblablement eu un impact sur sa dureté.

Par rapport à un matériau de référence microstructuré (Hexoloy<sup>®</sup> SA – Saint Gobain, taille moyenne des grains : 4-10  $\mu\text{m}$ , densité : 98%TD, dureté : 2800Hv [144]), l'effet normalement positif sur la dureté de la réduction de la taille des grains à des dimensions nanométriques n'est pas observé, sans doute en partie à cause de l'influence prépondérante de la porosité sur cette propriété.

## ii. Propriété de ténacité

De la même façon que pour la dureté, aucune conclusion ne peut être dégagée à partir des échantillons frittés **SiC-Si** concernant l'effet de la taille des grains sur la ténacité, à cause de la trop grande influence de la porosité (Figure VII.3 et Figure VII.4). Néanmoins, les deux échantillons **SiC-Si** frittés à 1850°C et 1900°C, possédant la même densité, présentent des valeurs de ténacité similaires pour des tailles de grain d'environ 130 nm et 240 nm respectivement. Ce résultat vient renforcer, au moins sur cette gamme de taille de grains, les conclusions de certains travaux [28], [83] sur l'indépendance de la ténacité vis à vis de la taille des grains.

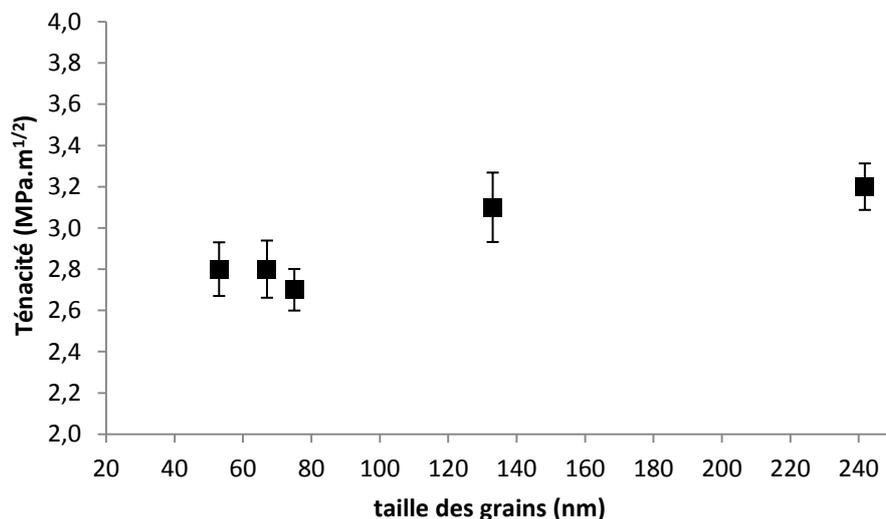


Figure VII.3. Évolution de la ténacité des échantillons **SiC-Si** en fonction de la taille des grains.

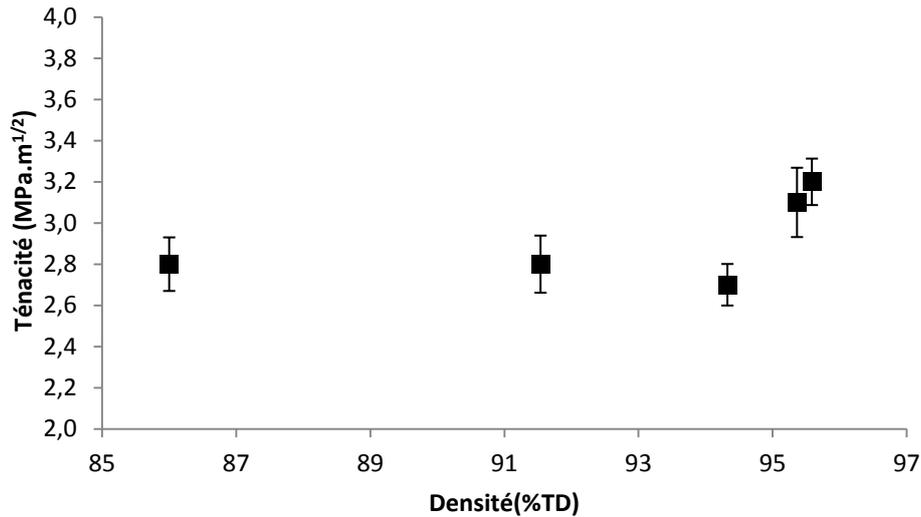
Figure VII.4. Évolution de la ténacité des échantillons **SiC-Si** en fonction de la densité.

Tableau VII.4. Variation de la ténacité en fonction de la teneur en oxygène des échantillons.

Echantillon	Effet Oxygène			
	Ref-S-SiC	SiC-Si-1800°C	S-SiC-100	SiC-Si-1900°C
Densité (%TD)	94,6	94,3	95,6	95,6
Teneur massique en O	4,7%	5,7%	4,8%	5,7%
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2,7	2,7	3,0	3,2

L'effet de la variation en oxygène ne semble pas, tout du moins dans la gamme de variation étudiée, modifier le comportement de résistance à la propagation des fissures (Tableau VII.4). Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation en oxygène se manifeste vraisemblablement surtout au niveau des points triples, ce qui n'affecte donc ni le mode de propagation des fissures, ni le facteur de forme des grains et ni la nature des joints de grains qui sont des éléments d'influence sur le comportement tenace d'un matériau céramique. Les grains des différents matériaux comparés sont en effet equiaxes, leur mode de propagation de fissure est majoritairement intergranulaire (la taille moyenne des grains est inférieure ou proche de 100 nm) et la nature chimique des joints de grains, constitués a priori d'oxycarbure de silicium ou de SiO<sub>2</sub>, est similaire.

Tableau VII.5.Variation de la ténacité en fonction de la composition en carbone des échantillons.

Effet Carbone			
Echantillon	SiC-Si-1750°C	SiC-C-2000	SiC-Si-1800°C
Densité (%TD)	91,5	93,5	94,3
Teneur massique en C	-	3,8%	-
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2,8	2,4	2,7

L'effet du carbone sur la ténacité (Tableau VII.5) est plus facilement interprétable, avec une diminution significative de 0,3 à 0,4 MPa.m<sup>1/2</sup> relevée par rapport à des échantillons sans carbone. A l'inverse, des résultats obtenus dans de récents travaux [145], [146] ont mis en évidence l'apport remarquable, via des mécanismes de pontage, de structures de carbone organisées telles que le graphène sur la ténacité de l'alumine ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les structures carbonées observées dans nos échantillons présentent cependant des dimensions trop petites (50-100nm) et possèdent beaucoup plus de défauts que le graphène pour pouvoir assurer un renforcement par pontage ou par frottement lors d'un déchaussement. Au contraire leur présence entre les grains modifie la nature et la qualité de l'interface de ces grains et peut alors diminuer l'énergie de rupture nécessaire à la propagation des fissures.

Tableau VII.6.Effet de la présence d'ajout de frittage Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la ténacité des échantillons.

Effet Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Echantillon	SiC-Si-1800	S-SiC-A.Y
Densité (%TD)	94,3	94,5
Teneur massique en A.Y	-	7%/4%
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2,7	2,9

Les ajouts d'alumine et d'oxyde d'yttrium ne provoquent pas non plus de changement significatif de la ténacité (Tableau VII.6). L'absence de grains de morphologie allongée dans la structure de l'échantillon **S-SiC-A.Y** ne permet en effet pas de renforcer cette propriété en impliquant des déviations de fissure.

Le changement de la taille des grains de 100 à 200 nm ne semble donc globalement pas influencer négativement ou positivement la ténacité, dont les valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature pour des microstructures semblables [20], [24], [28]. Ces résultats viennent renforcer la tendance de décroissance de la ténacité pour des tailles inférieures à 1-5 µm rapportée par Snead et al. [13]. L'augmentation du taux de carbone, en modifiant la nature des joints de grains pour un mode de fissuration intergranulaire, affecte la résistance des échantillons SiC à la rupture.

## VII-2) Effet de la microstructure sur les propriétés thermiques et électriques

La conductivité thermique et électrique ont été mesurées dans une direction perpendiculaire aux surfaces circulaires de la pastille selon les protocoles présentés dans le Chapitre II) sur les échantillons **S-SiC-100** et **SiC-C-2000**. Leurs microstructures répondent en effet le plus à nos attentes (échantillons denses et nanostructurés) et leurs différences de composition permettent d'observer l'effet de la teneur en carbone sur les propriétés électriques et thermiques.

### i. Effet de la microstructure sur la conductivité thermique

Les échantillons **S-SiC-100** et **SiC-C-2000** exposent respectivement des valeurs de conductivité thermique de  $17,3 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  et  $14,9 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  qui sont cohérentes avec les dimensions nanométriques des grains. En effet, la forte densité de joints de grains multiplie les sites de diffusion des phonons qui nuisent à la propagation de la chaleur (résistance Kapitza -  $115 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  obtenue pour une taille de 2 à 6  $\mu\text{m}$  pour du SiC réalisé par la société Ceradyne [48]). La porosité des échantillons explique également ces faibles valeurs.

### ii. Effet de la microstructure sur la conductivité électrique

Les valeurs de résistivité électrique sont au contraire inhabituelles pour un matériau semi-conducteur comme le SiC. Les échantillons **S-SiC-100** et **SiC-C-2000** se comportent en effet plus comme des conducteurs électriques, avec respectivement des valeurs de 80  $\Omega \cdot \text{cm}$  et 25  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Des résistivités aussi basses peuvent être expliquées par la présence des structures de carbone organisées conductrices dans la matrice SiC qui améliorent le transport des charges. Si ces structures sont suffisamment nombreuses et étendues, elles peuvent aller jusqu'à former un réseau percolant qui court-circuite la matrice SiC plus résistive. Pour mettre en évidence une telle percolation, il faudrait pouvoir faire varier la teneur en structures carbonées afin de déterminer un seuil de percolation marquée par une augmentation brutale de la conductivité. Ce type d'étude n'est pas envisageable ici car la concentration en carbone organisé est délicate à contrôler. En revanche ce point sera considéré dans la partie II à l'aide des nanotubes de carbone.

De telles valeurs de résistivité n'ont jusqu'à maintenant été remarquées que par Miranzo et al. [15], notamment parce que l'apparition des structures de carbone semble spécifique à la technique de frittage SPS comme l'exposent ses travaux.

La résistivité moins élevée de l'échantillon **SiC-C-2000** est probablement due au nombre plus important de ces structures (estimation uniquement à l'aide des clichés MEB) ou à leur structure plus ordonnée, comme en atteste le rapport  $I_{D1}/I_G$ .

Les structures de carbone organisées présentes dans la matrice SiC modifient de manière significative son comportement électrique. Leur apparition pendant le frittage, pour des températures supérieures à 1300°C selon Miranzo et al. [15], est susceptible d'améliorer la densification du SiC grâce à la meilleure distribution du courant dans l'échantillon, procurant un chauffage par effet joule plus efficace et homogène dans la pastille. Notons que les valeurs de résistivité des cristaux des deux échantillons comparés sont semblables (environ  $1 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ). L'excès de carbone ne modifie donc initialement pas le passage du courant lors du frittage. L'apparition d'un tel mécanisme de densification viendrait s'ajouter à ceux déjà invoqués pour expliquer les meilleurs résultats obtenus via le frittage SPS par rapport au HP [86], [119].

## Conclusion de la Partie I

Dans cette partie l'importance du choix des paramètres SPS et de la composition des poudres avant frittage a été examinée et discutée. Des échantillons de carbure de silicium atteignant des densités de l'ordre de 95 à 96 %TD et avec une taille moyenne de grains inférieure à une centaine de nanomètre ont pu être obtenus sans ajout de frittage grâce à la technique de frittage SPS. Bien que de bon niveau par rapport à l'état de l'art, les valeurs relevées pour la dureté et la ténacité (respectivement 2150 Hv et  $3,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour l'échantillon **S-SiC-100**) restent inférieures à celles du matériau de référence Hexoloy® SA (respectivement 2800 Hv et  $4,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). Le caractère nanométrique de la structure n'a donc pas permis d'améliorer ces propriétés, vraisemblablement à cause de la porosité résiduelle et de la présence d'entités de carbone organisé intégrées au sein de la matrice. Ces résultats viennent cependant apporter une donnée supplémentaire arguant en faveur d'une ténacité stable pour des tailles de grains nanométriques.

Afin de conclure définitivement sur l'apport mécanique de la nanostructuration à nos céramiques de SiC, il faudrait approfondir l'étude sur les ajouts de frittage afin d'atteindre une densité proche des 100%TD.

En ce qui concerne la composition des poudres, si l'excès de Si permet d'améliorer la qualité de la dispersion des poudres et que l'excès de carbone permet de limiter la quantité d'oxygène, la présence de ces polluants entraîne des effets délétères sur le comportement au frittage. La composition des poudres se répercute également sur les microstructures et donc sur les propriétés mécaniques. La présence de carbone en excès, de par sa localisation spécifique aux joints de grains, réduit considérablement la dureté de la matrice SiC. Une diminution de la ténacité causée par cet excès en carbone est également ressentie. Enfin, le carbone, qu'il soit présent initialement dans la poudre ou qu'il soit produit par la dissociation de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  et du SiC lors du frittage SPS, confère au SiC un comportement de conducteur électrique.

En ce qui concerne les propriétés thermiques de nos échantillons, une baisse logique de la conductivité est observée par rapport à des références microstructurées.



**PARTIE II**  
**ÉTUDE DES COMPOSITES SIC/NTC**

Cette deuxième partie s'intéresse à l'apport des nanotubes de carbone (NTC) sur les propriétés de composites constitués d'une matrice SiC nanostructurée frittée sans ajouts et renforcée par NTC. Ces éléments, reconnus pour leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques exceptionnelles, pourraient en effet améliorer de manière significative le comportement à la rupture du SiC et en partie compenser la perte de conductivité thermique provoquée par la nanostructuration.

Après un rappel bibliographique sur les propriétés intrinsèques des NTC et sur les composites à matrice céramique, les procédés de synthèse et de caractérisation des composites réalisés seront présentés. Des études concernant l'effet des NTC et l'influence de leur teneur sur le comportement de frittage et les propriétés des composites seront exposées par la suite.

## Chapitre VIII) Les nanotubes de carbone (NTC) : synthèse bibliographique

Ce chapitre se propose de présenter les principales caractéristiques et propriétés des nanotubes de carbone, après une brève description de leur origine.

### VIII-1) Le carbone et sa richesse allotropique : du graphite aux nanotubes de carbone

La structure électronique  $[\text{He}]2s^22p^2$  particulière du carbone permet à cet élément de disposer ses quatre électrons de valence selon plusieurs configurations d'orbitales atomiques stables. Le carbone est alors susceptible d'établir deux, trois ou quatre liaisons covalentes en fonction de l'hybridation adoptée (Figure VIII.1).

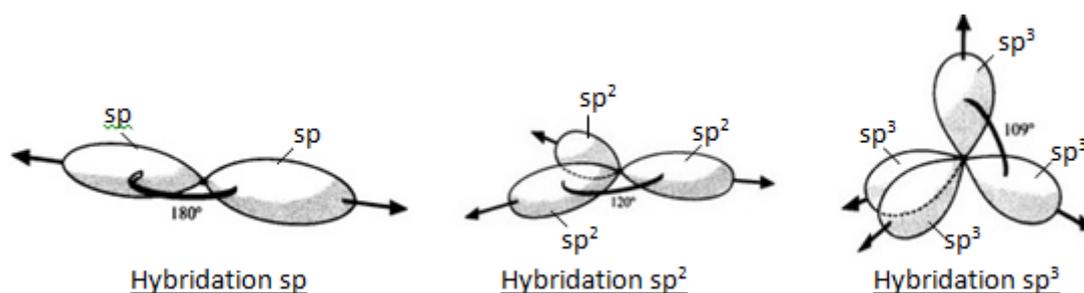


Figure VIII.1. Hybridation des orbitales atomiques du carbone [147].

Naturellement le carbone à l'état solide existe sous plusieurs formes cristallines (appelées allotropes) ou sous formes hybrides, désordonnées ou amorphes. Le graphite est ainsi la forme allotropique du carbone dans sa configuration  $sp^2$ . Dans cette configuration les atomes de carbone sont disposés en feuillets formés d'hexagones. Ces feuillets empilés, séparés d'une distance d'environ 0,335 nm, sont maintenus ensemble par des forces de Van der Waals. Soumis à de très fortes pressions et températures le carbone adopte également une configuration  $sp^3$  qui correspond au diamant. Le caractère covalent de l'ensemble des liaisons confère au diamant une très grande dureté.

La configuration  $sp^2$  du carbone permet également de réaliser artificiellement des composés sous d'autres formes. Des mono feuillets disposés en forme de sphères constituent ainsi un troisième élément de la famille d'allotropes nommé fullerène. Le graphène vient s'ajouter à cette famille depuis 2004. Défini idéalement comme étant un mono feuillet plan de carbone ce matériau a très rapidement suscité l'intérêt de la communauté scientifique notamment pour ses exceptionnelles propriétés de conductivité thermique (5 fois supérieur au graphite) et électriques.

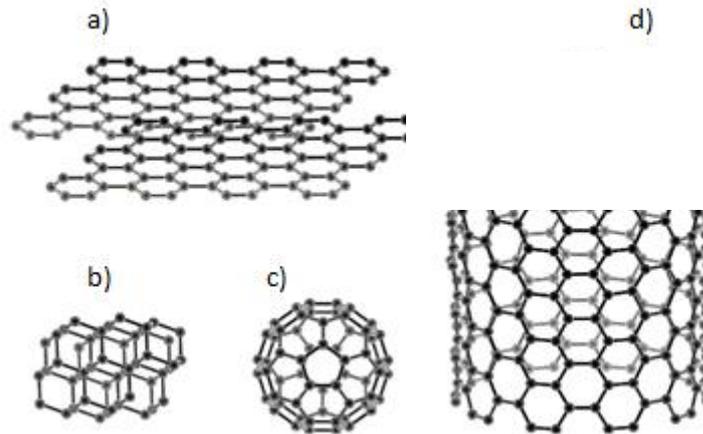


Figure VIII.2. Structures allotropiques du carbone : a) graphite, b) diamant, c) fullerène et d) nanotubes de carbone.

Les feuillets de graphène peuvent également être enroulés sur eux même pour former des nanotubes de carbone. Deux grandes familles sont généralement distinguées en fonction du nombre de parois constituant ces nanotubes : les nanotubes mono-paroi (SWNTs) et les nanotubes multi-parois (MWNTs) qui se présentent sous forme d'un empilement concentrique de feuillets de graphène.

### VIII-2) Propriétés remarquables des nanotubes de carbone

Le considérable facteur de forme (le rapport longueur sur diamètre est souvent supérieur à 10000) associé à des liaisons C-C covalentes (électrons des orbitales  $sp^2$ ) et présentant des électrons peu localisés (recouvrement des orbitales p) confèrent aux nanotubes de carbone des propriétés remarquables.

#### i. Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone se distinguent pour leur résistance à la rupture très élevée suivant leur axe longitudinal. La force de la liaison covalente C-C permet selon des simulations d'atteindre des modules d'Young de l'ordre du TPa pour des mono-parois comme des multi-parois [148]. Les travaux expérimentaux observent des valeurs équivalentes [149]–[151]. Bien que difficilement quantifiable, la présence de défauts dans la structure influe sensiblement sur la valeur obtenue qui peut dès lors atteindre des niveaux plus bas, proches de celles des fibres de carbone (800GPa en moyenne) [152]. De par leur faible densité et leur module d'Young élevé, le très bon indice de performance « module d'Young sur la masse volumique » ( $E/\rho$ ) des nanotubes de carbone en fait un matériau de premier choix pour des applications de structures dans les domaines de l'automobile ou de l'aérospatiale par

exemple. Les nanotubes de carbone possèdent également une flexibilité impressionnante et peuvent atteindre des flexions sans détérioration jusqu'à 110° [153].

## ii. Propriétés électriques

Le comportement électrique d'un nanotube mono-paroi est en partie dépendant de sa symétrie d'enroulement. Un SWNT adopte ainsi un comportement métallique ou semi-conducteur en fonction de celle-ci. La conductivité électrique d'un nanotube métallique, généralement comparable à celles des matériaux métalliques (Argent :  $6,3 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ), peut atteindre  $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$  et celle d'un nanotube semi-conducteur est globalement comprise entre 0,1 et  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  [154], [155].

Les nanotubes multi parois, composés de structures tubulaires de chiralité différentes, adoptent la plupart du temps un comportement métallique et présentent des valeurs de conductivité électrique comparables aux SWNTs métalliques. La présence de défauts de structure peut cependant affecter cette conductivité électrique [156].

## iii. Propriétés thermiques

Les excellentes propriétés mécaniques et électriques des nanotubes de carbone sont complétées par une conductivité thermique élevée. Des valeurs d'environ  $2500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , proches de celles calculées théoriques, ont ainsi été observées pour des MWNTs isolés. [157], [158]. Les ensembles de nanotubes, sous forme de fagot ou en faisceau, présentent cependant des conductivités thermiques plus faibles : des valeurs entre 20 et  $200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ont pu être mesurées par Yang et al. [159], ou encore Yi et al. [160]. Cette diminution semble être causée par le contact entre NTC qui facilite l'apparition d'un phénomène résistif d'interaction anharmonique entre phonons (processus Umklapp) [46].

Les propriétés physiques exceptionnelles des nanotubes de carbone ont motivé de nombreuses études scientifiques, notamment portées sur leur rôle de renforts mécaniques dans des matrices polymères ou céramiques.



## **Chapitre IX) Composites à matrice céramique (CMC) : étude bibliographique et état de l'art**

Les composites sont des matériaux constitués de plusieurs constituants élémentaires. Ce mélange de matériaux permet de conférer aux composites un ensemble de propriétés originales que les constituants ne peuvent posséder isolément. Deux parties sont distinguées : la matrice, qui constitue la phase continue, contient, enrobe et protège de l'environnement extérieur les renforts qui peuvent être sous forme de particules, de fibres courtes ou longues. Dans la suite de cette partie nous nous intéresserons uniquement aux composites renforcés par des fibres car ce sont les mécanismes de renforcement rencontrés dans de tels composites qui sont susceptibles d'être observés à plus petite échelle dans nos composites SiC/NTC.

### **IX-1) Comportement mécanique des composites à matrice céramique**

L'objectif de ce paragraphe n'est pas de donner un état de l'art bibliographique exhaustif sur les CMC, mais de souligner les points importants liés au comportement de ces composites et à la relation propriétés/microstructure qui permettront de bien appréhender et discuter les résultats obtenus sur nos matériaux.

Le développement des composites à matrice céramique a été particulièrement porté par le besoin de palier au comportement très fragile des monolithes. L'insertion de fibres a permis, grâce aux mécanismes de renforcement décrits ci-dessous, d'améliorer considérablement la résistance à la rupture de la matrice.

#### **i. L'interface fibre/matrice**

L'interface entre le renfort et la matrice joue un rôle primordial pour l'obtention de propriétés mécaniques optimales. Contrairement aux composites polymères où l'interaction fibre/matrice doit être la plus forte possible pour que l'effort soit transféré aux fibres, les mécanismes de renforcement des composites à matrice céramique engagent des interactions toutes autres. En effet, là où les renforts doivent atténuer la déformation des matrices élastiques sous sollicitation pour des composites polymères, ils doivent limiter la propagation de la fissuration dans les matrices fragiles pour les composites céramiques.

Le renforcement d'une matrice céramique repose sur des mécanismes de déviations de fissures par les fibres et de déplacements de ces fibres-ci vis-à-vis de la matrice [161]–[163]. Les déviations dissipent l'énergie de propagation en modifiant localement le chemin de propagation et les déplacements des fibres consomment une partie de l'énergie mécanique de la contrainte appliquée

via un frottement entre la fibre et la matrice. Une description succincte de ces mécanismes est proposée par la Figure IX.1.

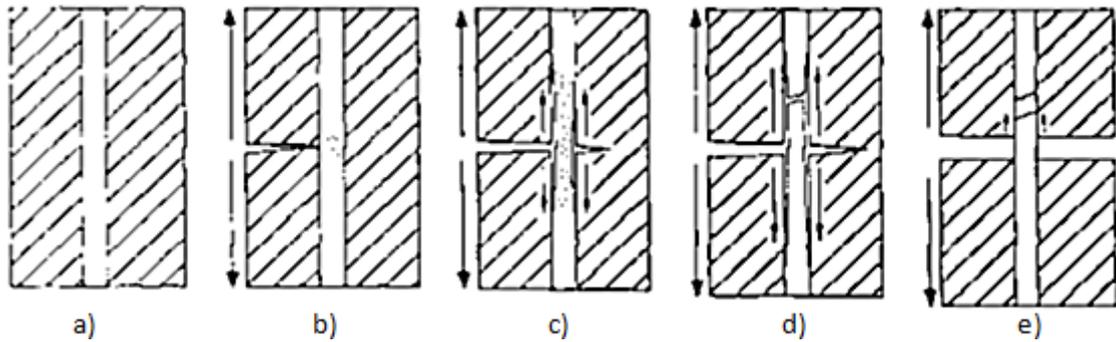


Figure IX.1. Étapes des mécanismes de renforcement : b) la propagation de la fissure est momentanément arrêtée ; c) la fissure est partiellement et localement déviée dans la direction de la fibre, et le frottement lors du déplacement de la fibre vis-à-vis de la matrice est initié ; d) la rupture de la fibre a lieu à un point faible et la fissuration se poursuit ; e) le déchaussement de la fibre est complet [21].

Une interaction trop forte facilitera un transfert de charge de la matrice aux fibres mais empêchera leur déplacement vis-à-vis de la matrice. Dans ce cas la fissuration se propagera sans consommation d'énergie importante jusqu'à la fibre, menant alors à sa rupture prématurée : le composite aura donc un comportement similaire à la matrice (Figure IX.2. a)). Une interaction trop faible permettra ce déplacement mais sans l'implication de frottements effectifs entre la fibre et la matrice. Sous contrainte, les fibres assureront seules après rupture de la matrice le rôle de résistance et le composite aura alors un comportement proche des fibres (Figure IX.2. b)). La conception de CMC performants demande donc l'établissement d'une interaction fibre/matrice intermédiaire qui assure un comportement qualifié d'élastique endommageable permettant de limiter la dégradation physique d'une matrice sous sollicitation mécanique (Figure IX.2. b)).

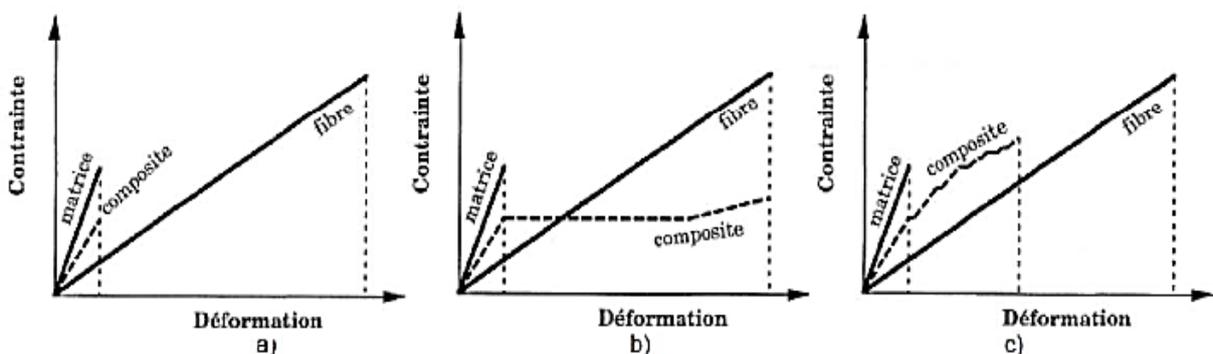


Figure IX.2. Comportement à la déformation d'un composite à matrice céramique sous contrainte pour une interaction fibre/matrice a) forte, b) faible et c) intermédiaire [30].

## ii. Composites à matrice SiC

La légèreté du carbure de silicium ainsi que sa très bonne tenue en température sous atmosphère oxydante ont suscité l'intérêt de secteurs comme l'aéronautique ou le nucléaire et ont alors motivé le développement de composites à matrice SiC renforcée par des fibres de carbone ou par des fibres SiC.

Les nombreux efforts de conception portés sur la réduction de la teneur en oxygène dans les fibres SiC ont permis de parvenir à de très bonnes tenues mécaniques en température. Des fibres SiC comme les « Hi-Nicalon » et « Hi-Nicalon type S » conservent notamment des propriétés de contrainte à la rupture et de module d'Young stables jusqu'à 1100°C sous atmosphère oxydante [164]. Des travaux menés sur des minicomposites SiC/Hi-Nicalon [165] ont démontré la stabilité des propriétés de contrainte à la rupture à hautes températures (1000-1100°C).

Les recherches actuelles se concentrent notamment sur l'interphase en carbone pyrolytique insérée entre la matrice et la fibre qui constitue une faiblesse vis-à-vis d'un environnement oxydant. Ajouter du bore à l'interphase semble être un moyen convainquant pour obtenir de meilleures tenues à l'oxydation en température grâce à la formation d'une couche protectrice de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, même si elle semble détériorer les fibres SiC [166].

Les procédés actuels de fabrication de ces fibres et des composites (Infiltration en phase vapeur, infiltration par un liquide réactif, imprégnation par un polymère et pyrolyse...) ont pour principaux inconvénients d'être complexes, longs et coûteux et ne permettent pas pour la plupart d'obtenir des matériaux denses ou purs [28], [30]. Les composites réalisés présentent cependant des performances mécaniques exceptionnelles, avec des ténacités de l'ordre de 20 à 30 MPa.m<sup>1/2</sup> [8], [9].

## iii. Les composites SiC/NTC

Les progrès réalisés sur la synthèse de nanotubes de carbone, sur les taux de production et l'amélioration de la pureté ont rapidement permis l'essor des recherches portant sur la contribution des remarquables propriétés mécaniques des NTC sur les composites.

Les études trouvées dans la littérature jusqu'à présent portent uniquement sur l'élaboration et l'analyse comportementale de composites SiC/NTC microstructurés denses frittés avec ajouts de frittage. La plupart d'entre elles rapportent des améliorations notables de la ténacité par rapport à celle du SiC monolithique. Des valeurs de ténacité de 5 à 9 MPa.m<sup>1/2</sup> ont ainsi été relevées pour les composites SiC/NTC, comparées aux valeurs allant de 4 à 6 MPa.m<sup>1/2</sup> pour les matrices sans NTC [47], [167]–[169]. Ces résultats sont cependant à nuancer du fait qu'ils ont été obtenus par des calculs se basant sur la longueur de fissures générées par indentation Vickers (méthode IF). Cette méthode, controversée, permet en effet uniquement d'estimer la ténacité des matériaux (voir Chapitre II).

Les mesures de ténacité de composites SiC/NTC effectuées par des méthodes standards sont rares et présentent des résultats contradictoires (respectivement 3,4 et 6 MPa.m<sup>1/2</sup> pour Ma et al. et Jiang et al. [169], [170]) et ne permettent donc pas d'infirmer ou de valider les données estimées par

méthode IF. Des études sur des CMC renforcées par NTC comparant des méthodes standards avec la méthode IF observent toutefois que cette dernière délivre des estimations et des évolutions de ténacité crédibles [171], [172]. Les écarts des valeurs de ténacité constatés entre Ma et Jiang peuvent être expliqués par l'application de protocoles d'élaboration différents qui modifient les structures et les états de dispersion de NTC dans les composites, induisant ainsi des comportements mécaniques divergents.

#### iv. Dispersion des renforts NTC dans la matrice

L'état de dispersion des renforts constitue en effet un critère essentiel pour les propriétés mécaniques des composites céramiques. Plusieurs travaux portant sur des composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NTC ont en effet imputé la réduction des propriétés mécaniques de leurs matériaux à la présence d'agglomérats de renforts [171], [173]. Les mêmes conclusions ont été tirées pour les systèmes SiC/NTC [47]. Les agglomérats peuvent en effet induire des concentrations locales de contraintes et, lorsque la matrice n'a pas imprégné complètement l'agglomérat, la faible interaction entre les NTC n'est pas suffisante pour s'opposer à la propagation de la fissure.

### **IX-2) Propriétés électriques des CMC renforcés par NTC**

Les propriétés électriques des composites renforcés par des nanotubes de carbone ont également été examinées à travers de nombreuses études. Des évolutions significatives en termes de conductivité électrique ont pu être mesurées avec l'établissement dans les matrices céramiques d'un réseau de nanotubes percolant [174], [175]. Des valeurs de l'ordre de  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  ont ainsi pu être atteintes avec des matrices normalement isolantes ( $10^{13}$  à  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Aucun travail d'investigation sur le comportement électrique de composites SiC/NTC n'a pu être trouvé.

### **IX-3) Propriétés thermiques des CMC renforcés par NTC**

Globalement peu d'études ont été réalisées sur les propriétés thermiques des composites à renforts NTC, et les observations montrent des évolutions opposées. Un accroissement de la conductivité thermique avec l'augmentation du taux de renfort est ainsi constaté pour des travaux portant sur des matrices de  $\text{SiO}_2$  [176], [177], de borosilicate [178] ou encore de carbure de silicium [47], mais les améliorations n'ont été que modérées. D'autres travaux au contraire ont observé une diminution des propriétés thermiques avec l'augmentation des NTC pour des matrices en alumine ou en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La faible progression ou la diminution de la conductivité thermique a été attribuée à la présence plus ou moins importante d'interfaces NTC/NTC ou NTC/matrice qui causent une diffusion de phonons [46] et constituent alors de fortes résistances thermique de contact (résistance Kapitza) [179]. L'augmentation de la porosité des composites avec l'augmentation des renforts a également été invoquée comme facteur pour expliquer la baisse des propriétés thermiques [46], [47], [174].

## Chapitre X) Présentation des techniques de synthèse et des moyens de caractérisation des nanotubes de carbone et des composites SiC/NTC

Ce chapitre présente les moyens de synthèse utilisés pour l'élaboration de composites nanostructurés SiC/NTC ainsi que les différentes techniques de caractérisation employées. La présentation sera faite suivant l'ordre des différentes étapes d'élaboration rencontrées : synthèse des nanotubes de carbone, dispersion et mélange des NTC avec la barbotine SiC et frittage des composites.

### X-1) Synthèse des nanotubes de carbone et caractérisations

#### i. Le dépôt chimique en phase vapeur catalysé (CVD catalytique)

Les nanotubes de carbone utilisés lors de ces travaux ont été synthétisés à l'aide d'une technique CVD catalytique développée au laboratoire utilisant des aérosols liquides. Ce procédé de synthèse de NTC repose sur la décomposition thermique à pression atmosphérique d'aérosols liquides contenant une source carbonée et un précurseur d'un catalyseur métallique.

La CVD catalytique, schématiquement présentée dans la Figure X.1 est constituée de trois éléments principaux :

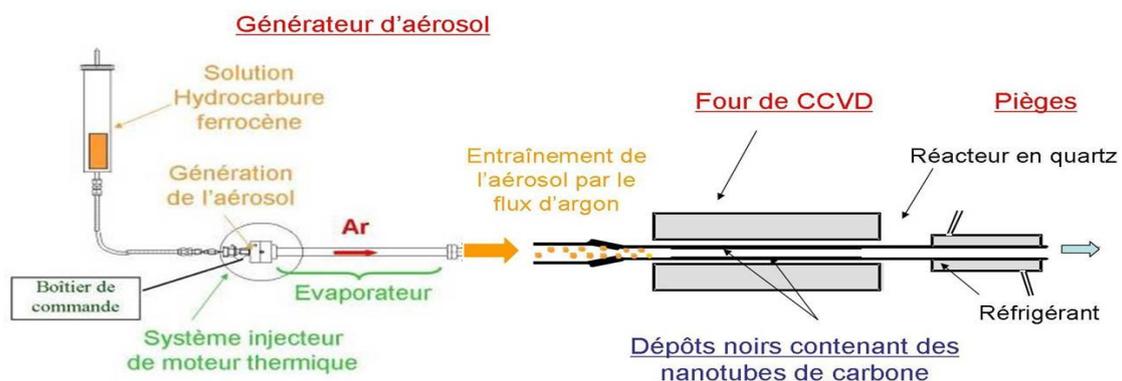


Figure X.1. Schéma du dispositif expérimental de synthèse de nanotubes de carbone.

- Le système injecteur a pour rôle de créer un jet constitué de gouttelettes de la solution contenant la source carbonée et le précurseur qui sont par la suite transportées par un flux d'argon dans un évaporateur afin d'y être évaporées. La vapeur est ensuite entraînée par ce même flux d'argon dans le four CVD.

- Le four CVD catalytique est le siège de la réaction de décomposition des précurseurs. Il est constitué d'un four et d'un réacteur tubulaire en quartz. La pyrolyse des vapeurs d'aérosol permet la formation de particules catalytiques dans la phase gaz suivi de leur dépôt le long du réacteur. Le carbone précipite ensuite sur ces particules entraînant la formation des nanotubes puis des tapis de nanotubes multiparois bien alignés et perpendiculaires au substrat (Figure X.2.).

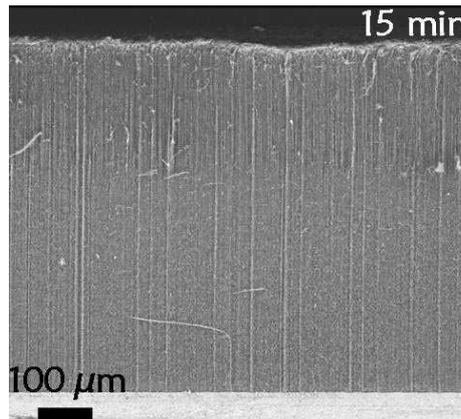


Figure X.2. Tapis de Nanotubes de Carbone alignés [180].

- La troisième partie du dispositif est constituée de réfrigérants pour refroidir et condenser les gaz émis suite à la décomposition thermique des précurseurs. Un bulleur à acétone assure la rétention des espèces qui auraient pu traverser les pièges précédents.

Deux mécanismes de croissance communément acceptés permettent d'expliquer la croissance des nanotubes de carbone à température modérée (entre 500°C et 1100°C). Ils se composent de trois grandes étapes [181] : le précurseur carboné s'adsorbe puis se décompose à la surface d'une particule catalytique issue du précurseur métallique. Les atomes de carbone diffusent ensuite en surface ou en volume de la particule catalytique. La sursaturation de la particule catalytique en carbone donne lieu à la croissance des NTC par germination hétérogène. L'interaction entre le catalyseur et le substrat conditionne le mécanisme : si l'interaction est suffisamment forte la particule catalytique reste solidaire du substrat et la croissance des NTC a lieu par la base (Figure X.3 a)). Dans le cas contraire, la particule est supportée par le tube pendant sa croissance (Figure X.3 b))

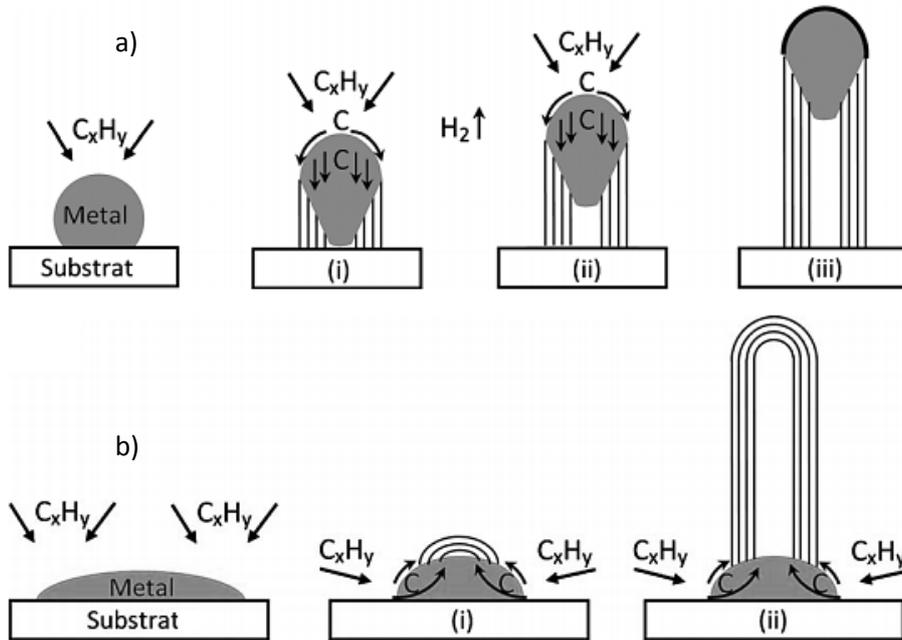


Figure X.3. Schéma illustrant le mécanisme de croissance a) «par le haut» et b) «par la base» [182].

Les études réalisées par Pinault et al. [155], [183] portant sur des synthèses séquentielles de NTC alignés suivies par marquage au  $C^{13}$  ont montré que la croissance des nanotubes de carbone par CVD catalytique correspond à un mécanisme par la base.

La synthèse des nanotubes de carbone a été réalisée avec un mélange de toluène/ferrocène établi selon un rapport massique 97,5/2,5 et injecté avec un débit de  $0,6\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 45 minutes. Le débit du mélange d'argon hydrogéné (gaz porteur 70%Ar/30% $H_2$ ) a été réglé à  $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les températures de l'évaporateur et du four tubulaire ont été respectivement fixés à  $200^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . La croissance des NTC est effectuée à la pression atmosphérique.

La dégradation progressive des précurseurs dans le réacteur tubulaire ainsi que les gradients de température (Figure X.4) induisent des variations dans les phénomènes de réactions de décomposition et de croissance. Plusieurs zones correspondant à des états différents de tapis de NTC peuvent ainsi être distinguées. Les NTC utilisés dans nos travaux ont été prélevés dans la zone correspondant au profil de la température de consigne, dans laquelle les NTC ont des caractéristiques (longueur et diamètre) très similaires.

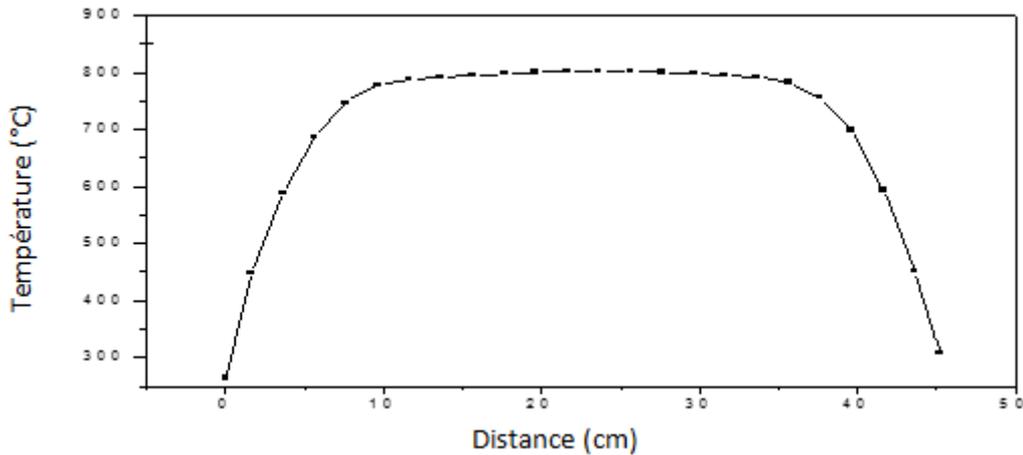


Figure X.4. Profil de température du four CVD catalytique pour une température de consigne de 850°C.

## ii. Caractérisation des nanotubes de carbone

- Analyses morphologiques et structurales

La longueur et la morphologie des tapis de nanotubes de carbone alignés ont été contrôlées par des observations au MEB. Des analyses raman ont été pratiquées afin d'estimer le degré d'organisation de la structure des atomes de carbone des nanotubes.

- Analyses chimiques

Les principales analyses chimiques se sont focalisées sur la teneur en oxygène et la quantité de fer provenant du précurseur catalytique. L'oxygène a été quantifié à l'aide de l'appareil EMIA-320V. Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée pour estimer le taux de fer. Cette technique permet de suivre au cours du temps l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un cycle de température sous une atmosphère contrôlée. Durant l'analyse les NTC subissent une montée en température sous air. Le carbone et le fer sont alors oxydés selon les réactions :



A la fin du cycle l'ensemble du carbone a été évacué sous forme de gaz et seul le fer subsiste sous forme d'oxyde. Le taux de fer peut être alors estimé selon l'expression suivante :

$$\%_{Fe} = \frac{2M_{Fe}}{M_{ox}} m_{ox} \frac{1}{m_i} \quad (31)$$

Avec respectivement  $M_{Fe}$  et  $M_{ox}$  les masses molaires du fer et de l'oxyde de fer,  $m_{ox}$  la masse du résidu d'oxyde de fer mesurée à la fin du cycle et  $m_i$  la masse initiale de l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire sur un appareil ATG Setaram sous une atmosphère d'air synthétique suivant le cycle de température présentée en Figure X.5 :

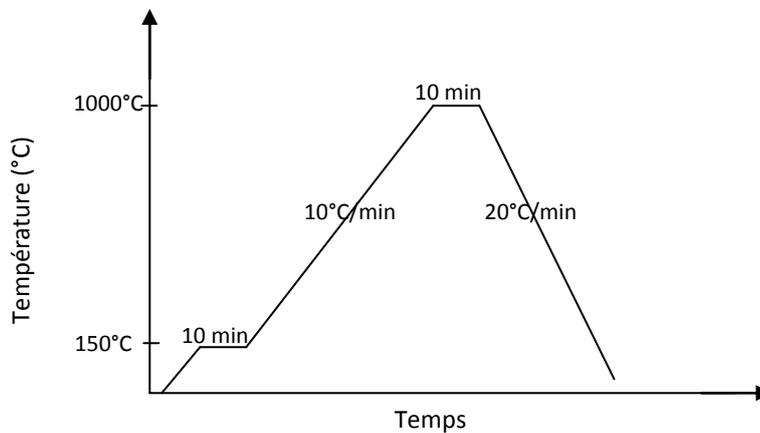


Figure X.5. Cycle de température imposée lors des analyses ATG.

## X-2) Préparation et mise en forme des crus SiC/NTC

Afin de préparer le mélange associant les nanotubes de carbone au SiC, les nanotubes ont été préalablement dispersés pendant 4h au moyen d'une sonde à ultrason haute densité de 10 mm de diamètre. Le milieu de dispersion est composé d'eau et de 0,5% m de NTC. L'élément dispersant (sel de bile), constitué d'un mélange de Cholates de Sodium et de Désoxycholates de Sodium (Figure X.6 a) et b)), a été ajouté à la hauteur de 1% m TMD. Pendant le traitement aux ultrasons la dispersion a été disposée dans un milieu réfrigéré pour éviter son échauffement. Ces paramètres ont été définis comme permettant d'obtenir une bonne individualisation des NTC sans agglomérats selon les résultats des travaux de thèse menés au laboratoire par Nicolas Debski qui portent sur la dispersion des NTC et la réalisation de fibres polymères renforcés par NTC.

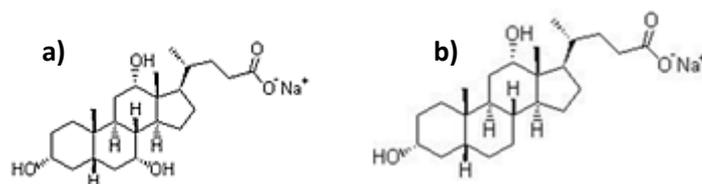


Figure X.6. Représentation moléculaire des constituants du sel de bile : a) cholates de sodium, b) désoxycholates de sodium.

- Analyses morphologiques

L'état des NTC dispersés a été contrôlé par microscope optique. Une goutte de suspension a été prélevée toute les 30 minutes afin de suivre l'évolution de la présence des agglomérats de nanotubes de carbone soumis aux ultrasons et de mesurer la longueur moyenne des nano-objets en suspension.

- Dispersion et mélange des NTC dans la matrice SiC

Une barbotine commune de nanopoudres **S-SiC** a été constituée en parallèle selon les conditions spécifiées dans le Chapitre IV). Le mélange de NTC et de SiC a été effectué à cette étape, c'est-à-dire une fois que les nano-objets ont été séparément dispersés. Les dispersions de NTC ont été ajoutées aux barbotines de **S-SiC** selon les quantités nécessaires à l'obtention des rapports massiques  $m_{\text{NTC}}/m_{\text{SiC}}$  souhaités. La concentration en matière sèche qui précédait l'addition des nanotubes a été rétablie par évaporation contrôlée du solvant.

Les barbotines composites ont par la suite été coulées puis mises en forme comme spécifié dans le Chapitre IV).

- Caractérisations des crus-composites

Des observations MEB des crus-composites ont été pratiquées afin de vérifier l'état de dispersion des NTC dans la matrice de SiC.

Les crus ont également fait l'objet d'analyses chimiques à l'aide des appareils Horiba afin d'évaluer l'évolution de la teneur en carbone et en oxygène après dispersion. Des analyses raman ont été réalisées afin de rendre compte de l'influence de la dispersion par sonication sur la structure des nanotubes de carbone.

Enfin, la résistivité électrique des crus-composites a été mesurée à température ambiante par spectroscopie d'impédance (Chapitre II) afin d'estimer la contribution des NTC sur le comportement électrique du composite avant le frittage.

### **X-3) Conditions de frittage des composites et caractérisations**

#### **i. Frittage des composites SiC/NTC**

Les crus-composites ont été frittés par la technique SPS de la même façon que les matrices nanostructurées de SiC. La plupart de conditions de frittage sont donc précisées dans le Chapitre II). Selon Pegney [161] et Cho [172] le procédé de frittage par SPS présente pour avantage, contrairement au HP, de préserver les NTC.

Le cycle de frittage appliqué pour ces composites est celui ayant donné les résultats les plus satisfaisants en termes de densité et de propriétés mécaniques sur la matrice SiC et est représenté

dans la Figure X.7. Une pression de 23 MPa, suffisante pour assurer le contact entre les pistons et l'échantillon, est exercée jusqu'à atteindre 1450°C. A cette température une pression de 70MPa est appliquée jusqu'à la fin du cycle de frittage. La vitesse de montée en température est établie à 185°C/min, et le temps du palier de frittage à 5 minutes.

La température de palier, qui a été variée dans une gamme de 1700 à 2000°C, fait l'objet d'une étude dans le Chapitre XI) et n'est donc pas indiquée ici.

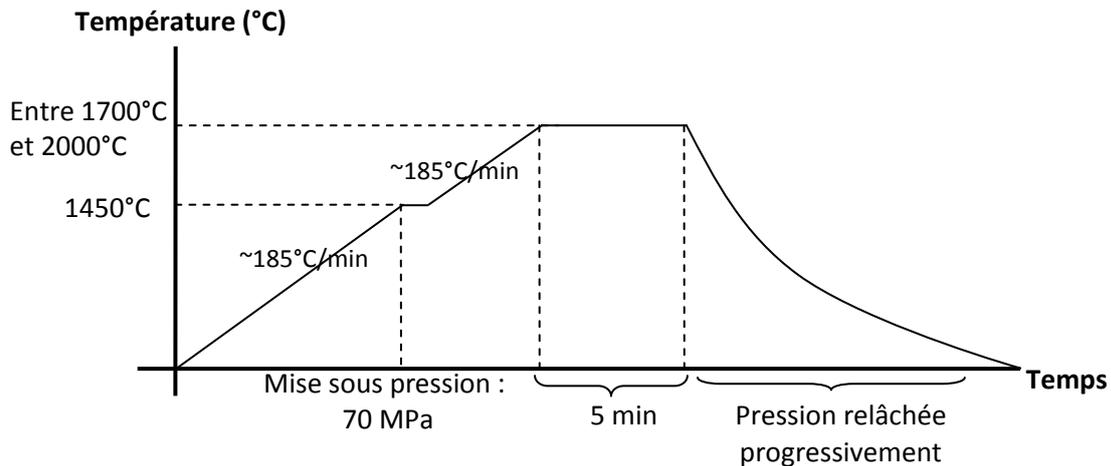


Figure X.7. Schéma représentant le cycle de frittage imposé aux cruds composites.

## ii. Caractérisation des échantillons composites frittés SiC/NTC

Après frittage, les pastilles composites ont été soumises à la même batterie de caractérisations structurales et chimiques que les matrices sans NTC.

Les duretés et estimations de ténacité ont été mesurées par micro indentation Vickers à la fois sur la surface et sur la tranche des échantillons.

Les estimations de la ténacité par indentation (méthode IF) sur des composites, à l'instar des mesures portées sur des matrices céramiques seules (Chapitre II), sont sujettes à la critique. Les travaux de Wang et al. [184] portant sur la comparaison entre la méthode IF et une méthode standard (SEVNB/CNB) ont notamment exposé l'invalidité de cette méthode sur des composite  $Al_2O_3$ /NTC réalisés selon un protocole établie par Zhan et al. [185] : les valeurs de ténacité obtenues par cette dernière méthode se sont en effet révélées proches d'une céramique dense d'alumine ( $3,22 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) alors celles calculées par IF ont été estimées à  $9,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Dans l'étude de Wang, l'absence de fissures radiales a rendu la mesure par IF impossible. Au-delà des raisons fondamentales qui remettent en question la pertinence de la mesure IF, Wang a suggéré que la présence de NTC modifie la distribution des contraintes induites par l'indentation et perturbe alors l'apparition des fissures radiales.

Bien que la même poudre d'alumine et le même type de NTC aient été utilisés dans les travaux de Wang et al. et de Zhan et al., notons que les mélanges et le frittage ont été réalisés suivant des

conditions différentes. La taille des grains, la longueur et la qualité de surface des NTC ainsi que leur état de dispersion dans la matrice sont alors vraisemblablement différents. Une différence entre ces caractéristiques, qui influent de manière conséquente sur les propriétés mécaniques ([173], [186]), peut expliquer les écarts de ténacité relevés.

De récents travaux sur des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Graphène [145] rendent compte également de l'absence de fissures radiales après indentation. Ils soulignent également l'inefficacité de la méthode standard SEVNB pour déterminer la ténacité : la cause est attribuée aux trop grandes dimensions de l'entaille d'initiation de rupture par rapport à la microstructure nanométrique de leurs échantillons.

Johann et al. [172] observent cependant que la méthode IF reste pratique et efficace pour estimer la ténacité et son évolution sur des composites renforcés par des nanotubes de carbone, pourvu que les fissures radiales soient bien définies.

La plupart des travaux antérieurs sur les composites SiC/NTC ayant estimé la ténacité avec la formule d'Anstis, son utilisation dans notre étude sur les composites permet d'établir des comparaisons avec ceux-ci.

Les échantillons ont également été soumis à des caractérisations thermiques et électriques selon une direction orthogonale à la surface. Des mesures de résistivité électrique selon une direction parallèle à cette surface ont également été pratiquées.

## Chapitre XI) Étude sur les paramètres de frittage des composites SiC/NTC

### XI-1) Caractérisations des nanotubes de carbone et des crus-composites

#### i. Caractérisations des nanotubes de carbone

Après synthèse les tapis de NTC récupérés ont été observés par MEB et par MET. Ces derniers sont constitués de NTC d'une longueur d'environ 450 à 500  $\mu\text{m}$  (Figure XI.1a)). Des observations de nanotubes préalablement grossièrement dispersés ont permis d'exposer leur caractère multi-parois et de valider leur diamètre moyen de 22 nm ( $\pm 8$  nm) (Figure XI.1b)).

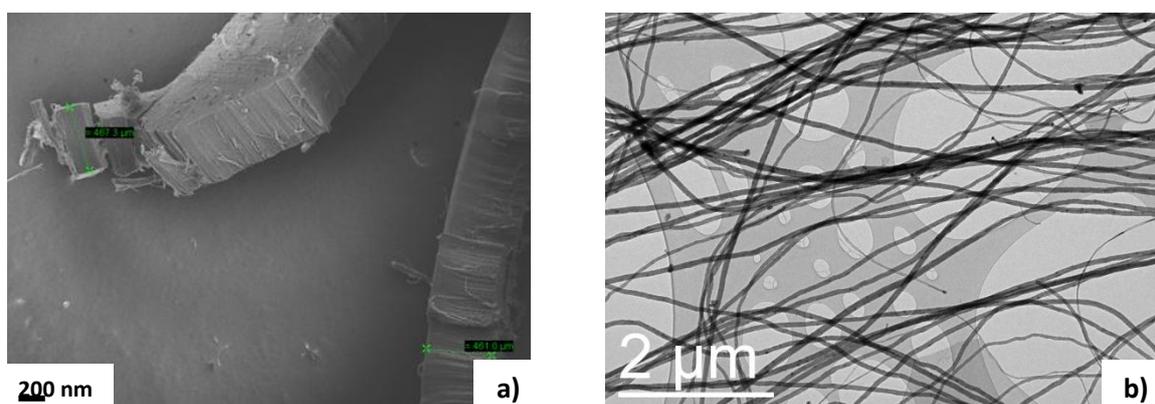


Figure XI.1. Observations de tapis de nanotubes de carbone a) par MEB et b) par MET.

Le rapport  $I_{D1}/I_G$  calculé à partir du spectre raman des NTC synthétisés expose une valeur de 0,34 qui correspond à des nanotubes dont la structure présente très peu de défauts. Cette valeur est en effet proche de celles obtenues après des recuits à hautes températures (environ 0,2-0,3, [155]).

Les faibles teneurs en oxygène (2,0%) et en fer (4,5%) mesurées montrent la grande pureté des nanotubes de carbone utilisés comme renfort dans cette étude.

#### ii. Évaluation de la dispersion des NTC, préparation et mise en forme des crus composites

Après avoir été sonifiée pendant 4h, la dispersion chargée à 0,5% de NTC ne présente aucun fagot (Figure XI.2 b)). Des observations à plus forts grossissements ont permis de rendre compte d'une longueur de NTC comprise entre 3 et 5  $\mu\text{m}$ . La sonication avec l'aide du sel de bile constitue donc une méthode efficace pour disperser les NTC, mais provoque une rupture de ces derniers résultant en une réduction d'un facteur 100 de leur longueur.

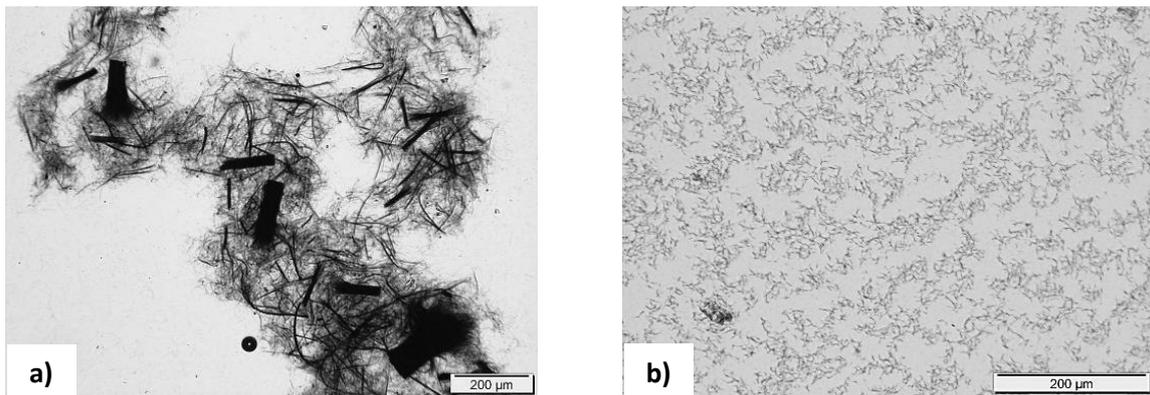


Figure XI.2. Observation au microscope optique de l'état de dispersion de la suspension de NTC après a) 30 minutes et b) 4h de sonication.

L'analyse raman portée sur les NTC dispersés et séchés (Figure XI.3) indique selon le rapport  $I_{D1}/I_G$  de 0,45 que la structure de ces derniers a pu être détériorée par les ultrasons. La présence de dispersant à la surface des NTC peut cependant influencer la mesure et oblige à nuancer cette interprétation.

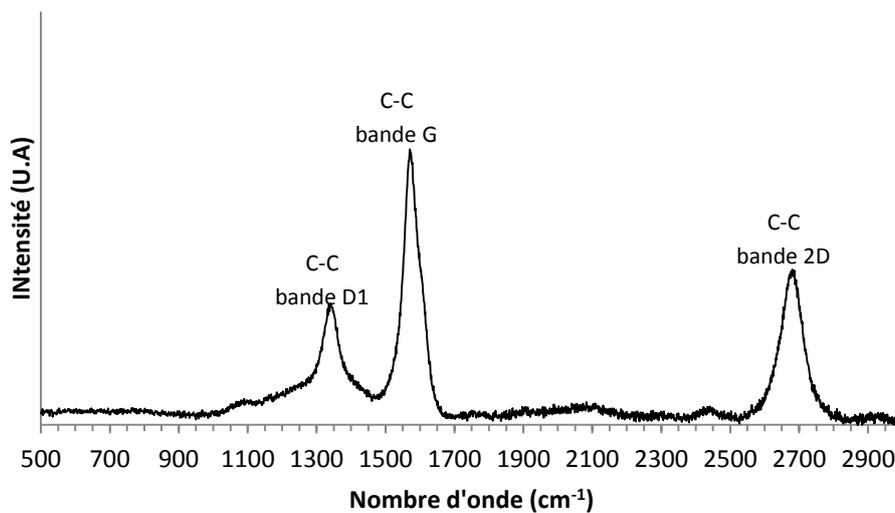


Figure XI.3. Spectre raman des NTC dispersés pendant 4h par sonication puis séchés.

La barbotine de **S-SiC**, réalisée selon des conditions similaires à celles détaillées dans le Chapitre IV), présente un TMS de 27,2% pour une augmentation en oxygène dans le cru de 1,0% par rapport aux poudres, soit un taux de 4,7%. Après dispersion des NTC selon les teneurs désirées dans la barbotine, les crus présentent des taux d'oxygène compris entre 5,2 et 5,8%. Cette augmentation est vraisemblablement due à l'ajout du sel de bile, dont l'agent actif contient 20% d'oxygène.

Le contrôle de l'état de dispersion des NTC dans les crus a été effectué par MEB en observant le faciès de crus fracturés. Les clichés exposent des nanotubes de carbone individualisés bien répartis dans l'ensemble de la matrice, ce qui signifie que le processus de mélange des NTC dans la matrice SiC est efficace. Quelques agglomérats sont cependant repérés pour les taux de chargement en NTC les plus élevés.

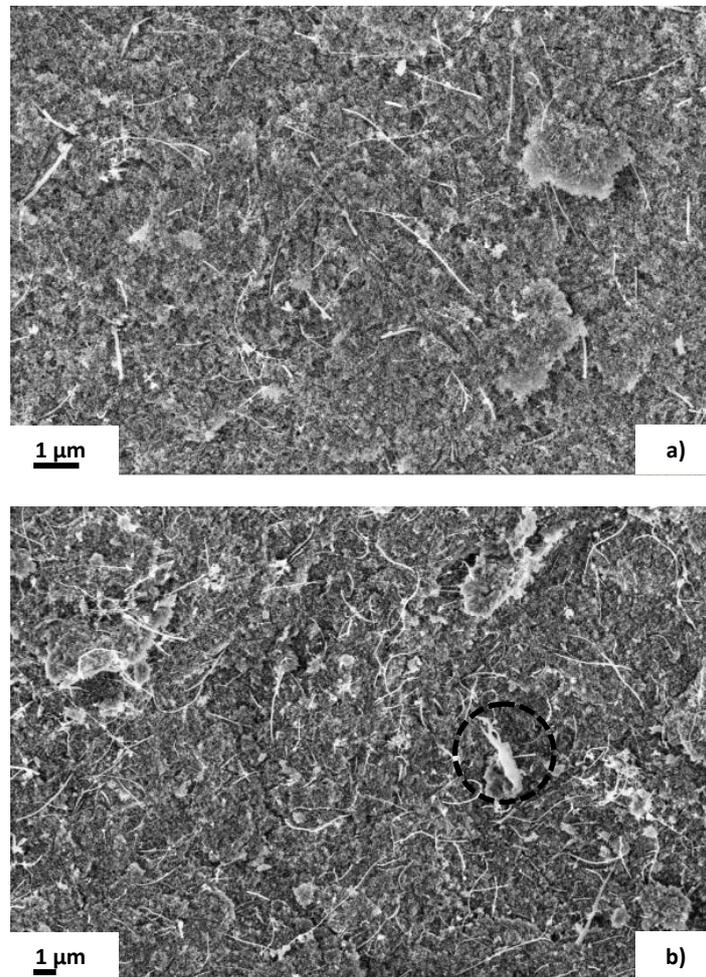


Figure XI.4. Observation microscopique des crus SiC/NTC pour a) 2%*m* et b) 5%*m* de NTC.

### **XI-2) Influence des nanotubes de carbone sur le frittage des composites SiC/NTC**

Une première étude en température, pour une teneur fixe de 2%*m* en NTC (3,2%*vol*), a été réalisée afin d'estimer le rôle que peuvent jouer ces matériaux sur le comportement au frittage du composite. Quatre frittages ont ainsi été effectués à des températures de 1700°C, 1775°C, 1850°C et 2000°C.

Macroscopiquement les échantillons frittés aux plus hautes températures (1850°C et 2000°C) exposent comme pour les matrices SiC frittés une couronne périphérique caractéristique des structures de type gros grains/gros pores (Figure XI.5). L'absence de NTC dans ces structures ainsi que les faibles teneurs en oxygène (inférieures à 1%*m*) témoignent clairement d'une réaction entre le carbone et les oxydes (sous forme de silice ou d'oxycarbure de silicium).

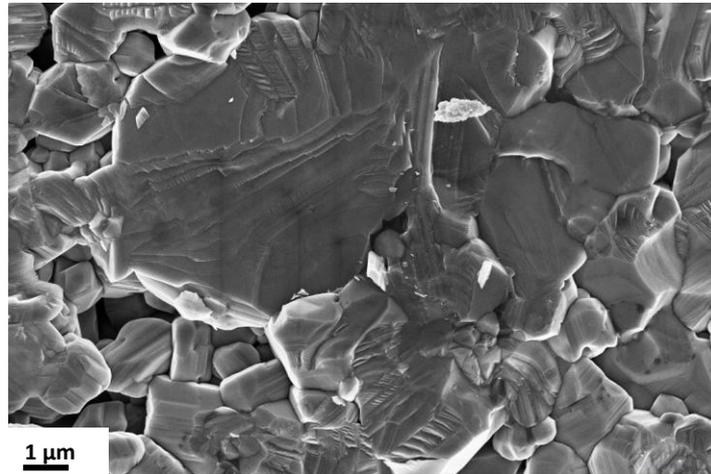


Figure XI.5. Observation microscopique de couronne périphérique du composite **SiC/NTC 2%*m*** fritté à 2000°C.

Les observations par MEB des parties centrales noires (Figure XI.7 et Figure XI.8) permettent de constater que les nanotubes de carbone sont bien présents et n'ont ainsi pas réagi avec l'oxygène, malgré la teneur initiale élevée dans les crus **S-SiC**. Les analyses chimiques confirment ces observations : la teneur en oxygène de la partie centrale noire du composite **SiC/NTC 2%*m*** est en effet égale à celle de la poudre initiale avec une valeur de 4,7%*m*. Elle est également inférieure à celles mesurée dans les crus-composites, ce qui signifie que le dispersant des NTC a été dégradé pendant le frittage.

Une orientation préférentielle progressive des NTC dans un plan perpendiculaire à celui de l'application de la charge mécanique lors du frittage est également constatée grâce aux observations MEB. Les schémas présentés en Figure XI.6 définissent la nomenclature attribuée par la suite aux différentes orientations, en prenant comme référence la surface circulaire des pastilles. La direction et l'ensemble des propriétés associées à la direction de l'application de la charge mécanique pendant le frittage seront accompagnées du symbole  $\perp$ . Les directions et caractéristiques associées aux plans perpendiculaires à l'application de la charge seront associées au symbole  $//$ .

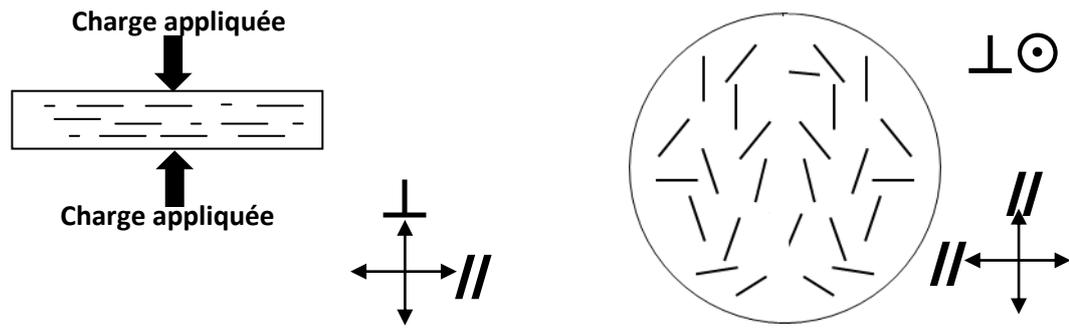


Figure XI.6. Schéma descriptif de l'orientation des NTC dans la matrice SiC.

L'alignement progressif des NTC avec l'augmentation de la température indique que ces changements d'orientation accompagnent vraisemblablement les mécanismes de diffusion de matière ayant lieu lors de la densification. De tels alignements, déjà observés pour des systèmes SiC/NTC [47] et d'autres composites céramiques, par exemple pour des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NTC}$  [187],  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Graphène}$  [145],  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NTC}$  [46] ou encore  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphène}$  [146], sont attribués aux fortes pressions appliquées lors du frittage. Le phénomène de ramollissement des grains causé par les fortes densités de courant traversant la matrice lors d'un frittage SPS, comme soutenu par Chaim et al. [90], peut éventuellement rendre les mouvements de renforts soumis à une charge mécanique plus aisés.

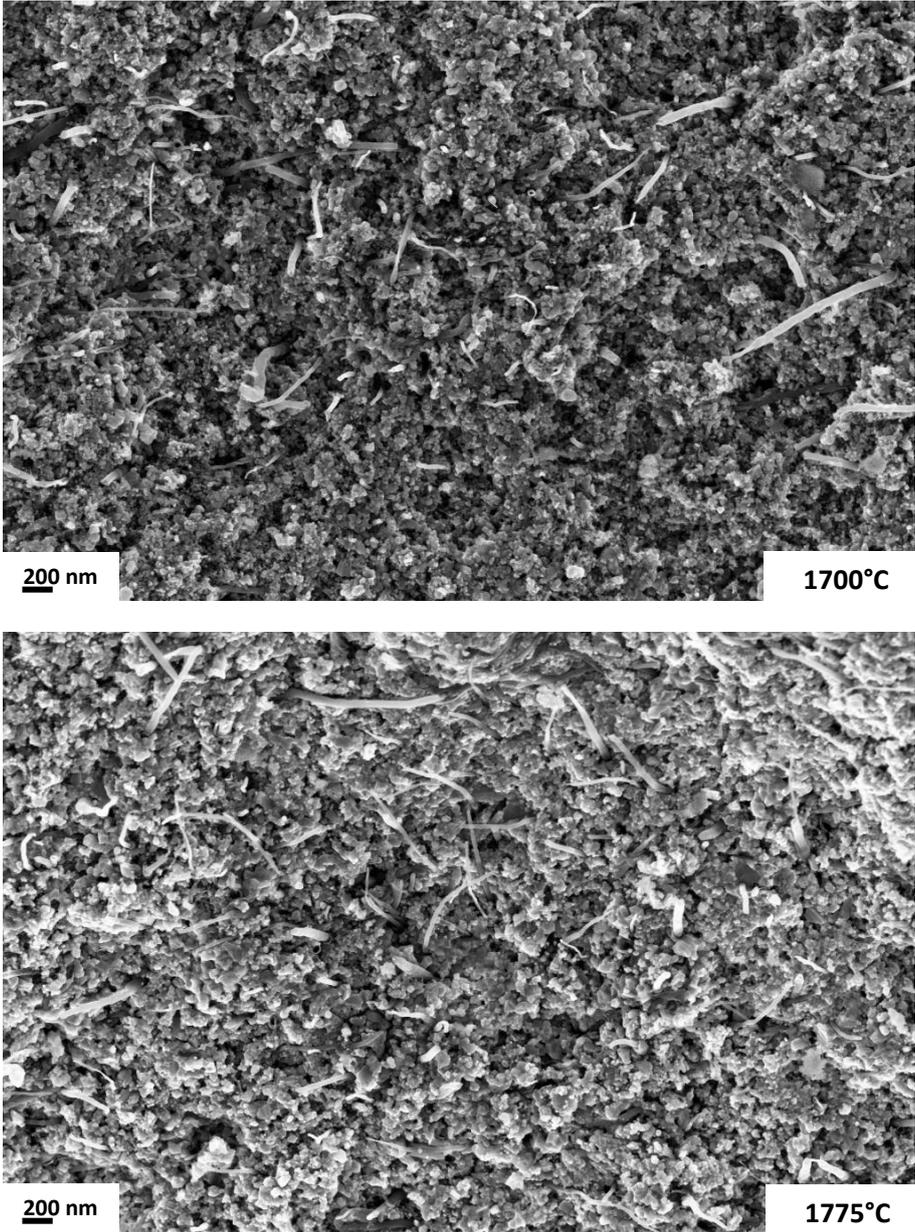


Figure XI.7. Observation microscopique des composites SiC/NTC 2% m frittés à 1700°C et 1775°C.

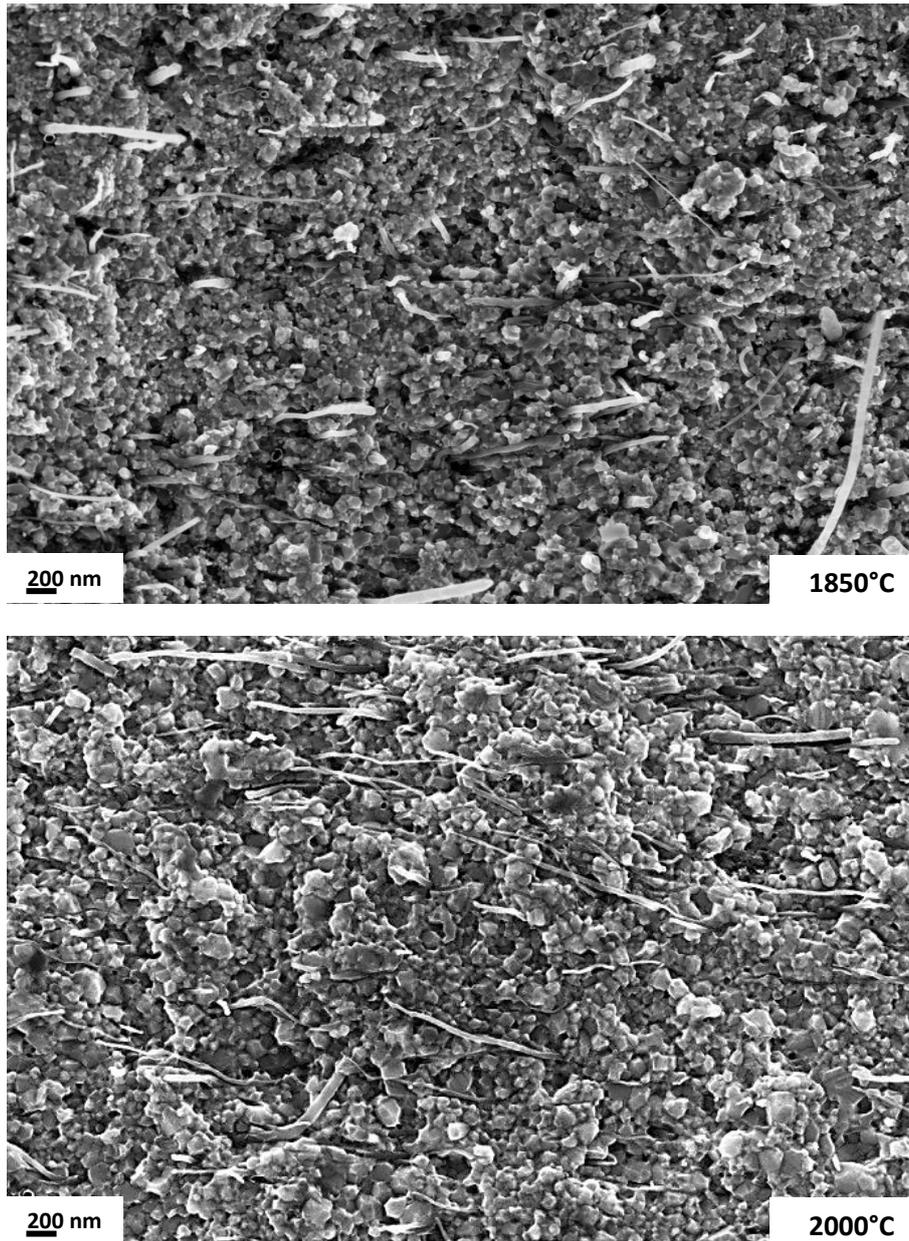


Figure XI.8. Observation microscopique des composites **SiC/NTC 2%*m*** frittés à 1850°C et 2000°C.

Le graphique présenté en Figure XI.9 établit une comparaison de l'évolution de la taille des grains du composite **SiC/NTC 2%*m*** en fonction de la température avec celle des échantillons **SiC-Si** et **SiC-C**.

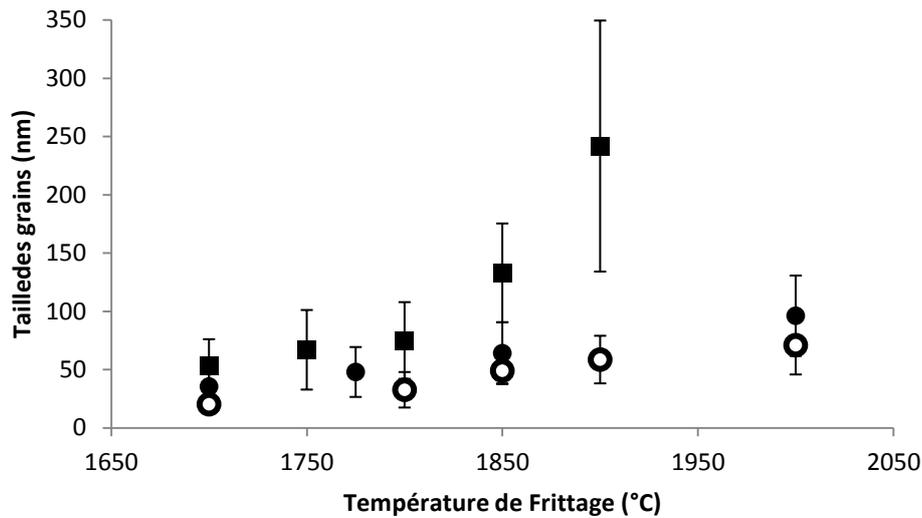


Figure XI.9. Evolution de la taille des grains des échantillons **SiC-Si** frittés (■), **SiC-C** fritté (●) et des composites **SiC/NTC 2%*m*** (●) en fonction de la température.

De la même façon que pour les échantillons frittés **SiC-C**, l'évolution de la taille des grains pour ces composites à une température donnée est retardée par rapport à celle des échantillons **SiC-Si**. Les nanotubes de carbone, localisés en partie aux points triples comme observé dans Figure XI.10, agissent comme le carbone libre en perturbant les mécanismes de diffusion de matière. Ils peuvent également limiter la bonne migration des joints de grains lors du grossissement des grains, freinant alors celui-ci. L'empreinte d'un NTC laissé au cœur de plusieurs grains manifeste la contrainte exercée par ces éléments vis-à-vis du mouvement de la matière et du développement des grains lors du frittage. Notons que l'effet de réduction de la taille n'affecte pas uniquement les grains en contact direct avec les NTC mais s'applique à l'ensemble des grains de la partie centrale noire. Ce résultat traduit la distribution homogène des NTC dans la matrice, comme ont pu le souligner Ueda et al. dans leur travaux [173].

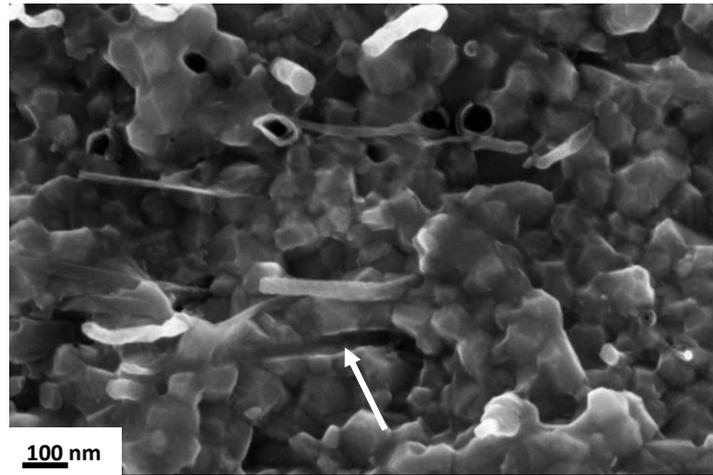


Figure XI.10. Observation microscopique du composite **SiC/NTC 2%*m*** fritté à 2000°C. La flèche repère l'empreinte d'un NTC laissé dans les grains SiC.

Les observations par HR-MET sur l'échantillon **SiC/NTC 2%*m*** confirment la localisation des NTC aux points triples (Figure XI.11). La déformation des grains par les NTC y est clairement visible. Des observations à plus forts grossissements permettent de noter l'absence d'interaction chimique entre les NTC et les grains SiC (Figure XI.12).

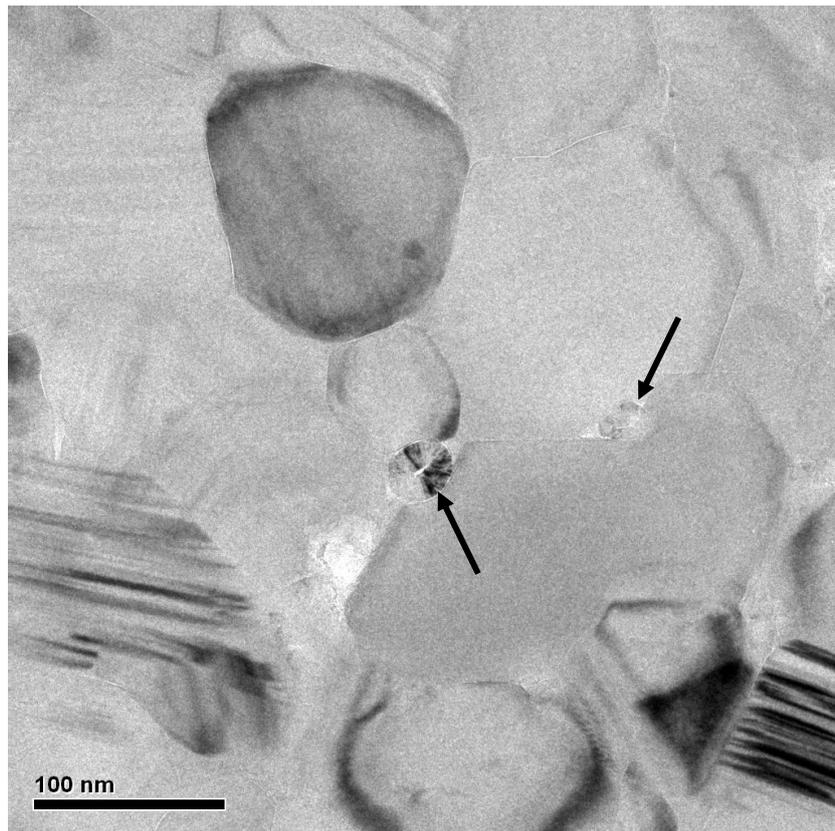


Figure XI.11. Observation HR-MET du composite **SiC/NTC 2%*m*** (fritté à 2000°C). Les nanotubes sont indiqués par les flèches.

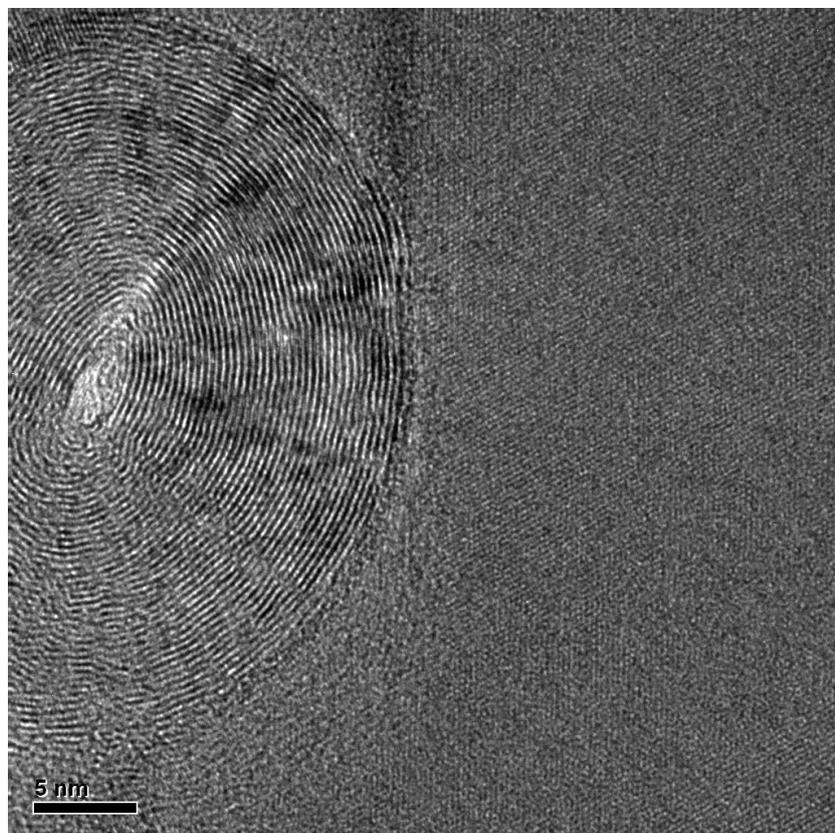


Figure XI.12. Observation HR-MET de l'interface matrice/NTC (**SiC/NTC 2%*m*** fritté à 2000°C).

De la même façon que pour la matrice seule (**S-SiC**), des concentrations fortes en oxygène, probablement sous forme de silice et d'oxycarbure de silicium amorphe, sont détectées à certains points triples (Figure XI.13 b) et e)). De l'oxygène est également repéré aux joints de grains, sous forme d'oxycarbure de silicium vraisemblablement. Enfin, des nodules de fer (provenant des NTC) dispersés dans la matrice ont été relevés en faible quantité (Figure XI.14).

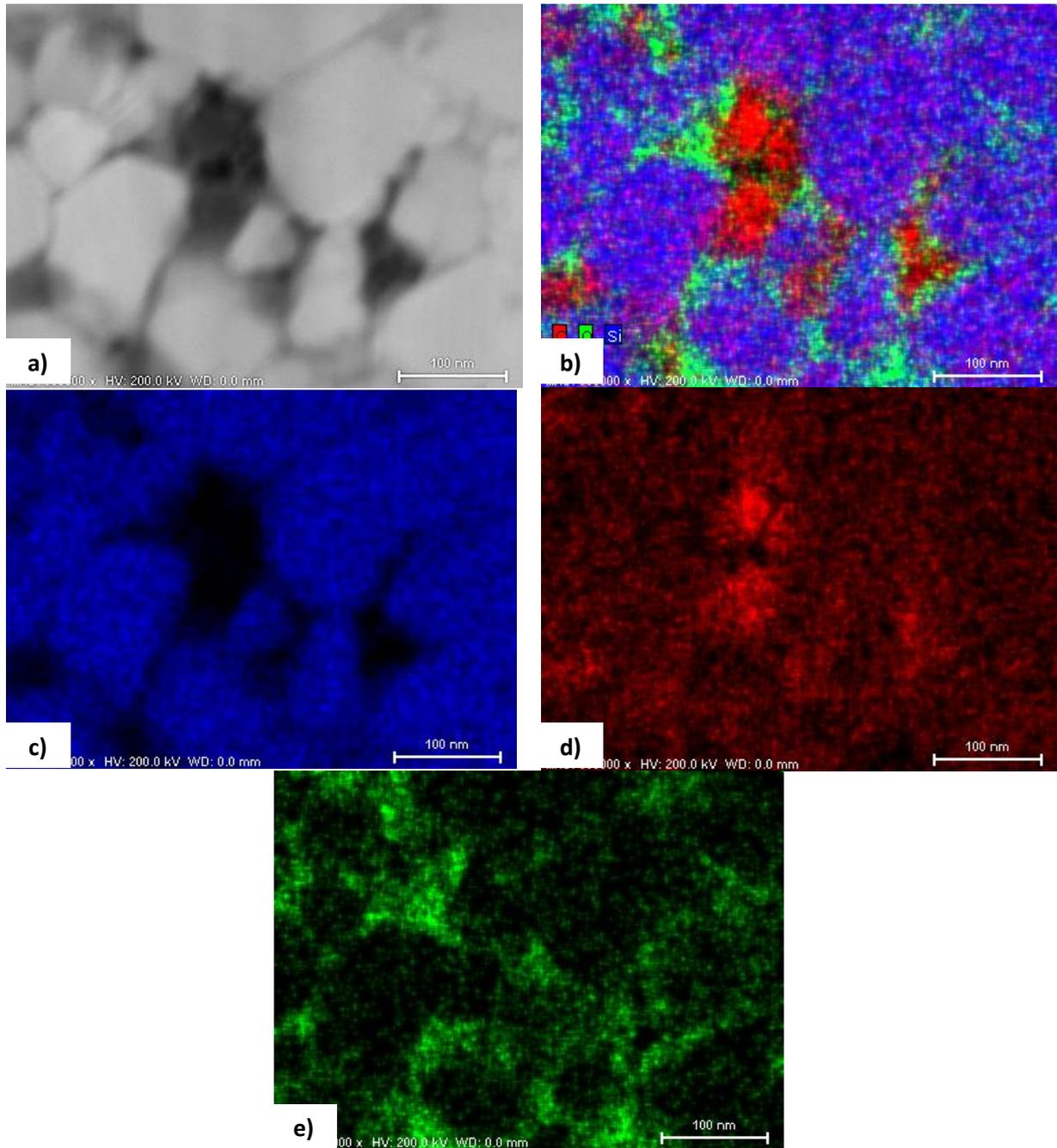


Figure XI.13. Cartographie EDS exposant la répartition c) du silicium, d) du carbone, e) de l'oxygène et b) de ces trois éléments chimiques.

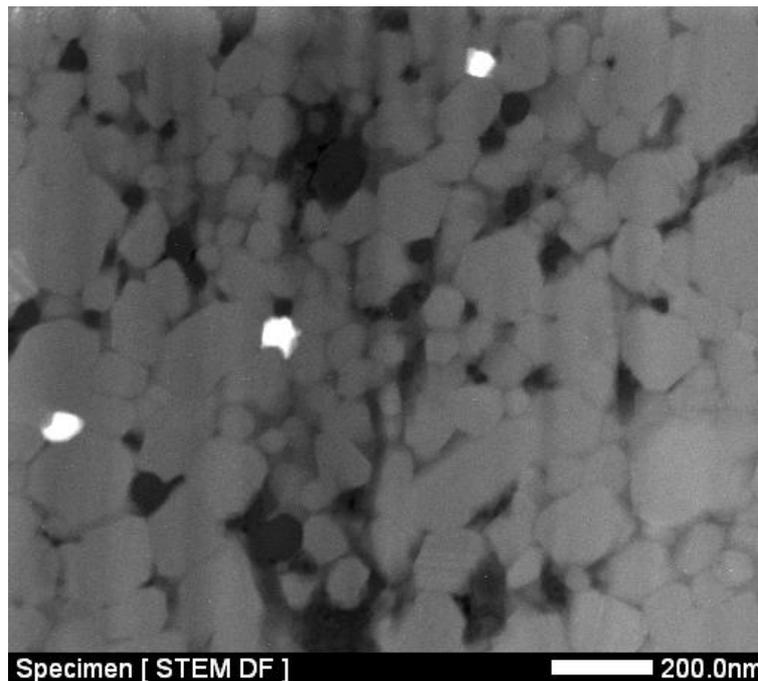


Figure XI.14. Observation HR-MET en mode STEM de l'échantillon **SiC/NTC 2%*m*** (fritté à 2000°C). A cause de sa masse atomique plus élevée le fer apparaît en blanc. Les NTC ou les porosités apparaissent en noir.

L'effet restrictif des NTC sur les mécanismes de diffusion de matière se répercute logiquement sur la densité, comme exposé dans la Figure XI.15. Notons qu'à 2000°C la densité atteinte par le composite est supérieure (97%TD) à celle atteinte avec le **SiC-Si** (95,6%TD pour **SiC-Si** fritté à 1900°C).

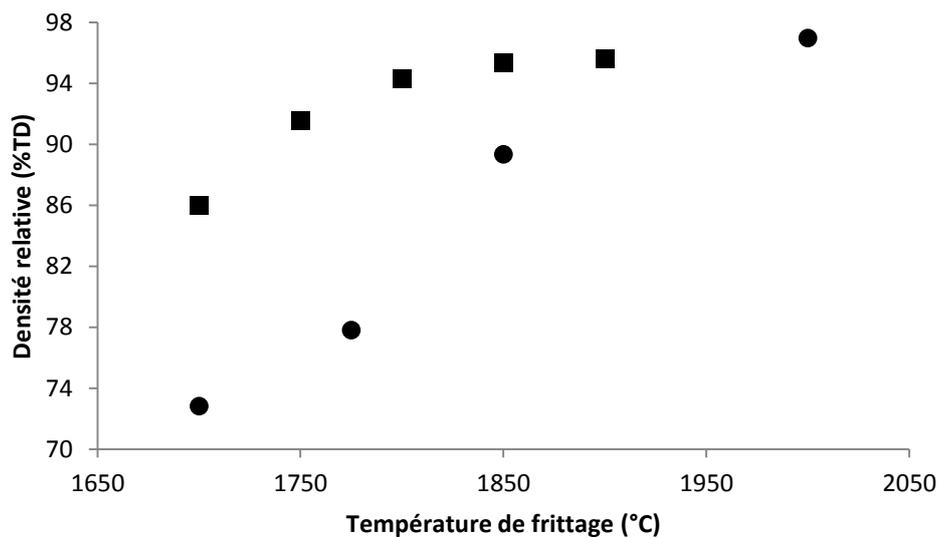


Figure XI.15. Évolution de la densité des échantillons **SiC-Si** frittés (■) et des composites **SiC/NTC 2%*m*** (●) en fonction de la température.

Les analyses raman (Figure XI.16) réalisées sur la tranche de l'échantillon composite **SiC/NTC 2%*m*** permettent de calculer un rapport d'intensité  $I_{D1}/I_G$  d'une valeur de 0,39 similaire à celle de la poudre de NTC. Cela indique que les renforts n'ont pas subi de création de défauts consécutivement à l'application de la pression ou aux potentielles réactions avec l'oxygène. Si la dégradation par sonication est avérée lors de la dispersion de NTC, alors les fortes températures de frittage semblent permettre leur restructuration. L'existence de structures de carbone organisées, qui apparaissent avec la dissociation de  $SiO_xC_y$  ou du SiC pendant le frittage SPS dans les matrices SiC, n'a pas pu être avérée avec ces analyses. Le recouvrement des bandes de ces deux espèces carbonées empêche en effet de les détecter.

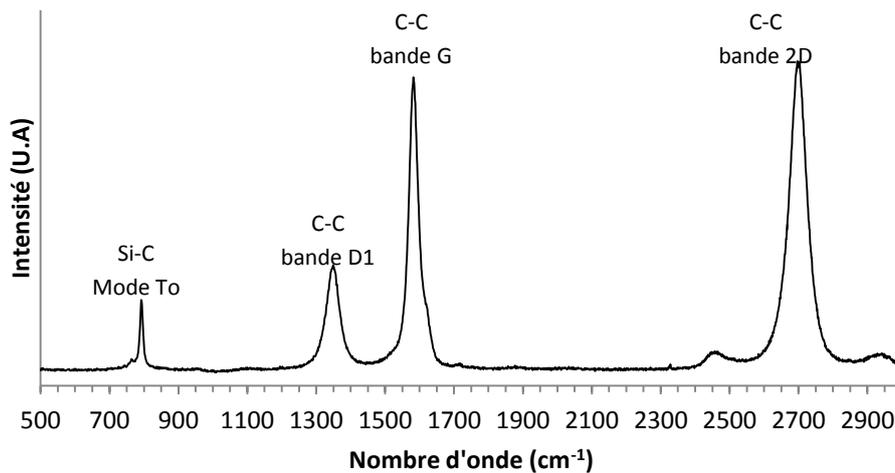


Figure XI.16. Spectre raman de l'échantillon **SiC/NTC 2%*m*** fritté à 2000°C.

Selon les analyses DRX (Figure XI.17) la phase  $\beta$  du SiC est la seule présente, bien que le frittage ait été réalisé à 2000°C. Le pic situé à 26,3° est causé par des NTC, et celui localisé à 33,6° signale la présence de défauts d'empilement comme spécifié auparavant (Chapitre V).

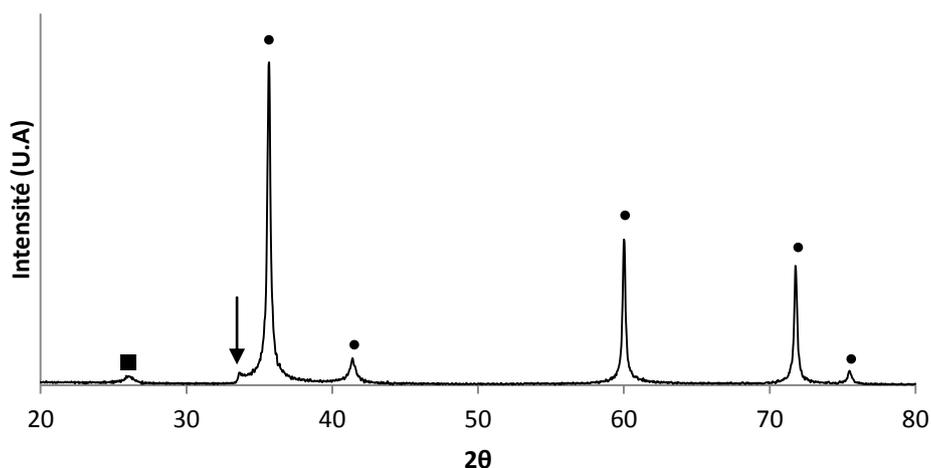


Figure XI.17. Diagramme DRX du composite **SiC/NTC 2%*m*** fritté à 2000°C. (● 3C-SiC, ■ NTC). La flèche indique le pic associé à la présence de défauts d'empilement.

### **XI-3) Conclusion sur l'étude des paramètres de frittage des composites SiC/NTC**

A travers ce chapitre une méthode simple et efficace de dispersion de NTC dans la matrice SiC a été mise en place et validée. Une première étude montre la possibilité de réaliser par frittage SPS des composites SiC/NTC : malgré la présence d'oxygène dans les poudres, les NTC sont conservés dans la partie centrale. Cette étude en température rend également compte de l'alignement progressif des NTC qui accompagnent sous l'effet de la pression mécanique les mécanismes de diffusion de matière. Ces derniers, du fait de la localisation spécifique des NTC aux points triples, sont partiellement entravés. L'obtention d'échantillons denses requiert donc de réaliser des frittages à plus hautes températures qu'avec la matrice seule. Le frittage réalisé à 2000°C a ainsi permis d'obtenir un composite (2%<sub>m</sub> de NTC) dense avec une taille moyenne de grain inférieure à 100 nm.

## Chapitre XII) Effet de la teneur en NTC sur la microstructure des composites SiC/NTC

Considérant l'effet des NTC sur les mécanismes de diffusion de matière, les crus-composites contenant des teneurs en NTC de 0,5%*m*, 1%*m*, 3%*m* et 5%*m* (respectivement 0,8%*vol*, 1,6%*vol*, 4,6%*vol*, 8%*vol*) ont été frittés suivant le cycle de l'échantillon **SiC-C-2000** (température de palier à 2000°C pendant 5 minutes, pression à 70 MPa). L'échantillon choisi comme référence sans NTC pour l'établissement des analyses est le **SiC-Si** fritté à 1900°C, dont les paramètres de frittage se rapprochent le plus de ceux fixés pour les composites. Cet échantillon présente en plus l'avantage d'être parmi ceux qui exposent les meilleures propriétés, avec une densité de 95,6%*TD*, une dureté de 2030 HV et une ténacité de 3,2 MPa.*m*<sup>1/2</sup>.

En toute logique l'augmentation de la teneur en NTC dans la matrice implique une diminution de la taille moyenne des grains de la matrice SiC, comme présenté dans la Figure XII.1. La quantité d'espèces freinant les processus de diffusion de matière est en effet augmentée et limite donc plus le grossissement des grains.

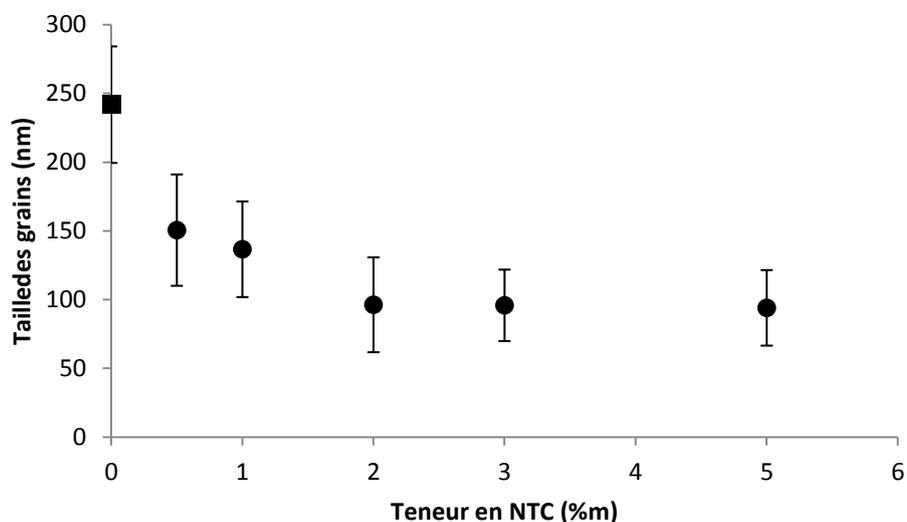


Figure XII.1. Évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la teneur massique en NTC (● SiC/NTC, ■ SiC-Si fritté à 1900°C).

Les clichés MEB (Figure XII.2 et Figure XII.3) montrent, comme pour le composite **SiC/NTC 2%*m***, une répartition homogène de NTC alignés qui est traduite par une homogénéité de la taille des grains dans l'ensemble de la partie centrale noire. Il n'est pas exclu toutefois que des amas de NTC soient

présents, surtout avec l'augmentation du taux de chargement. Le déplacement de ces NTC lors de leur alignement pendant le frittage peut notamment induire des agglomérations.

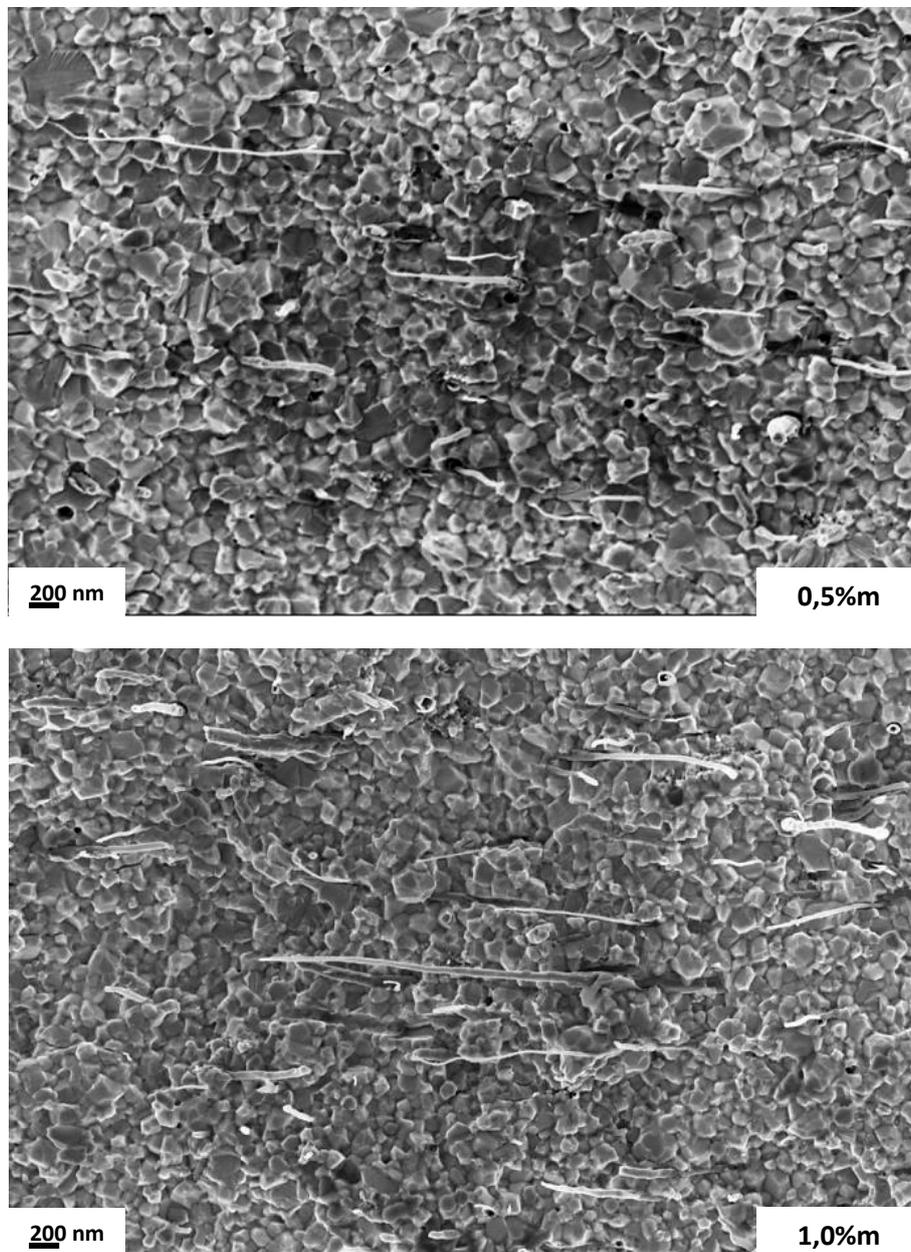


Figure XII.2. Observation microscopique des composites de teneurs 0,5%*m* et 1,0%*m* en NTC frittés à 2000°C.

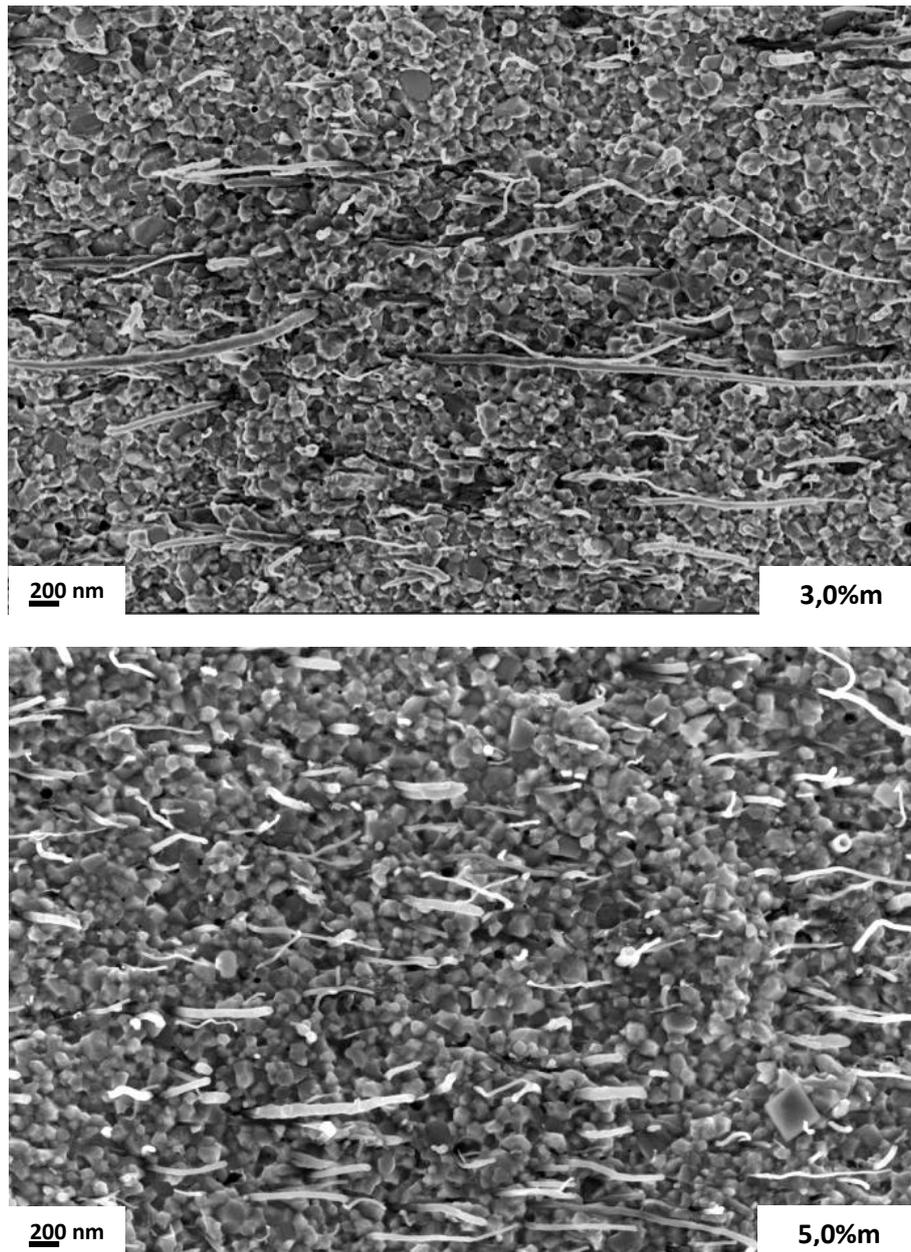


Figure XII.3. Observation microscopique des composites de teneurs 3,0%m et 5,0%m en NTC frittés à 2000°C.

L'évolution de la densité des composites en fonction de la teneur en NTC, présentée dans la Figure XII.4, montre des variations atypiques. La densité devrait en effet, comme observé pour la taille de grain, diminuer avec l'augmentation du nombre de NTC puisque l'effet de limitation de la diffusion augmente. Cette évolution peut néanmoins être expliquée au regard de la résistivité électrique des crus-composites (Figure XII.5). Pour des teneurs allant de 0 à 0,5%*m*, les crus-composites sont électriquement isolants, et la densité de l'échantillon **SiC/NTC 0,5%*m*** décroît comme attendu par rapport à un échantillon fritté sans NTC dans les mêmes conditions. Le seuil de percolation des NTC dans ces crus, qui se manifeste par une diminution importante de la résistivité électrique, est atteint entre 0,5%*m* et 1%*m*. L'augmentation de la densité pour les échantillons **SiC/NTC 1%*m*** et **SiC/NTC 2%*m*** est donc attribuée à l'apparition du courant traversant les crus-composites lors du frittage SPS, dont l'apport énergétique facilite les processus de densification. Pour des teneurs supérieures à 2%*m* la résistivité ne varie plus de façon significative : une augmentation du nombre des NTC amplifie alors le processus limitant les mécanismes de diffusion de matière. La présence plus probable d'agglomérats de NTC pour les fortes teneurs peut également induire de la porosité [47] et ainsi contribuer à la diminution de la densification observée pour les échantillons **SiC/NTC 3%*m*** et **SiC/NTC 5%*m***.

Les NTC, associés à la technique de frittage SPS, contribuent donc de façon positive à la densification pour des teneurs proches du seuil de percolation dans les crus-composites et permettent d'atteindre, pour une teneur de 2%*m*, une densité de 97%TD supérieure à celles obtenue pour la matrice SiC seule. Pour des teneurs excédant celles du seuil de percolation l'effet d'inhibition des mécanismes de diffusion augmente et masque l'apport bénéfique du courant.

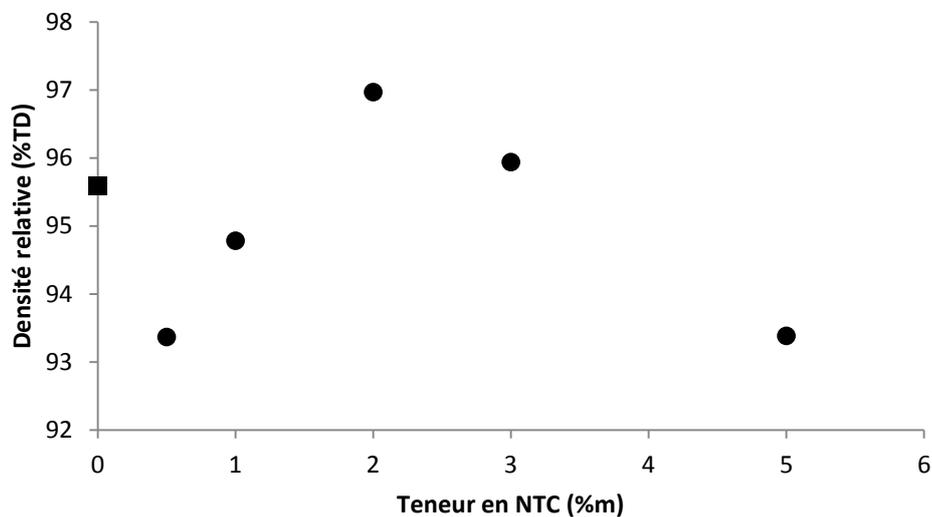


Figure XII.4. Évolution de densité des échantillons composites en fonction de la teneur massique en NTC. (● SiC/NTC, ■ SiC-Si fritté à 1900°C).

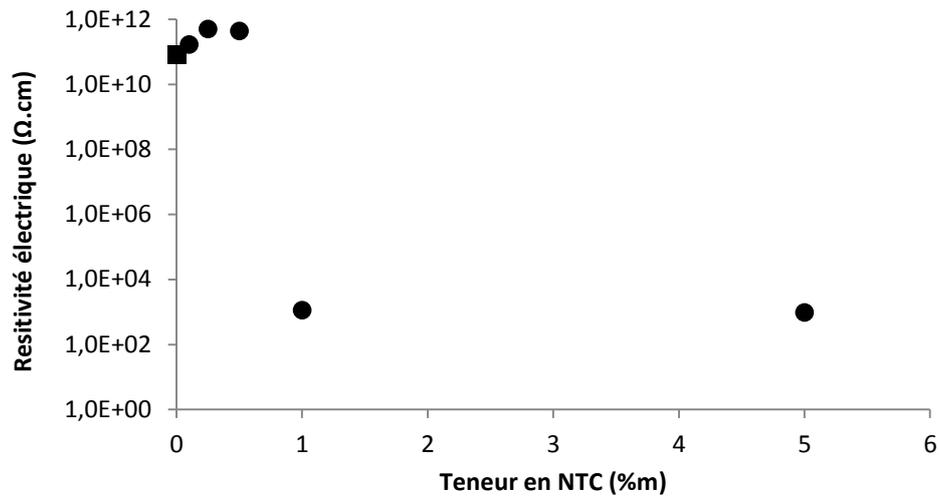


Figure XII.5. Évolution de la résistivité électrique des crûs-composites en fonction de la teneur massique en NTC. (● Cru SiC/NTC, ■ Cru S-SiC).

Notons que la contribution des nanotubes de carbone sur le passage du courant devient de plus en plus limitée avec l'augmentation de la température, quand les NTC commencent à s'aligner. Comme suggéré dans la partie précédente, un développement de structures de carbone organisé dans ces composites pourraient cependant partiellement prendre le relais des NTC et assurer la continuité du passage du courant.



## Chapitre XIII) Propriétés mécaniques, électriques et thermiques des composites SiC/NTC

### XIII-1) Effet de la teneur en NTC sur les propriétés mécaniques

#### i. Propriété de dureté

L'effet de la teneur en NTC a par la suite été évalué mécaniquement en réalisant des mesures de dureté et de ténacité.

Les indentations $\perp$  (Figure XIII.1) effectuées sur la surface circulaire des composites montrent des profils de moins en moins définis avec l'augmentation de la teneur en NTC (Figure XIII.2). Pour les plus fortes teneurs la profondeur des indents est moins importante et leurs bords plus difficiles à délimiter. Les indentations $\parallel$  portées sur la tranche de l'échantillon montrent au contraire une empreinte parfaitement définie quelle que soit la teneur en NTC. Le comportement observé est donc spécifiquement causé par l'alignement particulier des NTC dans le plan perpendiculaire à l'indent. Ce phénomène, déjà constaté par Morisada et al. [167], peut être causé par une transmission et répartition de la charge exercée aux alentours via les NTC lors de l'indentation. Les dimensions similaires des indents $\perp$  et des indents $\parallel$  et l'absence de fissures non radiales fragilisent cependant cette hypothèse. La pointe de diamant pénètre plus vraisemblablement la même profondeur pendant l'indentation sur la surface $\perp$  et sur la tranche $\parallel$ . L'élasticité des NTC et leur l'alignement parallèle à la surface circulaire $\perp$  induit vraisemblablement un rehaussement de l'empreinte laissée par l'indenteur.

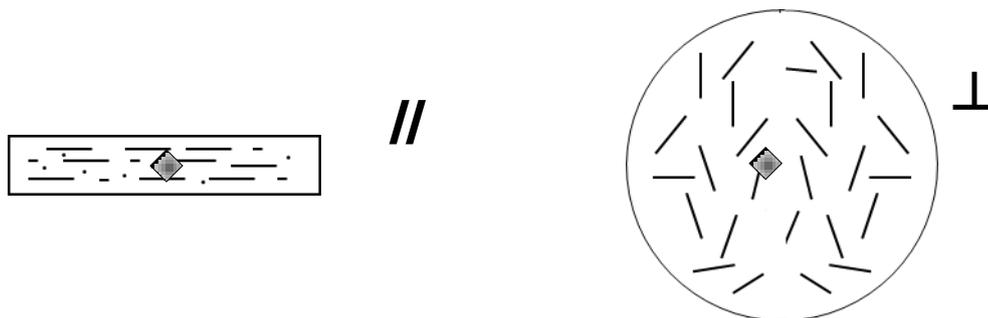


Figure XIII.1. Schémas représentant les spécifications des indentations.

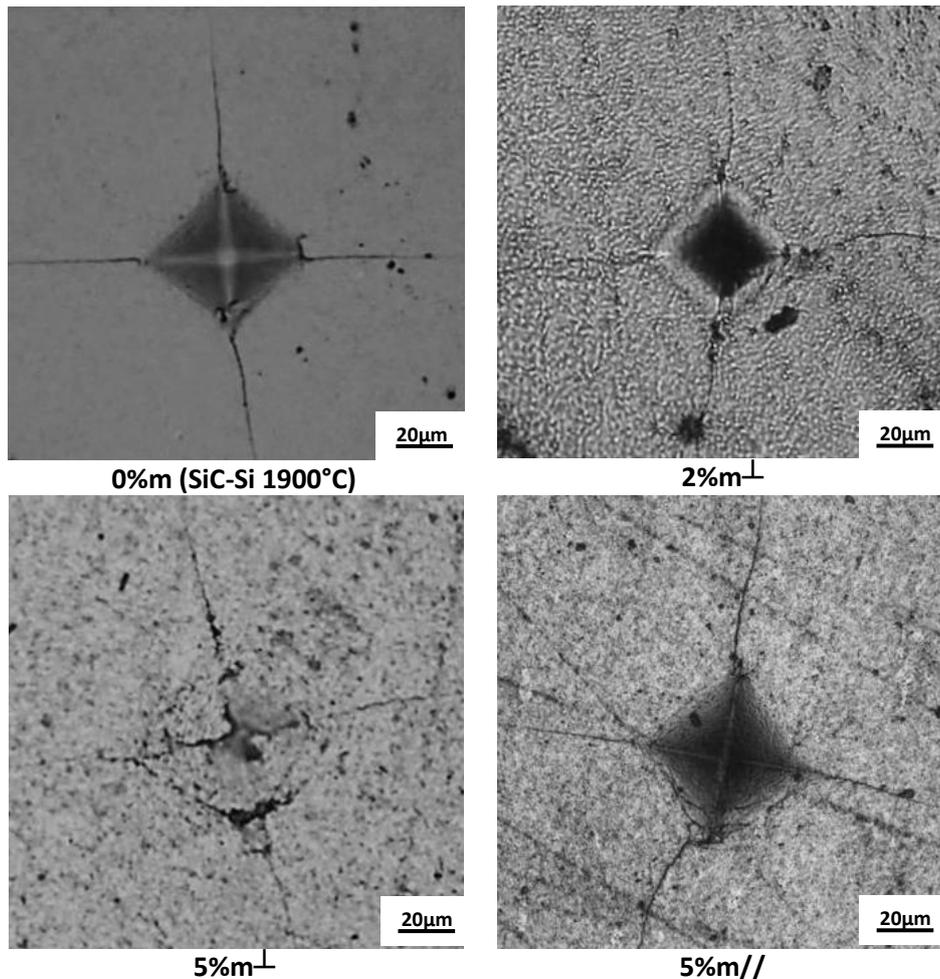


Figure XIII.2. Observation par microscope optique d'indents pour différentes teneurs de NTC.

L'évolution de la dureté des échantillons est donc la même que ça soit sur la surface circulaire<sup>⊥</sup> ou sur la tranche<sup>//</sup> et l'alignement des NTC n'a pas donc pas d'effet sur la dureté. Cette évolution, présentée dans la Figure XIII.3, est semblable à celle de la densité. De plus les échantillons de densité proches (**SiC-Si** fritté à 1900°C et **SiC/NTC 3% m** ou encore **SiC/NTC 0,5% m** et **SiC/NTC 5% m**) présentent des duretés similaires. Les variations de la densité sont donc prépondérantes par rapport à une potentielle influence des NTC sur la dureté. Le composite **SiC/NTC 2% m** possédant la densité la plus élevée présente donc la valeur de dureté la plus haute avec 2500Hv sans que cette amélioration ne puisse être directement attribuée à un effet mécanique des nanotubes.

Les valeurs de dureté obtenues sont comparables à celles trouvées dans la littérature pour les composites SiC/NTC [115], [169] comme pour les monolithes [23] (pour des densités et compositions similaires).

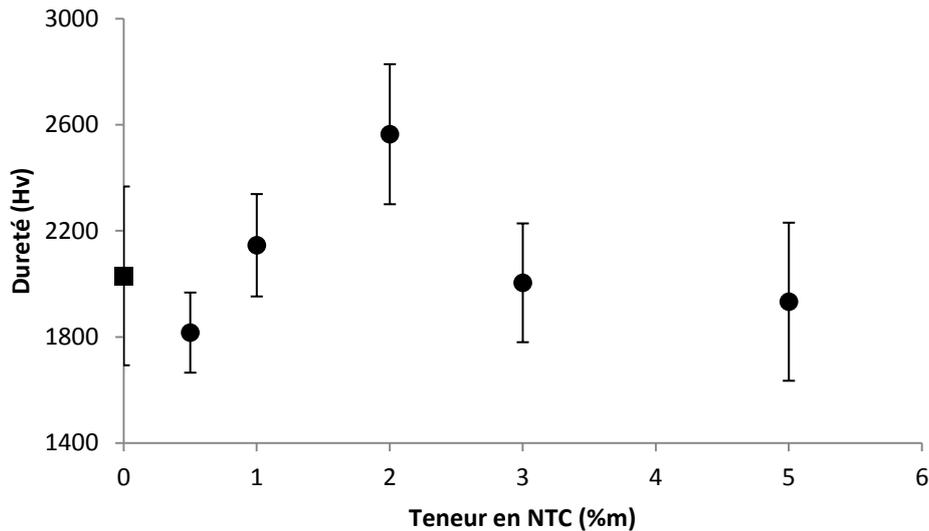


Figure XIII.3. Évolution de la dureté en fonction de la teneur en NTC. (●.SiC/NTC, ■ SiC-Si fritté à 1900°C).

## ii. Propriété de ténacité

- Ténacité calculée à partir des indents $\perp$  réalisés sur la surface circulaire

Malgré le comportement quasi élastique induit par la présence de NTC alignés, les fissures radiales sont présentes et bien définies (Figure XIII.2) et permettent alors d'estimer la ténacité des composites. La ténacité $\perp$  issue des indents $\perp$  (réalisés sur la surface circulaire) accroît de façon significative avec l'augmentation de la teneur en NTC jusqu'à 2% $m$ , où elle atteint une valeur de 4 MPa. $m^{1/2}$  (Figure XIII.4).

Pour des teneurs supérieures une diminution est observée. Ce phénomène peut être expliquée par la plus faible densité des échantillons **SiC/NTC 3% $m$**  et **SiC/NTC 5% $m$**  et par la présence potentiellement plus importante de NTC agglomérés pour de telles teneurs. De récents travaux sur des composites Alumine/NTC [173] ont prêté une attention particulière à l'effet des agglomérats de NTC et ont clairement montré l'influence délétère de ces agglomérats sur les mécanismes de résistance à la rupture. Shimoda et al. [47] ont également observé une diminution conséquente de la ténacité avec l'apparition de NTC agglomérés.

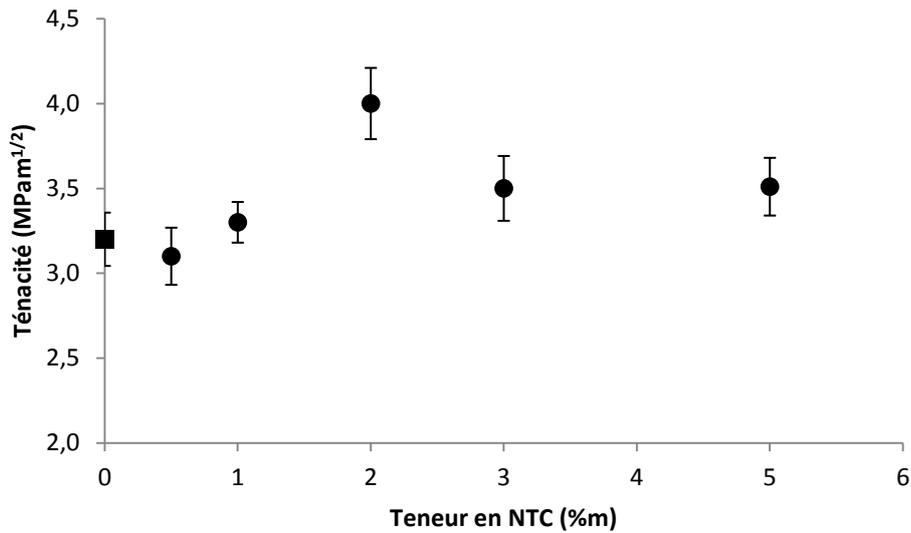


Figure XIII.4. Évolution de la ténacité $\perp$  en fonction de la teneur en NTC. (● SiC/NTC, ■ SiC-Si fritté à 1900°C).

Si la variation de la densité peut avoir un effet sur la ténacité, l'effet des NTC sur la ténacité $\perp$  est tout de même clairement ressenti : pour des densités proches, les échantillons dont la teneur en NTC est la plus haute présentent des valeurs plus élevées comme la Figure XIII.5 le fait apparaître.

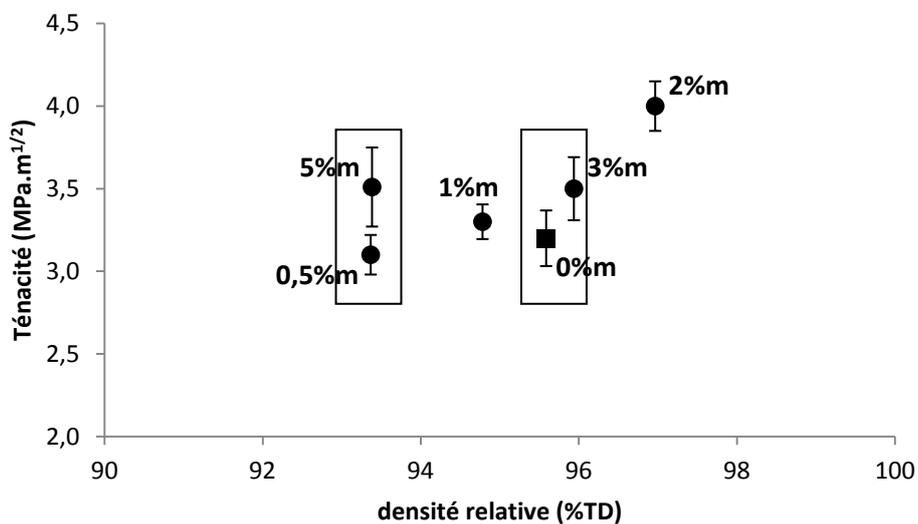


Figure XIII.5. Évolution de la ténacité $\perp$  en fonction de la densité.

Les clichés MEB des fissures radiales des indents $\perp$  des composites montrent des NTC émergents ou établissant des ponts entre les fissures (Figure XIII.6). Les NTC jouent donc le rôle de renfort en dissipant partiellement l'énergie de fissuration par leur frottement avec la matrice SiC.

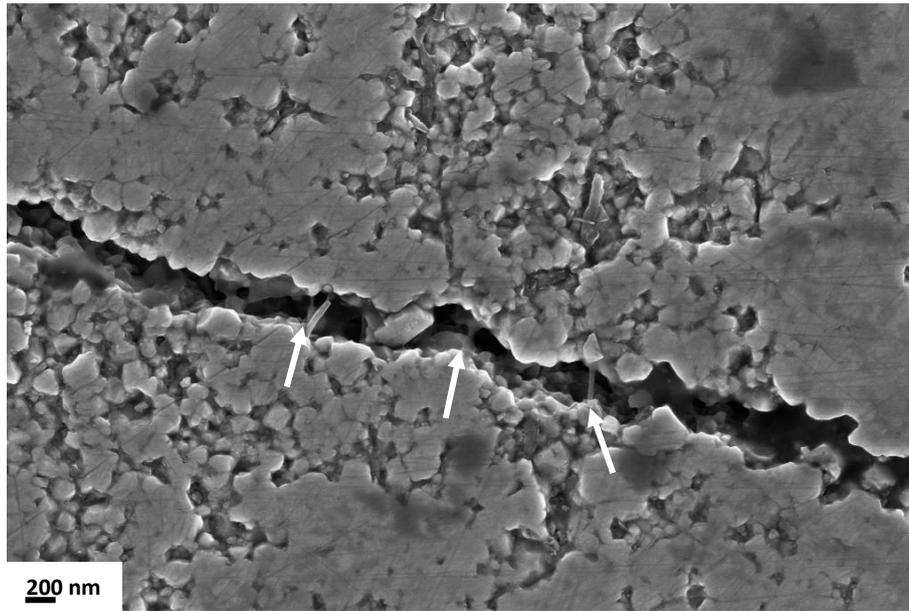


Figure XIII.6. Observation MEB d'une fissure radiale $\perp$  sur l'échantillon **SiC/NTC 1%*m***. Les flèches marquent la présence de NTC émergents ou pontants.

- Ténacité calculée à partir des indents $\parallel$  réalisés sur la tranche

De par l'orientation spécifique des NTC, les fissures radiales générées par les indents $\parallel$  réalisés sur la tranche des échantillons se comportent différemment si elles sont parallèles ou perpendiculaires aux NTC (Figure XIII.7).

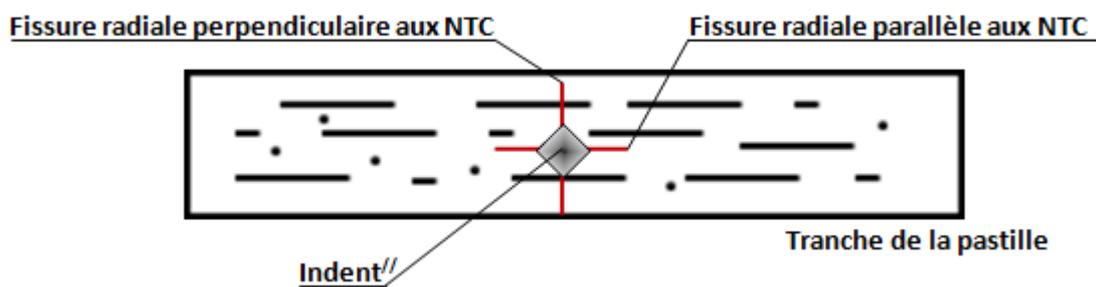


Figure XIII.7. Schéma représentant la configuration des indents $\parallel$  et des fissures radiales sur la tranche de la pastille.

La longueur des fissures radiales s'étant propagées selon une orientation perpendiculaire aux NTC est en effet plus courte que celle des fissures radiales parallèles à l'alignement des NTC (Figure XIII.8) et le rapport de ces longueurs a été mesuré à 0,8. Dans le cas de la fissure perpendiculaire aux NTC ceux-ci peuvent participer pleinement à la dissipation de l'énergie de fissuration via les frottements induit par leur déchaussement avec la matrice SiC (Figure XIII.9 a)), contrairement au cas de la fissure parallèle ((Figure XIII.9 b)). Les propriétés de ténacité de nos composites sont donc anisotropes. Le calcul de la ténacité selon la formule d'Anstis faisant intervenir les longueurs des deux fissures radiales générées par un indente, la différence de longueur des fissures n'a pas permis d'établir des valeurs de la ténacité// fiables et significatives.

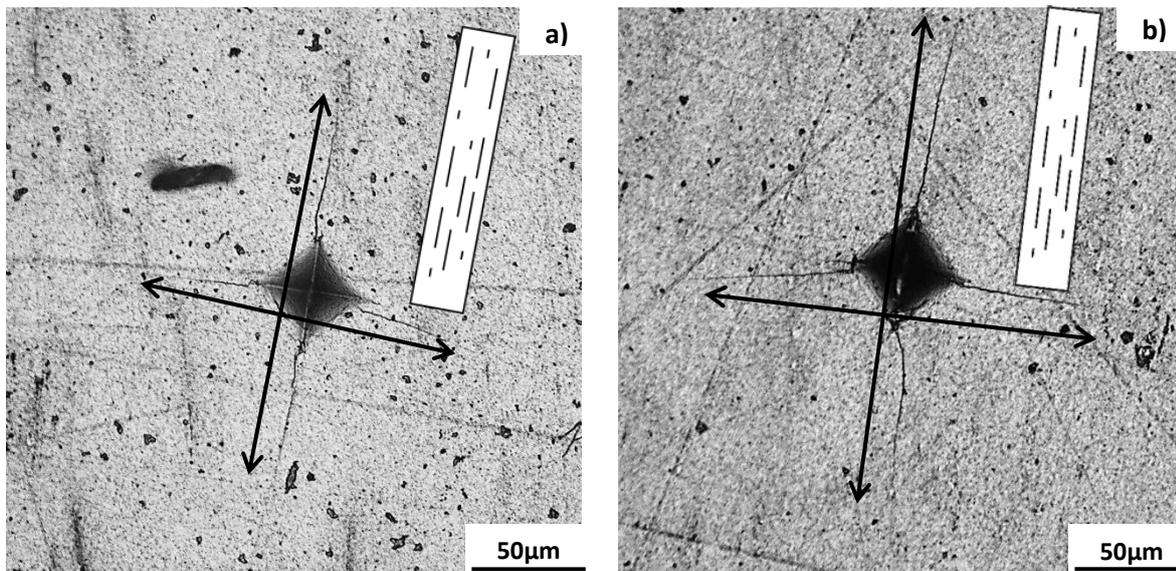


Figure XIII.8. Observation macroscopiques des fissures radiales// pour les échantillons a) SiC/NTC 2% et b) SiC/NTC 5%.

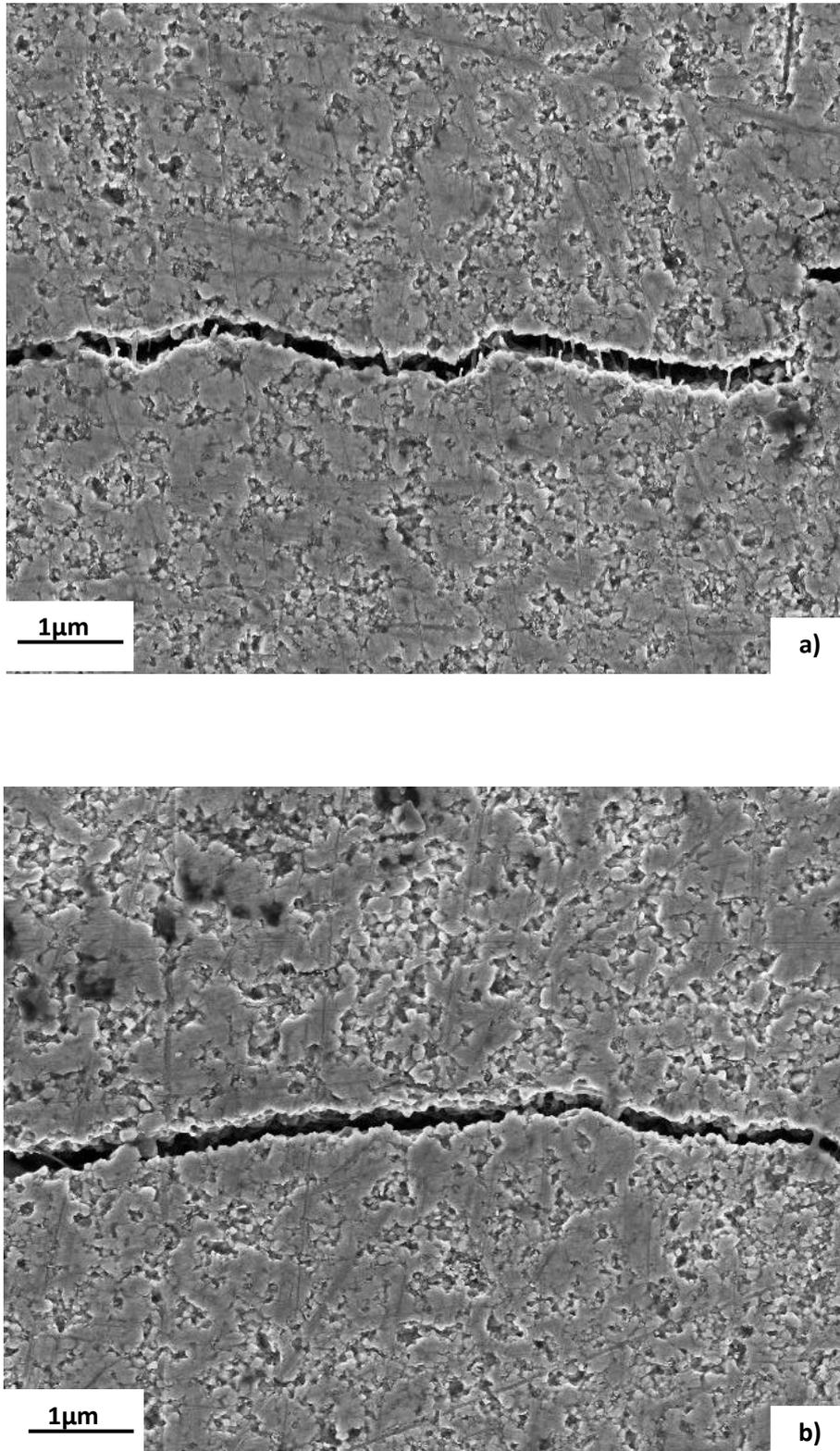


Figure XIII.9. Observation MEB d'une fissure radiale // a) perpendiculaire aux NTC et b) parallèle aux NTC (SiC/NTC 2%*m*).

- Discussion sur l'apport des NTC vis-à-vis de la ténacité des composites SiC/NTC

Si la valeur de ténacité pour l'échantillon **SiC/NTC 2%*m*** est remarquable, elle reste cependant dans la moyenne basse des valeurs obtenues dans la littérature pour cette teneur en NTC. La présence de ruptures nettes (Figure XIII.10) repérées sur le faciès des échantillons fracturés, indique une fissuration en mode I des renforts et manifeste donc une interaction forte entre les NTC et la matrice. La silice, qui établit une interface physique forte avec ces renforts [188], contribue vraisemblablement à favoriser ces ruptures nettes. Les déformations des NTC par la matrice, visibles dans la Figure XIII.11, peuvent également jouer un rôle d'ancrage et augmenter l'interaction NTC/matrice. Des dégradations observées sur certains NTC pouvant être attribuées à des arrachements attestent probablement de la forte interaction entre les renforts et la matrice (Figure XIII.12).

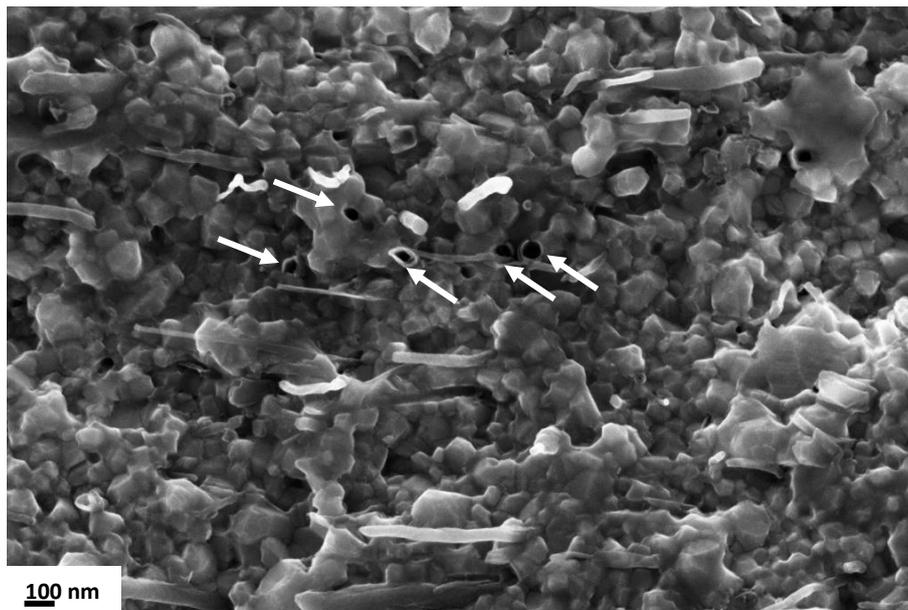


Figure XIII.10. Observation MEB de ruptures nettes (indiquées par les flèches) de NTC (**SiC/NTC 2%*m***).

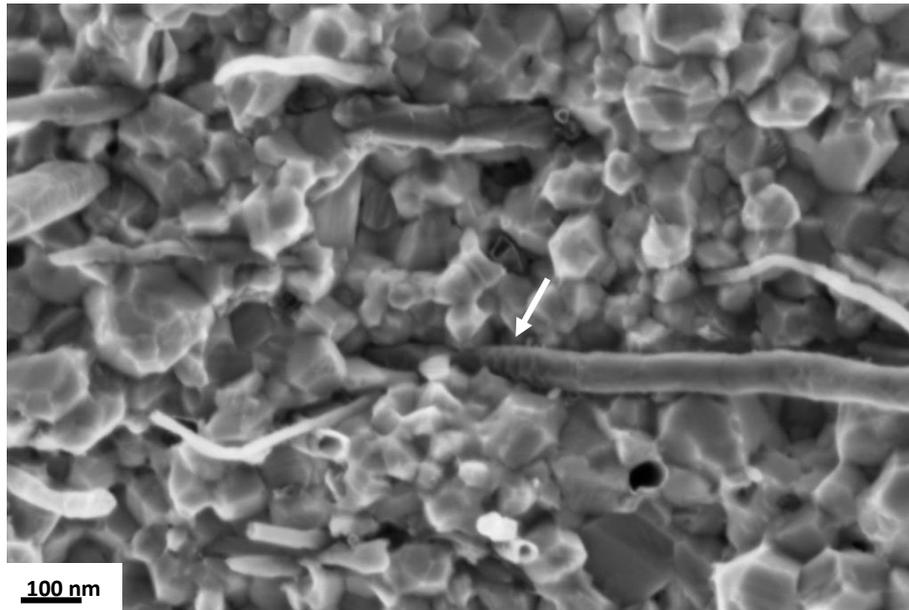


Figure XIII.11. Observation MEB d’empreintes (indiquées par la flèche) laissées par la matrice sur le nanotube de carbone (**SiC/NTC 3%*m***).

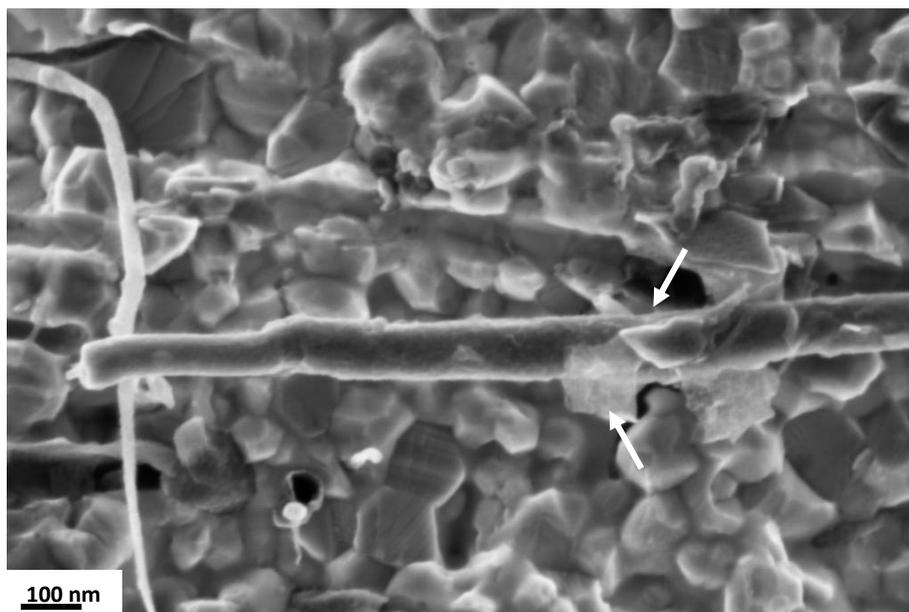


Figure XIII.12. Observation MEB d’un NTC dégradé (indiqué par les flèches) (**SiC/NTC 1%*m***).

Le déchaussement des parois internes des NTC, également observés sur certains renforts (Figure XIII.13), participe sans doute à la réduction de l’efficacité des mécanismes de renforcement de la ténacité (Figure XIII.14) [162]. L’interaction entre les parois internes et externes est en effet similaire à celle des feuillets dans le graphite, matériau connu pour ses propriétés lubrifiantes.

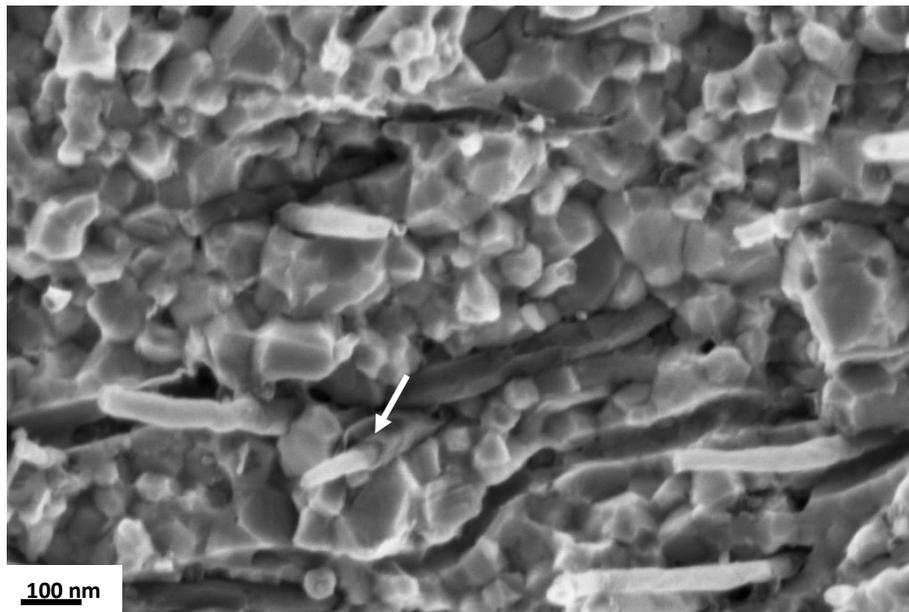


Figure XIII.13. Observation MEB d'un déchaussement (indiqué par la flèche) des parois internes d'un NTC (SiC/NTC 3%*m*).

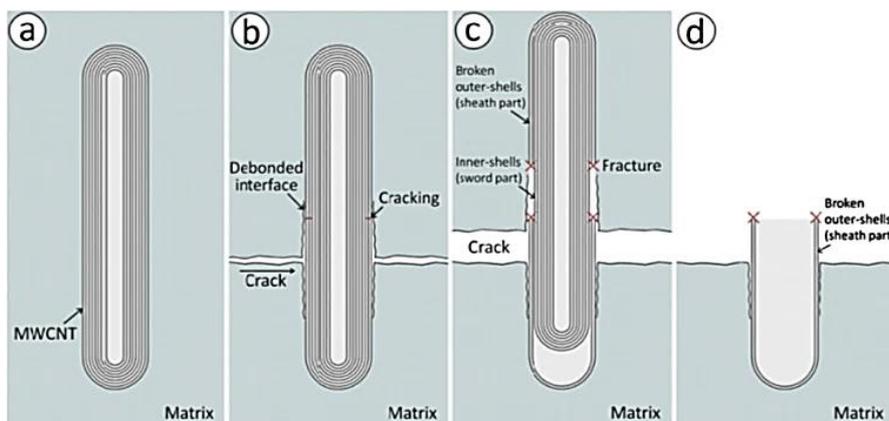


Figure XIII.14. Mécanisme de déchaussement d'un nanotube de carbone : a) état initial b) propagation et déviation de la fissure, et déplacement du NTC vis-à-vis de la matrice ; c) rupture de la paroi externe du NTC et glissement des parois internes vis-à-vis de la paroi externe ; d) le déchaussement complet du NTC ne laisse qu'une partie de la paroi externe dans la matrice [162].

### iii. Conclusion

L'apport des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques de dureté et de ténacité est réellement bénéfique. Les plus fortes densités obtenues grâce au comportement conducteur des crus-composites permettent en effet d'atteindre des valeurs de dureté plus importantes. L'alignement des NTC, induit par les fortes pressions mécaniques lors du frittage, apporte un comportement élastique à la surface circulaire<sup>⊥</sup>. Les NTC contribuent également à renforcer la ténacité, cependant la forte interaction entre la matrice et les renforts limite leur capacité à dissiper l'énergie de fissuration. L'orientation spécifique des NTC rend cette propriété anisotrope.

### XIII-2) Effet de la teneur en NTC sur la conductivité électrique et thermique

#### i. Effet de la teneur en NTC sur la conductivité électrique

L'influence de la teneur en NTC sur les propriétés de conductivité électrique a également été évaluée. L'orientation spécifique des NTC a conduit à réaliser des mesures $\perp$  selon le sens perpendiculaire à l'alignement et des mesures $\parallel$  parallèlement à cet alignement.

- Effet de la teneur des NTC sur la conductivité électrique  $\perp$

L'évolution des valeurs de résistivité électrique pour les mesures $\perp$ , présentée dans la Figure XIII.15, ne montre pas de variation significative avec l'augmentation de la quantité de NTC. Plus étonnamment, la résistivité $\perp$  électrique des composites SiC/ NTC est très proche de celle de la matrice seule (dont le comportement électrique est conducteur grâce aux structures carbonées). Il est alors probable que l'alignement des NTC provoque la destruction du réseau de percolation (établi entre 0,5 et 1% $m$  dans les crus-composites). Le comportement conducteur électrique des composites dans cette direction permet donc de suspecter le développement de structures de carbone organisé pendant le frittage.

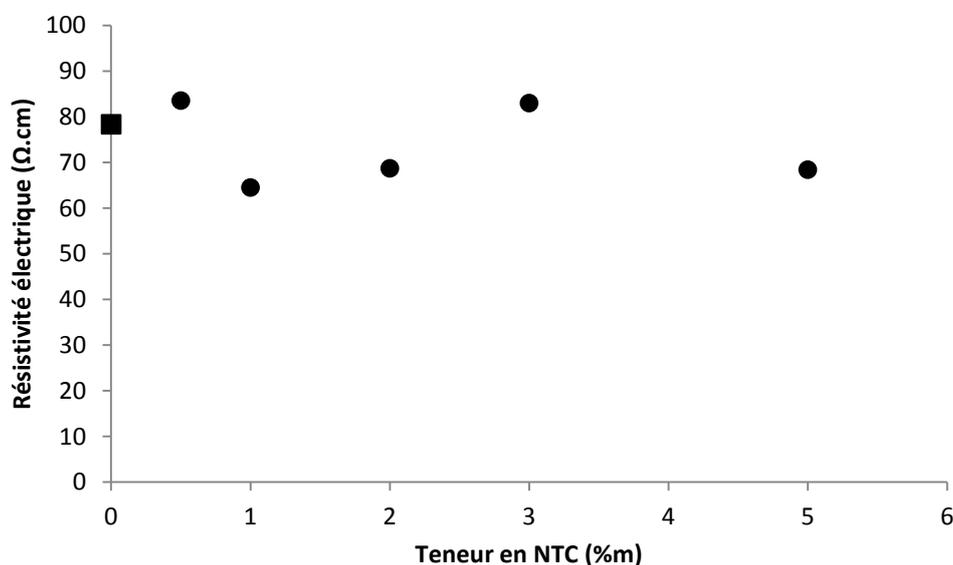


Figure XIII.15. Évolution de la résistivité $\perp$  électrique des échantillons en fonction de teneur en NTC (● . SiC/NTC, ■ S-SiC-100).

- Effet de la teneur des NTC sur la conductivité électrique<sup>//</sup>

Les mesures effectuées selon la direction parallèle à l'alignement des NTC (Figure XIII.16) montrent des valeurs de résistivité<sup>//</sup> électrique divisées par 7 en passant de 2%<sub>m</sub> à 3%<sub>m</sub>, ce qui manifeste l'établissement du réseau de percolation des NTC entre ces deux teneurs. Notons que la résistivité<sup>//</sup> de la matrice SiC est moins importante que sa résistivité<sup>⊥</sup>. Cette diminution pourrait probablement manifester une orientation préférentielle des structures carbonées causée par les fortes charges mécaniques exercées pendant le frittage SPS.

L'absence de données de résistivité électrique SiC/NTC dans la littérature ne permet pas d'établir de comparaison directe. Néanmoins les valeurs d'environ 1,2 Ω.cm obtenues pour les mesures<sup>//</sup> sont semblables à celles trouvées dans la littérature pour des composites à matrice isolante renforcée par NTC [46], [174], [175].

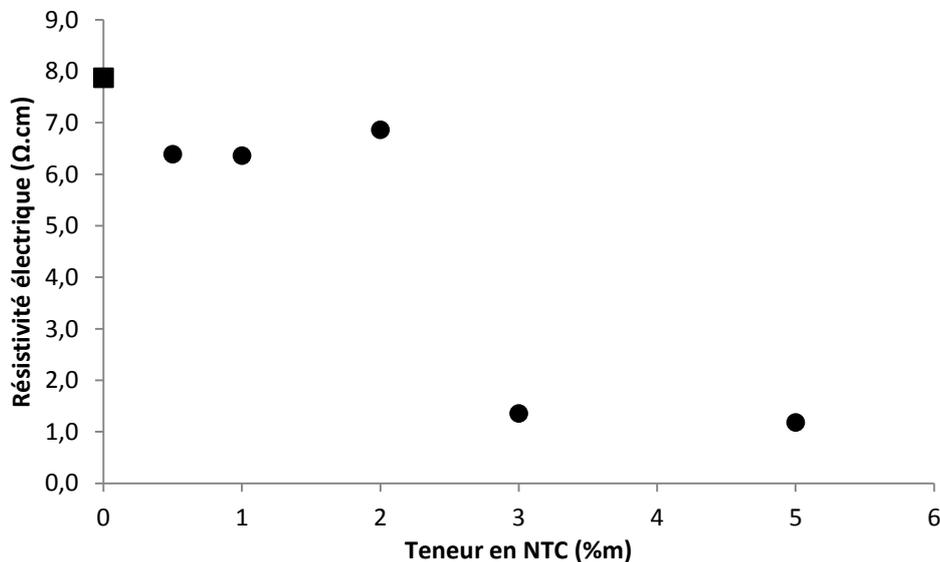


Figure XIII.16. Évolution de la résistivité<sup>//</sup> électrique des échantillons en fonction de teneur en NTC (● SiC/NTC, ■ S-SiC-100).

- ii. Effet de la teneur en NTC sur la conductivité thermique

La conductivité thermique<sup>⊥</sup> de la matrice SiC et des composites SiC/NTC, exposée dans la Figure XIII.17, diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en NTC. La variation de densité des échantillons, si elle peut influencer la conductivité thermique, ne semble ici pas jouer un rôle prépondérant sur son évolution. Bien que les densités des composites **SiC/NTC 3%<sub>m</sub>** et **SiC/NTC 5%<sub>m</sub>** soient plus faibles que celle de **SiC/NTC 2%<sub>m</sub>**, ces trois échantillons présentent en effet des conductivités similaires. La quantité des NTC ne paraît pas non plus pouvoir influencer directement cette propriété thermique, puisqu'ils n'établissent pas de réseau percolant dans la direction<sup>⊥</sup>. La tendance à la décroissance est cependant semblable à celle de l'évolution de la taille des grains exprimée en fonction de la teneur. L'augmentation de la densité des joints de grains, qui se

comportent comme des résistances thermiques (résistances Kapitza) en provoquant la diffusion des phonons, permet alors d'expliquer la diminution de la conductivité thermique $\perp$  avec l'augmentation des NTC.

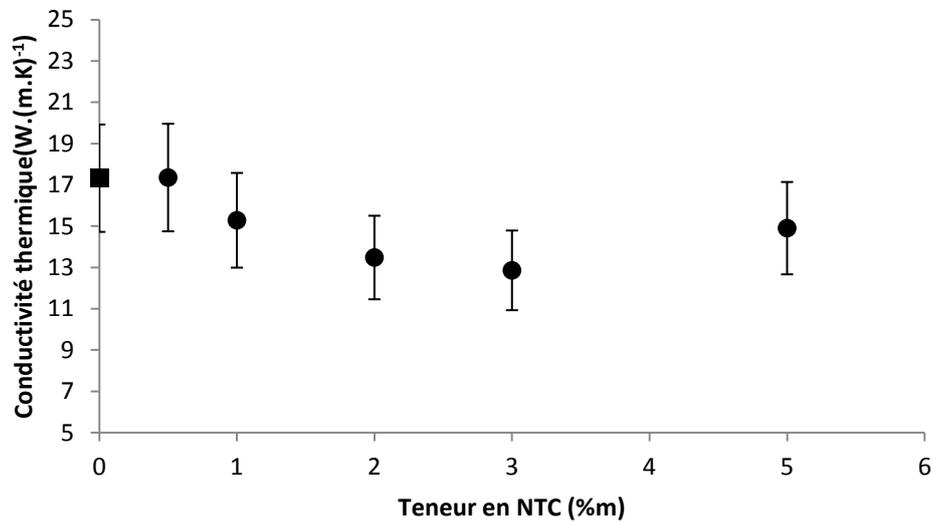


Figure XIII.17. Évolution de la conductivité thermique $\perp$  des échantillons en fonction de la teneur en NTC. (●. SiC/NTC, ■ S-SiC-100).

La percolation électrique constatée entre 2% $m$  et 3% $m$  dans la direction // ne permet pas vraiment d'espérer une amélioration de la conductivité thermique. Les tailles de grains sont en effet les plus basses pour ces teneurs, et les contacts entre NTC sont susceptibles de jouer le rôle de résistances thermiques [46].

## Conclusion de la Partie II

Dans cette Partie II l'importance du rôle joué par les NTC sur le comportement au frittage a été montrée. Leur localisation spécifique aux joints de grains, à l'instar de ce qui a été observé pour le carbone libre avec les échantillons **SiC-C**, entrave la diffusion de la matière et limite ainsi la densification et le grossissement des grains. Pour de trop fortes teneurs l'apparition d'agglomérats de NTC rend d'autant plus difficile l'obtention d'un composite sans porosité.

Les NTC peuvent cependant favoriser un passage du courant dans le composite dès le début du frittage SPS et ainsi assister les mécanismes de densification grâce à un apport d'énergie supplémentaire au cœur du cru-composite. En effet, le seuil de percolation est atteint dès les faibles teneurs en NTC ce qui augmente efficacement la conductivité des crus.

Un compromis sur la teneur en NTC doit alors être trouvé afin d'assurer un passage de courant suffisant sans pour autant trop perturber la densification. L'étude portant sur la variation de teneur en NTC montre ainsi qu'il existe pour nos composites une teneur optimale de 2%<sub>m</sub> en NTC permettant d'atteindre une très bonne densité (97%TD) supérieure à celles obtenues avec la matrice seule tout en maintenant une structure nanométrique.

Les propriétés de dureté et de ténacité sont également significativement améliorées par rapport à la matrice seule grâce à la meilleure densité obtenue (dureté) et grâce au rôle effectif de renfort mécanique joué par les NTC (ténacité). Par ailleurs, ces propriétés mécaniques sont comparables à celles obtenues dans la littérature pour des composites SiC/NTC microstructurés frittés avec ajout de frittage.

L'alignement des NTC provoqué par la mise sous charge mécanique lors du frittage induit un comportement anisotrope de la ténacité et fait apparaître un comportement semblable à de l'élasticité.

Cette anisotropie est également ressentie pour les propriétés de conductivité électrique à cause de la perte de la percolation électrique. Les valeurs les plus importantes, mesurées dans le sens de l'alignement des nanotubes, sont semblables à celles rapportées dans la littérature pour d'autres composites céramiques/NTC.

Enfin, aucune amélioration sur la conductivité thermique n'est notée avec l'ajout de NTC. Au contraire, la réduction de la taille des grains causée par ces ajouts provoque une diminution de cette propriété.

---

## **Conclusion générale et perspectives**

---



Au cours de ces travaux de thèse deux axes majeurs ont été développés. Le premier a porté sur la réalisation par frittage SPS d'échantillons nanostructurés de compositions chimiques différentes afin d'étudier l'importance de la microstructure (composition chimique et structure) du SiC sur ses propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Les conclusions tirées de cette première partie ainsi que l'expérience acquise sur le développement d'une matrice SiC nanostructuré ont permis d'aborder le deuxième axe qui visait à réaliser un composite à matrice SiC nanostructuré renforcé par des NTC afin d'en étudier le comportement mécanique, thermique et électrique.

La synthèse de trois nuances de nanopoudres SiC de compositions bien définies (SiC proche de la stœchiométrie, avec un excès de silicium libre ou avec un excès de carbone libre) par pyrolyse laser a permis d'engager les études sur l'effet de la teneur des impuretés oxygène et carbone. La présence d'oxygène relevé en quantité non négligeable dans les trois gammes a été expliquée par les fortes surfaces spécifiques développées par ces nanopoudres.

Une étape préalable de dispersion via l'élaboration de barbotines, justifiée par la disposition en chaînette des nanopoudres, a été réalisée avec succès grâce à la mise en place d'une désagglomération en milieu aqueux assistée par ajout d'un dispersant pseudo cationique (Dolapix A 88) et par une agitation magnétique. La constitution des barbotines, bien qu'induisant une augmentation de la teneur en oxygène, n'a pas perturbé les spécificités chimiques marquantes des poudres et a permis une amélioration significative de la densité après frittage.

La présence d'oxygène s'est avérée être un problème récurrent dans la suite de nos travaux. En effet cet élément, en réagissant avec le SiC pendant le frittage, génère une structure poreuse constituée de grains ayant subi un grossissement excessif qui nuit fortement aux propriétés mécaniques du SiC. La réaction s'est manifestée visuellement sur nos pastilles frittées par la présence d'une couronne beige en périphérie de quelques millimètres d'épaisseur.

Les études sur les paramètres de frittage ont mis en exergue le rôle prépondérant d'une augmentation de la pression pour limiter cette réaction grâce à son action sur le maintien d'une pression partielle des gaz de réaction suffisamment élevée. Bien que la réaction n'ait pas pu être complètement éliminée, ces études ont montré la possibilité d'établir par SPS des échantillons denses (jusqu'à 95,6%TD) et nanostructurés sans ajouts de frittage. De plus amples investigations ont révélé que l'oxygène subsistant dans les structures non affectées par la réaction délétère était localisé probablement sous forme de silice et d'oxycarbure de silicium au niveau des points triples et uniquement sous forme d'oxycarbure de silicium au niveau des joints de grains. Les densifications importantes obtenues ont pu notamment partiellement être assistées par ces oxydes jouant le rôle d'ajouts en phase liquide.

Les études portant sur des poudres contenant une quantité en oxygène moins importante et un excès de carbone n'ont pas montré d'amélioration sur la limitation de la couronne, bien que le carbone puisse induire selon la littérature une réaction rentrant en compétition avec la réaction délétère. Les analyses microscopiques et chimiques de la partie centrale ont exposé la présence des oxycarbures de silicium et surtout de carbone au niveau des points triples et entre les grains. Ces résultats ont permis de comprendre l'action du carbone sur la densification et le grossissement des grains.

Les caractérisations mécaniques ont souligné le rôle important joué par le carbone qui est souvent rencontré comme polluant dans les poudres de SiC. La localisation spécifique des structures de carbone entre les grains ont dégradé en effet de façon significative la dureté et la ténacité des échantillons. Alors que des valeurs de 2200Hv et  $3,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$  ont pu être atteintes avec des matrices SiC sans excès de carbone, les échantillons avec un excès n'ont pas montré de dureté et ténacité allant au-delà de 1000Hv et  $2,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$  respectivement. Les entités de carbone structuré issues de la dissociation des oxycarbures de silicium ou du SiC lors du frittage SPS ont pu, en fonction du niveau de leur développement, prendre plus ou moins part à la diminution de ces propriétés. Au contraire l'oxygène, présent majoritairement au niveau des points triples, n'a pas semblé affecter les propriétés mécaniques (à température ambiante) tout du moins pour les teneurs étudiées.

Ces premiers travaux ont montré que la variation de la taille des grains sur une gamme de 100 nm à 200 nm (pour les échantillons sans excès de carbone) n'induit pas de variation de la ténacité mais que celle-ci est inférieure aux valeurs obtenues dans la littérature pour des tailles de grains de 1 à 5  $\mu\text{m}$ . Cependant cette diminution de ténacité ne peut pas seulement être imputée à la réduction de la taille des grains. Nos échantillons ne sont en effet pas complètement denses et la porosité peut affecter négativement la résistance à la rupture. De plus la forte surface spécifique des nanopoudres augmente logiquement leur teneur en oxygène par rapport à des poudres micrométriques. L'excès en oxygène, bien que non apparent lors de nos études, peut probablement modifier le comportement à la rupture des échantillons.

Au regard des analyses tirées dans cette première partie l'oxygène constitue un réel problème. En plus des effets sur l'homogénéité de la structure des frittés, cette espèce chimique, sous la forme de silice ou d'oxycarbure de silicium, aura de forte chance de réduire la tenue mécanique du SiC à haute température.

Plusieurs solutions peuvent être employées afin de réduire ou d'éliminer sa présence dans les nanopoudres. Il peut être notamment envisagé de manipuler ces poudres de SiC sous atmosphère neutre. Néanmoins cette démarche alourdit considérablement les procédés associés à sa mise en forme. De plus, des travaux réalisés dans de telles conditions [16], [23] n'ont pas permis de restreindre la quantité en oxygène dans les échantillons frittés, qui exposent des teneurs d'environ 3% $\text{m}$ . Des traitements chimiques peuvent également être pratiqués. Des travaux [189] ont notamment testé un retrait de l'oxygène par chloration. Si ces réactions se sont montrées efficaces, elles ont eu pour sérieux désavantage de s'attaquer aussi au silicium du SiC et de générer alors du carbone libre qui nuit fortement aux propriétés mécaniques comme nos études ont pu le montrer.

Si l'élimination de l'oxygène reste compliquée, son effet délétère sur la microstructure peut être évité par l'emploi de très hautes pressions lors du frittage qui restreignent l'échappement des gaz de réaction ou encore grâce aux ajouts de frittage  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  qui empêche le SiC de réagir en le stabilisant sous la forme d'un silicate d'aluminium. Notons qu'aucune couronne n'a été observée sur nos récents échantillons frittés avec du carbure de bore. Il est possible que le bore en s'associant avec l'oxygène [74] le stabilise et empêche toute réaction porogène avec le SiC. Une étude plus approfondie sur les ajouts (teneur, granulométrie, adaptation des conditions de frittage) reste à mener afin d'atteindre une densification de 100%TD.

Les caractérisations de la conductivité électrique ont montré contre toute attente que nos échantillons étaient très peu résistifs (résistivités de l'ordre de 80  $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Ce comportement est imputé aux structures de carbone développées lors du frittage SPS. Selon les travaux de Miranzo [15] les conditions de vide et les fortes densités de courant rencontrées lors du frittage SPS seraient la cause de la dissociation du SiC ou des oxycarbures de silicium et de l'organisation progressive du carbone qui en est issu.

Enfin, le volume significativement plus important des joints de grains dans nos échantillons par rapport à des échantillons microstructurés a logiquement dégradé les propriétés de conductivité thermique en favorisant la diffusion des phonons.

L'association de la bonne conductivité électrique avec la conductivité thermique réduite de nos échantillons pourraient présenter un intérêt pour des applications en thermoélectricité où des matériaux à la fois bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques sont recherchés.

Les travaux réalisés dans le cadre du deuxième axe constituent une première expérience sur la conception de composites nanostructurés SiC/NTC frittés sans ajouts. L'utilisation et l'adaptation de la méthode de dispersion employée pour la matrice s'est montrée efficace pour établir des cruscocomposites dans lesquels les NTC sont individualisés et répartis de façon homogène. Des composites avec des teneurs allant jusqu'à 5% $m$  ont pu ainsi être frittés par SPS.

Les résultats ont révélé deux effets principaux des NTC sur la densification : le premier est causé par la localisation aux points triples des NTC qui gêne la bonne densification du composite et le grossissement des grains. Au contraire le deuxième effet, enclenché par l'établissement d'un réseau percolant des NTC (atteint dans les crus dès 1% $m$ ), améliore la densification vraisemblablement en favorisant le passage du courant dans le composite. Cet effet pourrait s'avérer intéressant lors du passage à des pièces de plus grandes dimensions en SPS en diminuant les gradients de température (effet joule en volume). Des échantillons plus homogènes pourraient alors être obtenus.

Une teneur de 2% $m$  en NTC s'est avéré comme étant le meilleur compromis pour obtenir un composite dense (97%TD) et nanostructuré possédant en conséquent la plus haute dureté (2500Hv).

Les observations ont également révélé un autre effet, cette fois-ci du procédé sur les NTC. Les fortes charges appliquées durant le frittage ont provoqué l'alignement des NTC dans un sens perpendiculaire à celui de l'application de la pression. Si cet alignement n'a pas semblé influencer la dureté, les indentations effectuées dans le sens de l'application de la charge ont révélé le nouveau caractère « élastique » de la surface.

Les mesures de la ténacité, quoiqu'affectées également par l'alignement pris par les NTC, ont validé le rôle de renfort joué par les NTC qui ont alors permis d'atteindre des valeurs de 4  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  bien que leur interface avec la SiC n'ait pas été optimisée. L'observation de ruptures nettes, de

déchaussement des parois internes ou encore de points d'ancrage ont indiqué que cette dernière était forte. De plus, la présence de silice ou d'oxycarbure de silicium repérée aux points triples a révélé que l'interface des NTC avec la matrice de SiC n'était pas assurée en tout point.

Un travail spécifique sur cette interface doit être alors engagé afin d'améliorer l'efficacité des renforts. Des travaux [167] ont constaté une amélioration notable de la ténacité pour des composites dont les NTC ont été préalablement recouverts par du SiC. En ce sens, des essais préliminaires portant sur le dépôt de SiC ou SiCN à la surface de NTC par CVD ont été réalisés par Louise Desbois dans le cadre de son stage ingénieur. Si les premiers résultats sont encourageants, les travaux doivent se poursuivre pour assurer un dépôt continu et homogène sur les nanotubes afin d'envisager la réalisation de composites.

D'autres essais impliquant les caractéristiques des NTC devront également être réalisés. La longueur des NTC, ou plutôt le rapport des longueurs des NTC sur la taille des grains de SiC, peut avoir une influence importante sur la résistance à la rupture du composite comme le témoignent de récents travaux [186] sur des composites NTC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'effet de la qualité de la structure des NTC pourra également être examiné par l'intermédiaire de recuits préalables qui permettront, en plus d'éliminer les défauts de structure, de retirer le fer catalytique présent dans les NTC.

Du point de vue de la conductivité électrique les résultats ont montré que l'alignement des NTC induisait également un caractère anisotrope en brisant le réseau percolant observé préalablement dans les crus. Une amélioration de la conductivité (résistivité d'environ  $1.\Omega.\text{cm}$ ) dans le sens de l'alignement des NTC a été relevée pour des teneurs supérieures à 2%.

Enfin, aucun apport positif des NTC sur la conductivité thermique n'a été constaté. Le nombre grandissant de joints de grains avec l'augmentation de la quantité des NTC ont provoqué au contraire une diminution de cette propriété. Les contacts NTC/NTC, qui constituent des points de diffusion des phonons, ont également été susceptibles de participer à cette diminution. L'introduction de NTC plus longs pourrait éventuellement contribuer à améliorer la conductivité thermique : un chemin percolant impliquant moins de NTC et donc moins de contacts pourrait en effet être établi. Cela permettrait en plus de limiter leur effet sur la réduction des grains et donc sur l'augmentation de la densité des joints de grains.

## Références bibliographiques

- [1] "[http://report.mitigation2014.org/spm/ipcc\\_wg3\\_ar5\\_summary-for-policy\\_makers\\_approved.pdf](http://report.mitigation2014.org/spm/ipcc_wg3_ar5_summary-for-policy_makers_approved.pdf)," *Résumé des rapports 2013-2014 du GIEC*.
- [2] A. Audren, I. Monnet, D. Gosset, Y. Leconte, X. Portier, L. Thomé, F. Garrido, A. Benyagoub, M. Levalois, N. Herlin-Boime, and C. Reynaud, "Effects of electronic and nuclear interactions in SiC," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, no. 6, pp. 976–979, Mar. 2009.
- [3] G. Newsome, L. L. Snead, T. Hinoki, Y. Katoh, and D. Peters, "Evaluation of neutron irradiated silicon carbide and silicon carbide composites," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1–3, pp. 76–89, Sep. 2007.
- [4] J. Huguet-Garcia, a. Jankowiak, S. Miro, Y. Serruys, and J. M. Costantini, "Ion irradiation effects on third generation SiC fibers in elastic and inelastic energy loss regimes," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 327, pp. 93–98, May 2014.
- [5] J. Lefèvre, "Etude des effets d'irradiation dans le polytype cubique du SiC par les techniques spectroscopiques de photoluminescence et de résonance paramagnétique électronique," Ecole Polytechnique, 2010.
- [6] E. Rohmer, "Caractérisation et modélisation mécanique de tubes composites SiCf/SiC," Université Bordeaux 1, 2014.
- [7] V. . Kovyshin, "Liberation of helium in the heating of irradiated boron carbide," *At. Energy*, vol. 53, no. 2, pp. 570–571, 2005.
- [8] M. Florian, L. E. De Carvalho, C. Alberto, and A. Cairo, "SiCf/SiC Composite : Attainment Methods, Properties and Characterization," in *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, C. Sikalidis, Ed. Intech, 2006, p. 532.
- [9] Z. Luo, X. Zhou, J. Yu, and F. Wang, "High-performance 3D SiC/PyC/SiC composites fabricated by an optimized PIP process with a new precursor and a thermal molding method," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 6525–6532, Jun. 2014.
- [10] S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of boron and carbon on sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 58, p. 72, 1975.
- [11] C. Raynaud, "Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC)," 2007.
- [12] J. Camassel and S. Contreras, "Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC)," 2012.
- [13] L. S. Lance, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, and D. A. Petti, "Handbook Of SiC properties for fuel performance modeling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1–3, pp. 329–377, 2007.

- [14] Z.-H. Zhang, F.-C. Wang, J. Luo, S.-K. Lee, and L. Wang, "Processing and characterization of fine-grained monolithic SiC ceramic synthesized by spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 7–8, pp. 2099–2103, Mar. 2010.
- [15] P. Miranzo, C. Ramírez, B. Román-Manso, L. Garzón, H. R. Gutiérrez, M. Terrones, C. Ocal, M. I. Osendi, and M. Belmonte, "In situ processing of electrically conducting graphene/SiC nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 10, pp. 1665–1674, Sep. 2013.
- [16] R. Vassen and D. Stöver, "Properties of silicon-based ceramics produced by hot isostatic pressing ultrafine powders," *Philos. Mag. Part B*, vol. 76, no. 4, pp. 585–591, Oct. 1997.
- [17] S. Hayun, V. Paris, R. Mitrani, S. Kalabukhov, M. P. Dariel, E. Zaretsky, and N. Frage, "Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS)," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 8, pp. 6335–6340, 2012.
- [18] J. Yi, W. J. Xue, Z. P. Xie, W. Liu, L. X. Cheng, J. Chen, L. Wang, H. Cheng, Y. X. Gao, and H. B. Wang, "The dependance of interlocking and laminated microstructure on toughness and hardness of B-SiC ceramics sintered," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 586, pp. 338–341, 2013.
- [19] C. E. Carlton and P. J. Ferreira, "What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials?," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 11, pp. 3749–3756, Jun. 2007.
- [20] R. Vassen, A. Kaiser, J. Forster, H. P. Buchkremer, and D. Stover, "Densification of ultrafine SiC powders," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 3623–3637, 1996.
- [21] S. M. Wiederhorn, "Brittle fracture and toughening mechanism in ceramics," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 14, pp. 373–403, 1984.
- [22] K. T. Faber and A. G. Evans, "Intergranular crack-deflection toughening in silicon carbide," *Commun. Am. Ceram. Soc.*, pp. 94–96, 1983.
- [23] R. Vassen and D. Stöver, "Processing and Properties of Nanograin Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 10, pp. 2585–2593, 1999.
- [24] T. Yamamoto, T. Kondou, Y. Koderu, T. Ishii, M. Ohyanagi, and Z. Munir, "Mechanical Properties of  $\beta$ -SiC Fabricated by Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 14, no. 4, pp. 460–466, Aug. 2005.
- [25] K. Niihara, "Mechanical properties of chemically vapor deposited nonoxide ceramics," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 63, no. 9, pp. 1160–1163, 1984.
- [26] R. W. Rice, S. W. Freiman, and P. F. Becher, "Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: I, Experiment," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, no. 6, pp. 345–350, 1981.
- [27] R. W. Rice, "Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 °C," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 8, pp. 1969–1983, 1996.
- [28] A. Réau, "Elaboration de céramiques nanostructurées en carbure de silicium : de la synthèse de la poudre à la céramique frittée," 2008.

- [29] M. Raczka, G. Gorny, L. Stobierski, and K. Rozniatowski, "Effect of carbon content on the microstructure and properties of silicon carbide-based sinters," *Mater. Charact.*, vol. 46, no. 2–3, pp. 245–249, 2001.
- [30] J. Cabrero, "Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice ceramique pour les réacteurs de 4ème génération," Université Bordeaux I, 2009.
- [31] J. W. Foulk, III, G. C. Johnson, P. A. Klein, and R. O. Ritchie, "On the toughening of brittle materials by grain bridging: Promoting intergranular fracture through grain angle, strength, and toughness," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 56, no. 6, pp. 2381–2400, Jun. 2008.
- [32] C. G. Gilbert, R. . Dauskardt, and R. O. Ritchie, "Microstrutural mechanisms of cyclic fatigue-crack propagation on grain-bridging ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 23, pp. 413–418, 1997.
- [33] S. K. Lee and C. H. Kim, "Effect of  $\alpha$ -SiC versus  $\beta$ -SiC starting powders on microstructure and fracture toughness of SiC sintered with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 6, pp. 1655–1658, 1994.
- [34] H. Xu, T. Bhatia, S. A. Deshpande, N. P. Padture, A. L. Ortiz, and F. L. Cumbreira, "Microstructural Evolution in Liquid-Phase-Sintered SiC : Effect of Starting Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 7, pp. 1578–1584, 2001.
- [35] Y.-W. Kim, M. Mitomo, and H. Hirotsuru, "Grain growth and fracture toughness of fine-grained silicon carbide ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 11, pp. 3145–3148, 1995.
- [36] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, and F. Castro, "Liquid phase sintering of SiC with additions of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 9, pp. 2895–2903, Aug. 2004.
- [37] S. Lee and Y. Kim, "Relationship between Microstructure and Fracture Toughness of Toughened Silicon Carbide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, no. 6, pp. 1347–1353, 2001.
- [38] A. R. Boccaccini. and Z. Fad, "A new Approach for Young's Modulus-Porosity Correlation of Ceramic Materials," *Ceram. Int.*, vol. 23, no. 3, pp. 239–245, 1997.
- [39] G. Fantozzi, S. Le Gallet, and J.-C. Nièpce, *Science & Technologies Céramiques*. EDP Sciences, 2009, p. 834.
- [40] W. Pabst, E. Gregorová, and G. Tichá, "Elasticity of porous ceramics—A critical study of modulus–porosity relations," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 7, pp. 1085–1097, Jan. 2006.
- [41] J.-J. Blandin and M. Suery, "Superplasticité," 1996.
- [42] Y. Shinoda, T. Nagano, and H. Gu, "Superplasticity of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 189384, pp. 2916–2918, 1999.
- [43] S. Ohtsuka, Y. Shinoda, T. Akatsu, and F. Wakai, "Effect of Oxygen Segregation at Grain Boundaries on Deformation of B, C-Doped Silicon Carbides at Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 6, pp. 1558–1563, 2005.
- [44] C. Dutto, "Formation et caractérisation de jonction PN dans du SiC-4H par implantation ionique et recuit laser," Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003.

- [45] B. Schneider, A. Guette, R. Naslain, M. Cataldi, and A. Costecalde, "A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide Experiments at high temperatures and low total pressures," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 535–547, 1998.
- [46] B. Vergne, "Mise en forme de composites Nanotube de Carbone/Alumine et modélisation de leur conductivité thermique," Université de Limoges, 2007.
- [47] S. Kazuya, H. Tatsuya, and K. Akira, "Effect of Carbon nanofibers (CNFs) content on thermal and mechanical properties of CNFs/SiC nanocomposites," vol. 70, no. 2, pp. 387–392, 2010.
- [48] "[http://www.ceradyne.com/uploads/Brochures/Semiconductor\\_Brochure.pdf](http://www.ceradyne.com/uploads/Brochures/Semiconductor_Brochure.pdf)," *Propriétés du SiC Ceradyne*. .
- [49] G.-D. Zhan, M. Mitomo, and A. K. Mukherjee, "Effects of heat treatment and sintering additives on thermal conductivity and electrical resistivity in fine-grained SiC ceramics," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 09, pp. 2327–2333, Jan. 2011.
- [50] K.-Y. Lim, Y.-W. Kim, and K. Joo Kim, "Electrical properties of SiC ceramics sintered with 0.5wt% AlN–RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=Y, Nd, Lu)," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8885–8890, Jul. 2014.
- [51] K. J. Kim, K.-Y. Lim, Y.-W. Kim, M.-J. Lee, and W.-S. Seo, "Electrical resistivity of  $\alpha$ -SiC ceramics sintered with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or AlN additives," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 7, pp. 1695–1701, Jul. 2014.
- [52] "[http://www.mersen.com/fileadmin/user\\_upload/pdf/ht/21-silicon-carbide-sic-boostec-mersen.pdf](http://www.mersen.com/fileadmin/user_upload/pdf/ht/21-silicon-carbide-sic-boostec-mersen.pdf)," *Propriétés du SiC Boostec*. .
- [53] E. Wendler, A. Heft, and W. Wesch, "Ion-beam induced damage and annealing behaviour in SiC," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 141, no. 1–4, pp. 105–117, May 1998.
- [54] D. Gosset, A. Audren, Y. Leconte, L. Thomé, I. Monnet, and N. Herlin-Boime, "Structural irradiation damage and recovery in nanometric silicon carbide," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 57, pp. 52–56, May 2012.
- [55] "[www.herakles.com/innovation/composites-thermosructuraux](http://www.herakles.com/innovation/composites-thermosructuraux)," *Composites thermostructuraux innovants*. .
- [56] "[http://www.safran-group.com/IMG/pdf/mag5\\_8-9-3-2.pdf](http://www.safran-group.com/IMG/pdf/mag5_8-9-3-2.pdf)," *Moteur LEAP*. .
- [57] N. Herlin-Boime, Y. Leconte, D. Porterat, C. Reynaud, and O. Sublemontier, "Laser pyrolysis: a versatile method to produce nanopowder," *Actual. Chim.*, no. 317, pp. 14–15, 2008.
- [58] F. El-Diasty, "Simulation of CO<sub>2</sub> laser pyrolysis during preparation of SiC nanopowders," *Opt. Commun.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 121–135, Nov. 2004.
- [59] J. Binner and B. Vaidhyanathan, "Processing of bulk nanostructured ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1329–1339, Jan. 2008.

- [60] W. Li, P. Chen, M. Gu, and Y. Jin, "Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 14, pp. 3679–3684, Nov. 2004.
- [61] J. X. Zhang, D. L. Jiang, S. H. Tan, L. H. Gui, and M. L. Ruan, "Aqueous processing of SiC green sheets I : Dispersant," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 8, pp. 2012–2018, 2002.
- [62] J. Sun and L. Gao, "Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 13, pp. 2447–2451, Nov. 2001.
- [63] B. Cabane, "Formulation des dispersions."
- [64] D. Bernache-assollant and J. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide."
- [65] M. G. Bothara, "Sintering of nanocrystalline silicon carbide in plasma pressure compaction system," Oregon State University, 2007.
- [66] M. H. Hon and R. F. Davis, "Self diffusion of C14 in polycrystalline beta SiC," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, pp. 2411–2421, 1979.
- [67] M. H. Hon, R. F. Davis, and D. E. Newbury, "Self diffusion of Si-30 in polycrystalline beta SiC," *J. Mater. Sci.*, vol. 15, pp. 2073–2080, 1980.
- [68] M. S. Datta, A. K. Bandyopadhyay, and B. Chaudhuri, "Sintering of nano crystalline  $\alpha$  silicon carbide by doping with boron carbide," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 181–189, 2002.
- [69] H. Gu and Y. Shinoda, "Structural and Chemical Widths of General Grain Boundaries - Modification of Local Structure and Bonding by Boron Doping in B Silicon Carbide," *Interface Sci.*, vol. 8, no. 2–3, pp. 269–278, 2000.
- [70] Y. Shinoda, T. Nagano, and F. Wakai, "Fabrication of Nanograined Silicon Carbide by Ultrahigh-Pressure Hot Isostatic Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 3, pp. 771–773, 1999.
- [71] W. J. Clegg, "William J. Clegg - Role of carbon in the Sintering of Boron-Doped Silicon Carbide.pdf," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 5, pp. 1039–1043, 2000.
- [72] L. Stobierski and A. Gubernat, "Sintering of silicon carbide I. Effect of carbon," *Ceram. Int.*, vol. 29, no. 3, pp. 287–292, 2003.
- [73] E. Ermer, P. Wieslaw, and L. Stobierski, "Influence of sintering activators on structure of silicon carbide," *solid state ionics*, vol. 141–142, pp. 523–528, 2001.
- [74] A. Maître, A. Vande Put, J. P. Laval, and G. Trolliard, "Role of boron on the Spark Plasma Sintering of an alpha-SiC powder," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 9, pp. 1881–1890, 2008.
- [75] H. Tanaka, Y. Inomata, K. Hara, and H. Hasegawa, "Normal sintering of Al-doped- $\beta$ -SiC," *J. Mater. Sci.*, vol. 4, pp. 315–317, 1985.
- [76] R. A. Alliegro, L. B. Coffin, and J. R. Tinklepaugh, "Pressure-sintered silicon carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 11, pp. 386–389, 1956.

- [77] D. Bernache-assollant and J. Bonnet, "Frittage : aspects physico-chimiques Partie 2 : frittage en phase liquide."
- [78] W. J. Moberlychan and I. C. De Jonghe, "Controlling Interface Chemistry and Structure to Process and Toughen Silicon Carbide," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 7, pp. 2471–2477, 1998.
- [79] R. M. German, *Sintering theory and practice*. Wiley-Interscience, 1996.
- [80] X. Mao-lin, L. De-li, X. Xiao-bin, L. Bang-yi, C. Chang'an, and L. Wei-yuan, "Densification of nano-SiC by ultra-high pressure effect of time, temperature and pressure," *Fusion Eng. Des.*, vol. 85, no. 7–9, pp. 964–968, 2010.
- [81] R. Chaim, R. Marder, C. Estournés, and Z. Shen, "Densification and preservation of ceramic nanocrystalline character by spark plasma sintering," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 111, no. 5–6, pp. 280–285, 2012.
- [82] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, and O. Vanderbiest, "Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 16, pp. 4379–4388, Sep. 2005.
- [83] M. Ohyanagi, T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, and Z. a. Munir, "Consolidation of nanostructured SiC with disorder–order transformation," *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 111–114, Jan. 2004.
- [84] A. Lara, A. L. Ortiz, A. Muñoz, and A. Domínguez-Rodríguez, "Densification of additive-free polycrystalline beta-SiC by spark plasma sintering," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 45–53, 2012.
- [85] C. Lorette, A. Réau, and L. Briottet, "Mechanical properties of nanostructured silicon carbide consolidated by spark plasma sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 1, pp. 147–156, 2013.
- [86] N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara, and M. Tokita, "Effect of Spark Plasma Sintering on Densification and Mechanical Properties of Silicon Carbide," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 742, no. 1995, pp. 740–742, 2000.
- [87] F. Guillard, "Densification des carbures de silicium et de zirconium par un procédé innovant : le spark plasma sintering," Université Paul Sabatier de Toulouse III, 2006.
- [88] S. W. Wang, L. D. Chen, and T. Hirai, "Microstructure inhomogeneity in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, no. 14, pp. 1119–1121, 1999.
- [89] J. Langer, M. J. Hoffmann, and O. Guillon, "Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 18, pp. 5454–5465, 2009.
- [90] R. Chaim, R. Marder-Jaekel, and J. Z. Shen, "Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 429, no. 1–2, pp. 74–78, Aug. 2006.

- [91] R. Chaim, "Electric field effects during spark plasma sintering of ceramic nanoparticles," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 502–510, Aug. 2012.
- [92] F. Guillard, A. Allemand, J.-D. Lulewicz, and J. Galy, "Densification of SiC by SPS - effects of time, temperature and pressure," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 7, pp. 2725–2728, Jan. 2007.
- [93] "<http://exploit.iemn.univ-lille1.fr/les-moyens/centrale-de-technologie/ses-equipements/caracterisations/fib>," *Technol. FIB*.
- [94] M. Instruments, "A Basic Guide to Particle Characterization," 2012.
- [95] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 235–246, 2013.
- [96] A. . Ferrari, J. C. Meyer, C. Scardaci, C. Casiraghi, and M. Lazzeri, "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 187401 (4), 2006.
- [97] M. R. Ammar and J. N. Rouzaud, "How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 2, pp. 207–211, 2011.
- [98] E. Quirico, "Spectroscopie Raman de matériaux carbonés désordonnés d'intérêt astrophysique. Matière organique et processus astéroïdaux.," Université Joseph Fourier, 2006.
- [99] E. Charon, "Géochimie et nanostructures de carbones des achondrites primitives : recherche de signatures pré-accrétionnelles par SIMS, Raman et METHR," Université Paris Sud, 2012.
- [100] A. G. Evans and E. Charles, "Fracture Toughness determination by indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 7–8, pp. 371–372, 1976.
- [101] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I Direct crack measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. September, pp. 533–538, 1981.
- [102] K. Niihara, R. Morena, and D. P. . Hasselman, "evaluation of klc of brittle solids by the indentation method with low crack to indent ratios," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 1, pp. 13–16, 1982.
- [103] T. Miyoshi, "A study on evaluation of KIC for structural ceramics," *Trans. japanese Soc. Mech. Eng. Ser. A*, vol. 51A, pp. 2489–2497, 1985.
- [104] G. D. Quinn and R. C. Bradt, "On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 3, pp. 673–680, Mar. 2007.
- [105] S. Strobl, S. Rasche, C. Krautgasser, E. Sharova, and T. Lube, "Fracture toughness testing of small ceramic discs and plates," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 6, pp. 1637–1642, Jun. 2014.
- [106] A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Boucle, J. F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin, M. Mayne, and X. Armand, "Stoichiometry and interface effects on the electronic and optical properties of SiC nanoparticles," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, no. 3–6, pp. 1243–1247, Mar. 2002.

- [107] R. Zhou, Y. Jiang, Y. Liang, F. Zheng, and Y. Chen, "Dispersion behaviour of laser-synthesized nanometric SiC powders in aqueous medium with ammonium polyacrylate," *Ceram. Int.*, vol. 28, no. 8, pp. 847–853, Jan. 2002.
- [108] T. Merle-Méjean, E. Abdelmounim, and P. Quintard, "Oxyde layer on Silicon Carbide Powder, A FT-IR Investigation," *J. Mol. Struct.*, vol. 349, pp. 105–108, 1995.
- [109] R. Vassen, J. Förster, and D. Stöver, "Toughening of SiC Ceramics by a Bimodal Grain Size Distribution Produced by Hiping Ultrafine and Coarse Grained SiC Powders," *Nanostructured Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 889–892, 1995.
- [110] C. Mengeot, B. Guizar, S. Poissonnet, L. Boulanger, M. Le Flem, F. Guillard, and F. Ténégal, "Frittage par compression isostatique à chaud (CIC) et spark plasma sintering (SPS) de nanoparticules en carbure de silicium (SiC) synthétisées à échelle pilote par pyrolyse laser," *Matériaux Tech.*, vol. 95, no. 4–5, pp. 289–296, 2007.
- [111] Y. Kim, M. Mimoto, and T. Nishimura, "High-Temperature Strength of Liquid-Phase-Sintered SiC with AlN and Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE= Y, Yb)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 4, pp. 1007–1009, 2002.
- [112] Y. Hijikata, H. Yaguchi, M. Yoshikawa, and S. Yoshida, "Composition analysis of SiO<sub>2</sub>/SiC interface by electron spectroscopic measurements using slope shaped oxide films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 184, pp. 161–166, 2001.
- [113] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, H. Glénat, E. Bêche, E. Laborde, and F. Audubert, "High temperature oxydation of SiC under helium with low pressure oxygen Part 2: CVD Beta SiC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, pp. 2661–2670, 2010.
- [114] a. Coupé, H. Maskrot, E. Buet, a. Renault, P. J. Fontaine, and L. Chaffron, "Dispersion behaviour of laser-synthesized silicon carbide nanopowders in ethanol for electrophoretic infiltration," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 14, pp. 3837–3850, Nov. 2012.
- [115] S. Kazuya, J.-S. Park, T. Hinoki, and K. Akira, "Influence of surface structure of SiC nano-sized powder analysed by XPS on basic powder characteristics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 24, pp. 9450–9456, 2007.
- [116] G. Ramis, P. Quintard, M. Cauchetier, G. Busca, and V. Lorenzelli, "Surface Chemistry and Structure of Ultrafine Silicon Carbide: An FT-IR Study," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 9, pp. 1692–1697, 1989.
- [117] K. Sreejith and P. C.G.S, "IR Study on effect of chloride ion on porous silicon," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 9399–8403, 2006.
- [118] Y. Leconte, M. Leparoux, X. Portier, and N. Herlin-Boime, "Controlled Synthesis of  $\beta$ -SiC Nanopowders with Variable Stoichiometry Using Inductively Coupled Plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 28, no. 2, pp. 233–248, Mar. 2008.
- [119] M. Tokita, N. Tamari, T. Takeuchi, and Y. Makino, "Consolidation Behavior and Mechanical Properties of SiC with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consolidated by SPS," *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 56, pp. 788–795, 2009.

- [120] H. Colder, R. Rizk, M. Morales, P. Marie, J. Vicens, and I. Vickridge, "Influence of substrate temperature on growth of nanocrystalline silicon carbide by reactive magnetron sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 2, p. 024313, 2005.
- [121] S. Sorieul, J. Costantini, L. Gosmain, and L. Thom, "Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated  $\alpha$ -SiC," *J. Phys. Condens. matter*, vol. 18, pp. 5235–5251, 2006.
- [122] G. L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*. INSPEC, 1995, p. 185.
- [123] B. Mantsi, "Réponse vibrationnelle et comportement mécanique de la silice amorphe : Modélisation et spectroscopie Raman," Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [124] J. Fantoni, "Résistance de silicium polycristallin modifié par laser," Ecole polytechnique de Montréal, 2010.
- [125] B. Román-Manso, E. Sánchez-González, A. L. Ortiz, M. Belmonte, M. Isabel Osendi, and P. Miranzo, "Contact-mechanical properties at pre-creep temperatures of fine-grained graphene/SiC composites prepared in situ by spark-plasma sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 5, pp. 1433–1438, May 2014.
- [126] A. Lara, R. Poyato, A. Muñoz, A. L. Ortiz, and A. Domínguez-Rodríguez, "Spark Plasma Sintering and Microstructure Characterization of Additive-Free Polycrystalline Beta-SiC," *Key Eng. Mater.*, vol. 423, pp. 67–72, 2010.
- [127] R. Vassen and D. Stöver, "Compaction mechanisms of ultrafine Sic powders," *powder Technol.*, vol. 72, pp. 223–226, 1992.
- [128] Y. Zhang and J. Binner, "Effect of dispersants on the rheology of aqueous silicon carbide suspensions," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 6, pp. 1381–1386, Aug. 2008.
- [129] R. Ramachandra Rao, H. N. Roopa, and T. S. Kannan, "Effect of pH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media," *Ceram. Int.*, vol. 25, no. 3, pp. 223–230, Apr. 1999.
- [130] B. P. Singh, J. Jena, L. Besra, and S. Bhattacharjee, "Dispersion of nano-silicon carbide (SiC) powder in aqueous suspensions," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 9, no. 5, pp. 789–806, 2007.
- [131] O. Khasanov, E. Dvilis, V. Sokolov, and Y. Pokholkov, "Mechanims of dry powder net-shaping under ultrasonic vibration and by the collector method," *Key Eng. Mater.*, vol. 264–268, pp. 73–76, 2004.
- [132] Z. Ni, W. Chen, X. Fan, J. Kuo, T. Yu, A. Wee, and Z. Shen, "Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 11, p. 115416, Mar. 2008.
- [133] L. Muehlhoff, M. J. Choyke, and J. T. Yates Jr, "Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC (0001 and SiC (0001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, pp. 2842–2853, 1986.
- [134] T. Nagano, Y. Ishikawa, and N. Shibata, "Effects of Surface Oxides of SiC on Carbon Nanotube Formation by Surface Decomposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 1, No. 3, pp. 1380–1385, Mar. 2003.

- [135] M. Kusunoki, J. Shibata, M. Rokkaku, and T. Hirayama, "Aligned Carbon Nanotube Film Self-Organized on a SiC Wafer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 5B, pp. 605–606, 1998.
- [136] K. Koumoto, S. Takeda, and C. Pai, "high-resolution electron spectroscopy observation of stacking faults in  $\beta$ -SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, pp. 1985–1987, 1989.
- [137] K. Kaneko, M. Yoshida, I. Tanaka, and S. Tsurekawa, "Chemical bonding of oxygen in intergranular amorphous layers in high-purity beta SiC ceramics.pdf," *Acta Mater.*, vol. 47, no. 4, pp. 1281–1287, 1999.
- [138] Y.-W. Kim, H. Tanaka, M. Mimoto, and S. Otani, "influence of powder characteristics on liquid phase sintering of silicon carbide," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 103, no. 3, pp. 257–261, 1995.
- [139] Y. Kim, Y. Lee, and M. Mitomo, "Sinterability of nano-sized silicon carbide powders," *J. cera*, vol. 685, no. 8, pp. 681–685, 2006.
- [140] L. R. Vargas-Gonzales, "Microstructural Optimization of Solid-State Sintered Silicon Carbide," School of Materials Science and Engineering-Georgia Institute of Technology, 2009.
- [141] H. K. Yoon, Y. J. Lee, H. J. Cho, and T. G. Kim, "a Study on the Role of Sintering Additives for Fabrication of Sic Ceramic," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 24, no. 15&16, pp. 2928–2933, Jun. 2010.
- [142] O. Borrero-López, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, and N. P. Padture, "Effect of liquid-phase content on the contact-mechanical properties of liquid-phase-sintered  $\alpha$ -SiC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 6, pp. 2521–2527, Jan. 2007.
- [143] O. Borrero-López, A. Pajares, A. L. Ortiz, and F. Guiberteau, "Hardness degradation in liquid-phase-sintered SiC with prolonged sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 11, pp. 3359–3364, Jan. 2007.
- [144] "<http://www.hexoloy.com/data-sheets/silicon-carbide-products/pdf/b-1045.pdf>," *Propriétés du SiC Hexoloy SA*.
- [145] C. Ramirez, P. Miranzo, M. Belmonte, M. I. Osendi, P. Poza, S. M. Vega-Diaz, and M. Terrones, "Extraordinary toughening enhancement and flexural strength in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites using graphene sheets," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 161–169, Feb. 2014.
- [146] A. Centeno, V. G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C. F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, and A. Zurutuza, "Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3201–3210, Dec. 2013.
- [147] "<http://hadron-sciences.wifeo.com/nomenclature.php>," *Nomenclatures sp.* .
- [148] C. Li, "Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 11, pp. 1517–1524, Aug. 2003.
- [149] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Lett. to Nat.*, vol. 381, pp. 678–680, 1996.

- [150] M. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 24, pp. 5552–5, Jun. 2000.
- [151] M. Yu, "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load," *Science (80-. )*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–640, Jan. 2000.
- [152] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, a. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, and L. Zuppiroli, "Mechanical properties of carbon nanotubes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 69, no. 3, pp. 255–260, Sep. 1999.
- [153] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, no. 5, p. 2089, 1996.
- [154] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A. Rinzler, D. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. Fischer, and R. Smalley, "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science (80-. )*, vol. 273, no. 5274, pp. 483–7, Jul. 1996.
- [155] M. Pinault, "Synthèse de nanotubes de carbone alignés par CVD d'aérosol : mécanismes de croissance et propriétés physico-chimiques," Université Paris Sud Orsay, 2004.
- [156] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris, "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 17, p. 2447, 1998.
- [157] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, "Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 6, p. 065502, Aug. 2005.
- [158] P. Kim, L. Shi, a. Majumdar, and P. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 215502, Oct. 2001.
- [159] D. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. Yoon, J. Ahn, S. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Li, "Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 16, p. 165440, Oct. 2002.
- [160] W. Yi, L. Lu, Z. Dian-lin, Z. Pan, and S. Xie, "Linear specific heat of carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 14, pp. R9015–R9018, Apr. 1999.
- [161] A. Peigney, "Tougher ceramics with nanotubes," *Nat. Mater.*, vol. 2, pp. 15–16, 2003.
- [162] G. Yamamoto and T. Hashida, "Carbon Nanotube Reinforced Alumina Composite Materials," in *Intech*, 2012, pp. 484–502.
- [163] H. Cherouali, "Role de l'interphase et de la rugosité dans le comportement interfacial de composites monofilamentaires à matrice fragile," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998.
- [164] M. Takeda, A. Urano, J. Sakamoto, and Y. Imai, "Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S," *J. Nucl. Mater.*, vol. 263, pp. 1594–1599, 1998.

- [165] G. N. Morscher, "Tensile Stress Rupture of SiC f/SiCm Minicomposites with Carbon and Boron Nitride Interphases at Elevated Temperatures in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 8, pp. 2029–2042, 1997.
- [166] F. Gaëlle, "Mécanisme de fluage sous air de composites SiCf-SiBC à matrice auto-cicatrisante," Université de Caen, 2002.
- [167] Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, and N. Tamari, "Mechanical properties of SiC composites incorporating SiC-coated multi-walled carbon nanotubes," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 322–327, Jul. 2007.
- [168] K. Hitora, H. Hara, and M. Kato, "Mechanical properties of simultaneously synthesized and consolidated carbon nanofiber (CNF)-dispersed SiC composites by pulsed electric-current pressure sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 458, no. 1–2, pp. 216–225, 2007.
- [169] D. Jiang, J. Zhang, and Z. Lv, "Multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs)-SiC composites by laminated technology," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 7, pp. 1419–1425, Jun. 2012.
- [170] R. Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang, and D. H. Wu, "Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, p. 1998, 1998.
- [171] G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, and H. Kimura, "A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 31, p. 315708, Aug. 2008.
- [172] J. Cho, F. Inam, M. J. Reece, Z. Chlup, I. Dlouhy, M. S. P. Shaffer, and A. R. Boccaccini, "Carbon nanotubes: do they toughen brittle matrices?," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 14, pp. 4770–4779, Mar. 2011.
- [173] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito, and S. Taruta, "Influence of CNF content on microstructure and fracture toughness of CNF/alumina composites," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 122, no. 1424, pp. 292–299, 2014.
- [174] E. L. Corral, H. Wang, J. Garay, Z. Munir, and E. V. Barrera, "Effect of single-walled carbon nanotubes on thermal and electrical properties of silicon nitride processed using spark plasma sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 3, pp. 391–400, Mar. 2011.
- [175] V. Puchy, J. Dusza, P. Hvizdos, F. Inam, and M. J. Reece, "Mechanical and electrical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT Nanocomposites," *Chem. List.*, vol. 105, pp. 635–637, 2011.
- [176] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, and J. Guo, "Fabrication and thermal property of carbon nanotube/SiO<sub>2</sub> composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 22, pp. 1019–1021, 2003.
- [177] R. Sivakumar, S. Q. Guo, T. Nishimura, and Y. Kagawa, "Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites," *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 4, pp. 265–268, 2007.
- [178] B. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, and A. R. Boccaccini, "Development of carbon nanotube containing borosilicate glass composite," *Compos. Part A*, 2008.

- 
- [179] C.-W. Nan, G. Liu, Y. Lin, and M. Li, "Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 16, p. 3549, 2004.
- [180] C. Castro, "Mécanisme de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur-nanotube," Université Paris Sud, 2009.
- [181] R. T. K. Baker, "Catalytic growth of carbon filament," *Carbon N. Y.*, vol. 27, no. 3, pp. 315–323, 1989.
- [182] M. Kumar and Y. Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, Jun. 2010.
- [183] M. Mayne, M. Pinault, A. Mierczynska, S. Barrau, V. Pichot, H. Khodja, D. Lairez, P. Launois, and C. Reynaud, "Nanotubes de carbone alignés synthétisés par CVD d'aérosol : mécanismes de croissance et applications," *Matériaux 2006*, Dijon, pp. 1–4, Nov-2006.
- [184] X. Wang, N. P. Padture, and H. Tanaka, "Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites.," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 539–44, Aug. 2004.
- [185] G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, and A. K. Mukherjee, "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites.," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 38–42, Jan. 2003.
- [186] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, H. Nakashima, F. Myaji, M. Endo, N. Saito, and S. Taruta, "Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber-alumina composite," *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 118, no. 9, pp. 847–854, 2010.
- [187] M. I. Osendi, F. Gautheron, and M. Belmonte, "Dense and homogenous silicon nitride composites containing carbon nanotubes," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 6188–6194, 2009.
- [188] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, and J. Guo, "Fabrication and mechanical properties of SiO<sub>2</sub> matrix composites reinforced by carbon nanotube," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 357, no. 1–2, pp. 392–396, Sep. 2003.
- [189] A. Malinge, "Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres.," Université Bordeaux 1, 2011.



## **Annexe**

### **Fiches de données du dispersant Dolapix A 88**

