



HAL
open science

Synthèse de matériaux alvéolaires base carbures par transformation d'architectures carbonées ou céramiques par RCVD/CVD : application aux récepteurs solaires volumiques

Anthony Baux

► **To cite this version:**

Anthony Baux. Synthèse de matériaux alvéolaires base carbures par transformation d'architectures carbonées ou céramiques par RCVD/CVD : application aux récepteurs solaires volumiques. Matériaux. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0193 . tel-01940535

HAL Id: tel-01940535

<https://theses.hal.science/tel-01940535>

Submitted on 30 Nov 2018

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.

THESE PRESENTEE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITE DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Par Anthony BAUX
Ingénieur ENSCBP

**SYNTHESE DE MATERIAUX ALVEOLAIRES BASE CARBURE PAR TRANSFORMATION
D'ARCHITECTURES CARBONEES OU CERAMIQUES PAR RCVD/CVD**

Application aux récepteurs solaires volumiques

Sous la direction de : Georges CHOLLON
(co-directeur : Sylvain JACQUES)

Soutenue le 25 / 10 / 2018

Membres du jury :

M. BERNARD, Samuel, Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
M. CUTARD, Thierry, Professeur Mines Albi	Rapporteur
M. HEINTZ, Jean-Marc (président), Professeur Bordeaux INP	Examineur
M. PIQUERO, Thierry, Docteur-ingénieur CEA	Examineur
M. CHOLLON, Georges, Chargé de recherche CNRS	Examineur
M. JACQUES, Sylvain, Chargé de recherche CNRS	Examineur
M. DAVID, Patrick, ingénieur CEA	invité

« Deux choses sont infinies : l'univers et la bêtise humaine. Mais, en ce qui concerne l'univers, je n'en ai pas encore acquis la certitude absolue »

[Albert Einstein]

Résumé

L'objectif était de concevoir et réaliser des architectures alvéolaires performantes pour les récepteurs solaires volumiques des futures centrales thermodynamiques. Trois stratégies différentes sont envisagées pour l'ébauche des préformes carbonées ou céramiques : (i) la synthèse de matériaux biomorphiques issus de la découpe de balsa, (ii) l'élaboration de structures céramiques par projection de liant et (iii) la réplication de structures polymères réalisées par impression 3D, à l'aide d'une résine précurseur de carbone ou céramique. Dans tous les cas, les préformes crues sont converties par pyrolyse en C ou SiC et une étape d'infiltration/revêtement de SiC par CVD (Chemical Vapor Deposition) achève la fabrication des structures céramiques. Une étape intermédiaire de RCVD (Reactive CVD) a été mise en œuvre au cours de la première voie, afin de convertir la structure carbonée microporeuse en TiC. La composition, la microstructure et l'architecture poreuse des structures céramiques ont tout d'abord été caractérisées. Les propriétés thermomécaniques et la résistance à l'oxydation ont aussi été analysées. La perméabilité et les propriétés thermo-radiatives, qui sont également deux facteurs importants pour l'application, ont également été considérées.

Mots-clés : CVD/RCVD, PIP, impression 3D, structures alvéolaires, récepteur solaire

Abstract

The aim was to design and create efficient cellular architectures for volumetric solar receivers used in the future thermodynamic power plants. Three strategies are considered for the creation of ceramic or carbon preforms: (i) the synthesis of biomorphic materials resulting from the cutting of balsa, (ii) the elaboration of ceramic structures by binder jetting and (iii) the replication of polymer structures made by 3D printing, using a carbon or ceramic precursor resin. In all cases, the green preforms are converted by pyrolysis to C or SiC and an infiltration/coating step of SiC by CVD (Chemical Vapor Deposition) completes the manufacture of the ceramic structures. An intermediate step of RCVD (Reactive CVD) was implemented during the first strategy to convert the microporous carbonaceous structure into TiC. The composition, the microstructure and the porous architecture of the ceramic structures were first characterized. The thermomechanical properties and the oxidation resistance have also been analyzed. Permeability and thermo-radiative properties, which are also two important factors for the application, were also considered.

Keywords: CVD/RCVD, PIP, 3D-printing, cellular structures, solar receiver

Remerciements

Une thèse, c'est bien entendu un travail personnel, mais cet aboutissement n'aurait jamais été possible sans l'implication de certaines personnes.

Evidemment, je souhaite tout d'abord remercier **Francis Teyssandier**, directeur du LCTS à l'époque de mon embauche, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans son établissement ces trois dernières années. Un grand merci à son successeur, **Gérard Vignoles**, qui a su m'aider et me conseiller tout au long de ma thèse.

J'adresse ma reconnaissance profonde à mes deux directeurs de thèse, **Sylvain Jacques** et **Georges Chollon**. Vos nombreuses expériences dans le domaine de la CVD, votre implication dans mes travaux, votre disponibilité, votre ouverture d'esprit et vos idées multiples m'ont impressionné. J'ai pu grâce à vous acquérir de nombreuses compétences à la fois sur le plan technique mais surtout sur le plan moral. Je vous en serai toujours reconnaissant.

Je souhaite ensuite remercier l'ensemble des membres du jury, qui a accepté de juger ce travail. J'espère que la lecture du présent mémoire les confortera dans cette décision. Un merci particulier à **Samuel Bernard** et **Thierry Cutard** d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'à **Jean-Marc Heintz** et **Thierry Piquero** pour être examinateurs de ces travaux.

Rien n'aurait été possible sans l'apport financier et technique du CEA Le Ripault. C'est pourquoi je remercie grandement **Alexandre Allemand**, **Thierry Piquero** et **Patrick David** pour les nombreux échanges formels mais aussi informels qui ont permis de faire de ces travaux une réussite. J'en profite pour remercier **Cyprien Heisel** (CEA Le Ripault) et **Denis Rochais** (CEA Le Ripaut) respectivement pour la mise en forme de préformes par impression 3D et pour les mesures de micro-diffusivité thermiques.

Le travail présenté n'aurait pas pu être aussi diversifié sans l'aide de spécialistes avec lesquels j'ai collaboré, c'est pourquoi je tiens à louer les efforts de **Bruno Humez** et **Guillaume Couegnat** pour la partie mécanique, **Sébastien Couthures**, **Patrick Cazabat** et **Arnaud Delehouze** pour leur apport technique sur les fours, **Julien Danet** et **Muriel Alrivie** pour la partie microscopie, **Laurine Lapuyade** pour les tests d'oxydation, **Nicolas Lenoir** (PLACAMAT) et **Olivier Caty** pour les acquisitions par tomographie-X, **Michel Lahaye**

(PLACAMAT) pour les mesures par microsonde, **Ludovic Charpentier** pour les mesures optiques, **Marie-Pascale Stempin** (CANOE) et **Léo Szafarz** (Coh@bit Fablab de Bordeaux) pour leur aide dans la mise en forme de structures par impression 3D de fil fondu.

Au sein du laboratoire, je voudrais aussi remercier **Stéphane Jouannigot** pour la partie formation, **Thierry Malard** pour la partie informatique, **Hervé Plaisantin** pour la partie sécurité, **Roger Fisher** et **Florence Croizer** pour la partie administrative ainsi que **Phillipe** et **Corine** pour l'entretien des locaux.

J'adresse toute ma considération à ma stagiaire **Alice Goillot**, qui pendant 6 mois a tout mis en œuvre pour faire avancer le projet. Je te souhaite plein de bonheur pour la suite de ta carrière.

Impossible d'oublier la « team CVD » : **Floriane Demeyer, Benjamin Cossou, Anthony Desenfant, Pierre Bordenave, Héloïse Delpouve, Victor Lagroy De Croutte**. Grâce à eux, j'ai pu discuter de certains points scientifiques ou tout simplement me changer les idées quand le réacteur CVD n'en faisait que des siennes. Un merci particulier à ma collègue de bureau Floriane : ta simplicité et ta joie de vivre m'ont permis de garder le sourire dans les moments difficiles.

Un grand merci à l'ensemble des doctorants et stagiaires passés par le laboratoire ces trois dernières années. Sans vous le foot du mardi, le tennis du mercredi, le squash du jeudi et les pique-niques d'été ne seraient pas les mêmes.

Que serait le LCTS sans monsieur **Christian Duhau**, secrétaire à l'accueil du laboratoire à ses heures perdues. Un grand merci à toi, tu m'as bien fait rire.

J'adresse enfin un grand merci à ma famille et à mes amis pour leur soutien : **Lucas** (Fils), **Dodo, Mika** (Fils), **Camille, Bichon, Paulhan, Lucie, Elodie, Hugo, Marie, Chacha, Raph**

Table des matières

Résumé	5
Remerciements	6
Introduction générale	15
Chapitre 1	21
Etude bibliographique et positionnement du sujet.....	21
1. Les matériaux alvéolaires.....	23
1.1. Etude de la structure des matériaux alvéolaires.....	23
1.1.1. Généralités	23
1.1.2. Les structures nid d'abeilles	24
1.1.3. Structure des mousses	25
1.2. Propriétés des matériaux alvéolaires.....	28
1.2.1. Densité relative	28
1.2.2. Plage de propriétés des mousses.....	29
1.2.3. Les propriétés mécaniques	30
1.2.4. Perméabilité	31
1.3. Etude du comportement de céramiques vis-à-vis des chocs thermiques.....	32
1.4. Fonctionnalités et applications des matériaux alvéolaires.....	34
1.5. Les structures alvéolaires naturelles.....	35
2. Céramisation d'architectures alvéolaires	37
2.1. Propriétés des carbures	37
2.1.1. Carbure de silicium.....	37
2.1.2. Carbure de Titane.....	38
2.2. Procédés de céramisation par voie gazeuse	40
2.2.1. Procédé CVD/CVI.....	40
2.2.2. Procédé RCVD.....	43
2.2.3. Les études déjà réalisées en RCVD.....	44
2.2.4. CVD de SiC avec le système MTS/H ₂	45
2.3. Transformation d'architectures alvéolaires naturelles dérivées du bois	48
2.3.1. Pyrolyse et carbonisation	49

2.3.2.	Préparation des carbures par céramisation.....	51
2.3.2.1.	Les différents procédés envisageables	51
2.3.2.2.	Transformation par voie gazeuse de préformes en bio-carbone.....	53
3.	Mise en forme et transformation de structures réalisées par impression 3D	56
3.1.	Principe de l'impression 3D.....	56
3.2.	Mise en forme et céramisation de structures tridimensionnelles.....	57
3.2.1.	Structures réalisées par impression 3D de fil fondu	57
3.2.2.	Structures réalisées par stéréolithographie.....	58
3.2.3.	Structures réalisées par projection de liant.....	61
4.	Application : le solaire thermodynamique	63
4.1.	Principe de fonctionnement d'une centrale à récepteur volumique	63
4.2.	Réalisations industrielles.....	65
4.3.	Les récepteurs volumiques	67
4.3.1.	Etat de l'art.....	67
4.3.2.	Principe, inconvénients et avantages des récepteurs volumiques.....	69
4.3.3.	Morphologie et propriétés des matériaux constituant les absorbeurs solaires	70
4.3.4.	Les matériaux déjà existants formant les absorbeurs	71
4.3.5.	Simulation des propriétés thermiques dans les récepteurs volumiques	75
5.	Conclusion.....	80
	References bibliographiques.....	81
	Chapitre 2	93
	Matériel et méthodes	93
1.	Mise en forme des échantillons.....	95
1.1.	Mise en forme des échantillons de balsa.....	95
1.1.1.	La découpe laser.....	95
1.1.2.	La découpe jet d'eau	96
1.2.	Mise en forme des structures tridimensionnelles	97
1.2.1.	Impression 3D par dépôt de fil fondu	97
1.2.2.	Impression 3D par projection de liant.....	98
2.	Dispositifs expérimentaux d'élaboration.....	100
2.1.	Four tubulaire : traitement thermique haute température	100
2.2.	Réacteur CVD/RCVD haute température.....	101

2.2.1.	Le réacteur et son système de pompage	101
2.2.1.1.	Description du réacteur	101
2.2.1.2.	Etude des profils thermiques du four	105
2.2.2.	Dispositif d'introduction des gaz au sein du réacteur	106
2.2.2.1.	Généralités	106
2.2.2.2.	MTS et SiCl_4	107
2.2.2.3.	Tétrachlorure de titane TiCl_4	107
2.2.2.4.	Dicloromethylsilane (DCMS)	109
2.2.2.5.	Courbes de vapeur des précurseurs	110
2.2.3.	Différentes configurations de porte-échantillons pour les traitements RCVD/CVD	110
2.2.3.1.	Porte-échantillon pour traitement CVD/RCVD sur balsa pyrolysé	111
2.2.3.2.	Porte-échantillon pour traitement CVD sur préforme 3D	112
3.	Caractérisations des matériaux	113
3.1.	Préparation des échantillons : découpe, enrobage et polissage	113
3.2.	Analyse de la morphologie des échantillons.....	114
3.2.1.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse élémentaire (EDS)....	114
3.2.2.	Microscopie Optique (MO)	114
3.2.3.	Tomographie-X.....	115
3.2.4.	Mesures de surface spécifique (méthode BET)	116
3.3.	Analyse de la structure et de la composition.....	117
3.3.1.	Diffraction des rayons-X (DRX).....	117
3.3.2.	Spectroscopie Raman.....	118
3.3.3.	Microsonde de Castaing.....	119
3.4.	Mesures de porosité	121
3.4.1.	La pycnométrie à l'hélium	121
3.4.2.	Mesure de densité à l'eau	122
3.4.3.	Porosimétrie au mercure	123
3.4.4.	Conclusion sur les mesures de porosité.....	125
3.5.	Etude du comportement thermique des structures.....	126
3.5.1.	Analyses ThermoGravimétriques (ATG) et calorimétrie différentielle (DSC) ..	126
3.5.2.	Diffusivité thermique	127

3.5.2.1.	Mesure photo-thermique microscopique – onde thermique	127
3.5.2.2.	Principe de mesure par photo-réflectance	128
3.5.2.3.	Dispositif expérimental	129
3.5.3.	Analyse ThermoMécanique (TMA)	130
3.5.4.	Tests aux chocs et gradients thermiques	131
3.6.	Etude des propriétés mécaniques.....	133
3.6.1.	Essais de compression	133
3.6.2.	Essai de résistance ligamentaire	134
3.6.3.	Tests de flexion 4-points	135
3.6.4.	Analyse vibrationnelle	137
3.7.	Etudes des propriétés optiques : mesure d'émissivité à T_{amb}	138
	Références bibliographiques.....	139
	Chapitre 3	141
	Transformation d'essence de balsa	141
1.	Rappel des intérêts et objectifs de l'utilisation du balsa	143
2.	Elaboration des échantillons issus du balsa.....	145
2.1.	Création de la macroporosité par découpe laser ou découpe jet d'eau	145
2.2.	Pyrolyse et carbonisation	147
2.3.	Transformation des échantillons de balsa pyrolysé en TiC par RCVD	150
2.3.1.	Etude des conditions optimisées	150
2.3.2.	Etude de la cinétique de la réaction de RCVD.....	153
2.4.	Renforcement des échantillons de TiC par CVI de SiC	156
2.5.	Conclusion partielle sur la transformation des échantillons de balsa	159
3.1.	Résistance à l'oxydation des échantillons de TiC et TiC-SiC.....	161
3.2.	Comportement mécanique des échantillons TiC et TiC-SiC.....	167
3.3.	Propriétés de transport des gaz	174
3.4.	Comportement thermique des échantillons TiC et TiC-SiC.....	176
3.4.1.	Dilatation thermique	176
3.4.2.	Diffusivité thermique	177
4.	Conclusion sur l'utilisation de préformes de Balsa.....	178
	Références bibliographiques.....	181
	Chapitre 4	187

Renforcement de structures SiC imprimées par projection de liant	187
1. Préambule : optimisation de la vitesse de dépôt de SiC-CVD	189
1.1. CVD de SiC avec le DCMS comme précurseur	189
1.2. CVD de SiC avec le MTS comme précurseur	192
1.2.1. Conditions basse pression	192
1.2.2. Conditions haute pression	193
2. Intérêts et objectifs de l'utilisation de structures SiC imprimées 3D	194
3. Elaboration et renforcement des structures imprimées 3D.....	195
3.1. Elaboration des échantillons par projection de liant	195
3.2. Renforcement par CVI/CVD.....	197
4. Caractérisations des échantillons	198
4.1.1. Analyse en surface des échantillons cubiques	198
4.1.2. Analyse au cœur des ligaments des structures cubiques	199
4.1.3. Etude de la densité et de la surface spécifique des structures cubiques	201
4.1.4. Etude de l'architecture 3D des structures cubiques	202
4.1.5. Renforcement et analyse structurale des baguettes	205
4.2. Propriétés thermiques	207
4.2.1. Analyses Thermo-Mécaniques	207
4.2.2. Micro-diffusivité thermique	208
4.2.3. Résistance aux chocs thermiques	211
4.3. Résistance à l'oxydation	214
4.4. Propriétés mécaniques.....	218
4.4.1. Structures non traitées thermiquement	218
4.4.2. Baguettes traitées thermiquement.....	221
4.5. Propriétés optiques : mesures d'émissivité à température ambiante	222
5. Conclusion sur l'utilisation de préformes 3D céramiques	224
Références bibliographiques.....	227
Chapitre 5	229
Céramisation de structures gyroïdes imprimées par dépôt de fil fondu	229
1. Intérêts d'utiliser des structures gyroïdes imprimées en plastique	231
2. Description générale du procédé.....	233
2.1. Impression 3D par dépôt de fil fondu (FDM) et post-traitements.....	233

2.2.	Imprégnation des structures par une résine thermodurcissable	237
2.3.	Traitements thermiques.....	239
2.3.1.	Etude préliminaire : comportement thermique des fils et des résines.....	239
2.3.2.	Réticulation de la résine thermodurcissable	242
2.3.3.	Pyrolyse de la résine thermodurcissable	243
2.4.	Renforcement par CVI/CVD de SiC.....	246
3.	Etude des systèmes « Polymère support / résine d'imprégnation »	249
3.1.	Système PLA / RS101.....	249
3.2.	Système PLA / SMP10	251
3.3.	Système PORO-LAY / RS101	253
3.4.	Système PORO-LAY / SMP10.....	256
3.5.	Choix du système le plus prometteur pour l'application.....	257
4.	Mise en forme et caractérisations d'échantillons modèles	260
4.1.	Intérêt de l'étude	260
4.2.	Etude des différents systèmes « polymère support / résine d'imprégnation »	261
4.3.	Résistance à l'oxydation des échantillons modèles	263
5.	Conclusion sur la céramisation de structures 3D plastiques	267
	Références bibliographiques.....	270
	Conclusion générale de la thèse	273
	Résumé	279

Introduction générale

Depuis de nombreuses décennies, le monde connaît une importante progression économique. Le développement industriel, l'augmentation du parc automobile et la multiplication des équipements domestiques ont provoqué une croissance importante de la demande énergétique.

Cette dernière a été majoritairement satisfaite par l'importation d'énergies fossiles, motivée par des considérations économiques. Or, beaucoup d'estimations indiquent qu'à la consommation actuelle, les réserves de pétrole, de gaz naturel et de charbon vont s'épuiser dans le siècle à venir (Figure 0.1) [BPSTAT09].

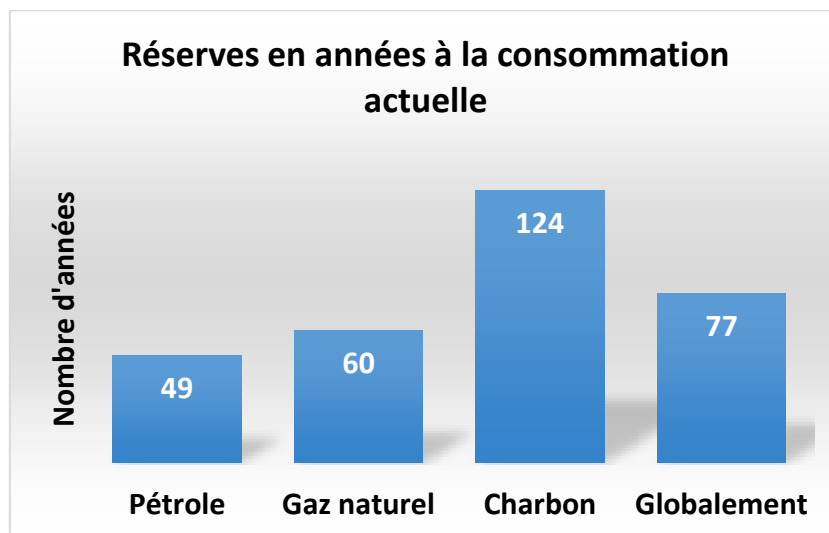


Figure 0.1 - Réserves en énergie fossile [BPSTAT09].

D'autres facteurs comme les émissions de CO₂ et l'indépendance énergétique nationale n'ont pas été pris en compte. Comme alternative aux énergies fossiles, le développement des énergies propres renouvelables est incontournable. Des ressources énergétiques illimitées et abondamment disponibles existent et doivent être exploitées. Certaines, comme l'énergie éolienne ou hydraulique connaissent déjà un développement technique et commercial important et sont économiquement compétitives. D'autres, comme l'énergie solaire et thermoélectrique, sont techniquement disponibles, mais leur compétitivité nécessite une plus grande confiance de la part des entreprises privées et des institutions publiques afin de favoriser une diminution des coûts. La figure 0.2 montre la production

mondiale d'électricité en 2011 [AIE11]. Les énergies renouvelables représentent seulement 3 %. Parmi elles, l'énergie solaire ne représente que 0,8 % et est concentrée dans les zones arides et chaudes du globe [INSA09].

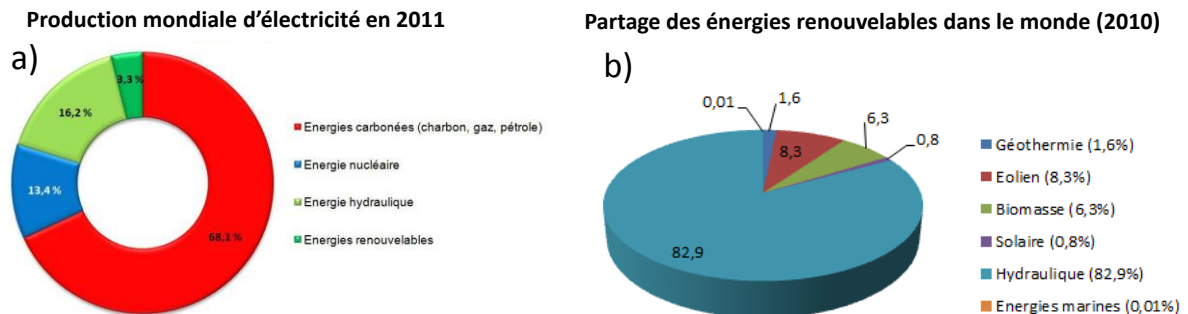


Figure 0.2 - (a) production mondiale d'électricité en 2011, (b) partage des énergies renouvelables dans le monde en 2010.

Les énergies renouvelables possèdent généralement une limitation due à leur caractère intermittent et à leur difficulté de stockage. Si la limitation due au stockage est importante pour l'énergie éolienne ou photovoltaïque, elle l'est moins pour la concentration solaire, qui utilise généralement des systèmes de stockage de chaleur. De plus, les concentrateurs solaires peuvent aussi être hybridés avec d'autres sources énergétiques (gaz naturel, biomasse, etc). Les premières centrales thermiques solaires commerciales ont été mises en exploitation en Californie de 1984 à 1991 grâce aux mesures incitatives de l'époque. Mais le contre-choc pétrolier et l'interruption progressive des aides ont marqué un coup d'arrêt à la filière. Depuis 2006, la construction de projets redémarre en Espagne et aux Etats-Unis. On distingue plusieurs types de centrales thermodynamiques : les centrales à miroir cylindro-parabolique, à miroir de Fresnel ou à tour de concentration. C'est sur ces dernières que notre étude va être orientée dans le cadre de la thèse. Les récepteurs volumiques solaires utilisés dans les tours à concentration absorbent progressivement le rayonnement solaire qui pénètre dans son épaisseur. Ils sont donc constitués de matériaux à forte porosité ouverte. Ils peuvent être sous forme de nid d'abeilles à canaux parallèles, de mousses alvéolaires isotropes ou sous forme de treillis périodiques tridimensionnels (Figure 0.3) [FEND04-2] [ORTONA12]. Le diamètre des canaux ou des pores est compris entre 0,5 et 3 mm. Tandis que les mousses présentent de meilleures propriétés de perméabilité, les architectures en canaux parallèles (Figure 0.3.a) possèdent de meilleures propriétés mécaniques. Le matériau constituant les parois ou les brins doit avoir des propriétés

réfractaires. Il doit notamment résister à l'oxydation et aux températures élevées de fonctionnement, généralement entre 900 et 1300 °C. Le matériau final doit avoir une porosité ouverte importante afin d'assurer une bonne perméabilité.

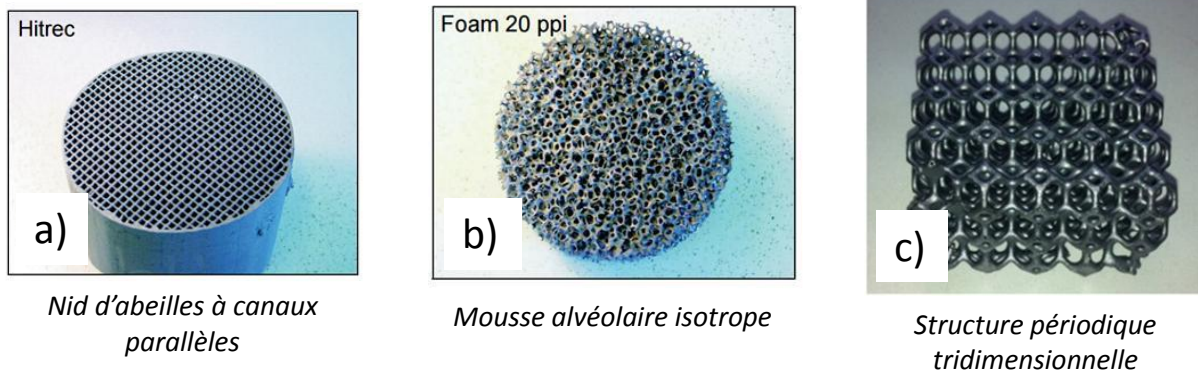


Figure 0.3 – Différents types de matériaux pour les absorbeurs solaires, (a) nid d'abeilles à canaux parallèles [FEND10], (b) mousse alvéolaire isotrope [FEND10], (c) structure périodique tridimensionnelle [ORTONA12].

Une grande surface spécifique et une forte conductivité thermique permettent d'accentuer les transferts thermiques entre les parois et le fluide caloporteur (généralement l'air ambiant). Le solide doit aussi être tolérant aux chocs thermiques (la température chute brutalement lorsqu'un nuage cache le soleil) et il doit absorber efficacement le rayonnement solaire. Le matériau de référence est le carbure de silicium (SiC). Dans le cas des mousses, il peut être obtenu à partir d'une barbotine, par réplique d'une mousse de polyuréthane suivie d'un traitement thermique à haute température (Figure 0.3.b). La stéréolithographie est aussi utilisée pour élaborer des structures précéramiques 3D, céramisées par traitement thermique et infiltration de silicium [ORTONA12] (Figure 0.3.c). Les propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation des matériaux obtenus par ces voies ne sont pas optimales pour envisager une application en tant que récepteur solaire volumique. Quelle que soit l'architecture et le procédé employé, la réalisation d'un dépôt de carbure par CVD (Chemical Vapor Deposition) à l'intérieur des pores des récepteurs solaires, c.-à-d. sur les parois ou les brins, aurait plusieurs avantages : renforcer le matériau sur le plan thermomécanique, ajuster la densité et la taille des pores et adapter les propriétés de surface des parois ou brins telles que la résistance à l'oxydation ou encore les propriétés optiques et radiatives. Grâce à la CVD, il peut ainsi être envisagé de modifier les structures décrites ci-dessus, mais aussi d'en créer de nouvelles au moyen de procédés originaux. L'objectif de la thèse est de concevoir et réaliser des architectures alvéolaires performantes pour les récepteurs solaires

volumiques des futures centrales thermodynamiques. Pour ce faire, un des points forts sera le développement de procédés de mise en forme innovants. Les architectures poreuses qui sont envisagées sont généralement tridimensionnelles (réticulées) mais il est aussi possible de considérer des structures à canaux parallèles (alvéolaires) comme celles utilisées dans les récepteurs existants (Figure 0.3.a). Les préformes sont transformées en carbone puis en carbure (SiC ou TiC) par RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition) et CVD. La mise en forme du matériau est importante mais l'évaluation des propriétés l'est tout autant. En particulier, les propriétés thermo-mécaniques et la résistance à l'oxydation des matériaux devront être caractérisées. De plus, la perméabilité et les propriétés thermo-radiatives sont deux facteurs déterminants pour envisager une application en tant qu'absorbeur solaire. Pour résumer, l'objectif principal sera de développer un matériau innovant, dont les propriétés (thermiques, mécaniques, chimiques) sont en adéquation avec une application en tant que récepteur volumique pour centrale solaire à concentration. Pour ce faire, deux voies sont envisagées :

(i) La première voie de synthèse consiste à partir du bois, plus précisément du balsa, perforé par laser. L'avantage du balsa par rapport à d'autres essences est son homogénéité ainsi que sa faible densité. En revanche le diamètre des pores et donc la perméabilité sont faibles. Outre sa porosité microscopique intrinsèque, le perçage permet de créer une porosité macroscopique facilitant l'infiltration lors des étapes de CVD ou RCVD. Après une étape de pyrolyse, la RCVD et la CVD permettent respectivement la transformation du carbone en céramique (TiC) et son renforcement par un revêtement de SiC. Les matériaux obtenus sont testés mécaniquement et vis-à-vis de la résistance à l'oxydation.

(ii) La seconde voie consiste à partir d'architectures poreuses réalisées par impression 3D. Deux principales techniques sont utilisées : le dépôt de matière fondue en vue de transformer une structure plastique (fugitive) en céramique par un procédé de réplique par PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis) et la projection de liant consistant à renforcer par voie gazeuse une structure microporeuse imprimée en céramique. L'avantage de ces techniques est de pouvoir concevoir des structures de géométrie complexe prédéfinie, avec une résolution plus ou moins élevée selon la technique utilisée. Dans chaque cas, une étape de céramisation et/ou de renforcement par CVD de SiC sera effectuée afin de caractériser les propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques de ces matériaux. Tout au long de

cette démarche, il est important de mettre les propriétés du matériau en regard de l'application en tant qu'absorbeur solaire utilisé dans des centrales solaires thermodynamiques. Après une étude bibliographique sur les matériaux poreux et les structures 3D, les moyens utilisés au cours de cette thèse seront présentés. Ensuite, les trois stratégies énumérées ci-dessus seront détaillées. Pour finir, une comparaison des trois différentes stratégies sera réalisée afin de conclure sur celle qui sera la plus prometteuse et répondra au mieux au cahier des charges.

Références bibliographiques

[AIE11] Agence Internationale de l'énergie, production mondiale d'électricité en 2011, 2011, [consultée le 08/12/17]. <https://www.museum.toulouse.fr/-/quelles-energies-pour-l-humanite-aujourd-hui-et-demain->

[AOKI95] Y. Aoki, B. McEnaney, SiC foams produced by siliciding carbon foams, British Ceramic Transactions, 1995, 94 [4], 133-136.

[BPSTAT09] BP Statistical review of world energy, réserves en année à la consommation actuelle, 2010, [consultée le 08/12/17]. <https://www.agoravox.fr/actualites/environnement/article/energies-fossiles-modele-68102>

[FEND04-2] T. Fend, B. Hoffschmidt, R. Pitz-Paal, O. Reutter, P. Rietbrock, Porous materials as open volumetric solar receivers: Experimental determination of thermophysical and heat transfer properties, Energy, 2004, 29, 823-833. [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-5442\(03\)00188-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00188-9)

[INSA09] Institut National des Sciences Appliquées, la méthanisation ; la France dans le monde, 2009, [consultée le 08/12/17]. <http://methanisation.insa-rennes.fr/pour-aller-plus-loin/france-dans-le-monde/>

[ORTONA12] A. Ortona, C. D'Angelo, S. Gianella, D. Gaia, Cellular ceramics produced by rapid prototyping and replication, Materials Letters, 2012, 80, 95-98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.>

Chapitre 1

Etude bibliographique et positionnement du sujet

Sommaire

1.	Les matériaux alvéolaires.....	23
1.1.	Etude de la structure des matériaux alvéolaires.....	23
1.1.1.	Généralités	23
1.1.2.	Les structures nid d'abeilles	24
1.1.3.	Structure des mousses	25
1.2.	Propriétés des matériaux alvéolaires.....	28
1.2.1.	Densité relative	28
1.2.2.	Plage de propriétés des mousses.....	29
1.2.3.	Les propriétés mécaniques	30
1.2.4.	Perméabilité	31
1.3.	Etude du comportement de céramiques vis-à-vis des chocs thermiques.....	32
1.4.	Fonctionnalités et applications des matériaux alvéolaires.....	34
1.5.	Les structures alvéolaires naturelles.....	35
2.	Céramisation d'architectures alvéolaires	37
2.1.	Propriétés des carbures	37
2.1.1.	Carbure de silicium.....	37
2.1.2.	Carbure de Titane.....	38
2.2.	Procédés de céramisation par voie gazeuse	40
2.2.1.	Procédé CVD/CVI.....	40
2.2.2.	Procédé RCVD.....	43
2.2.3.	Les études déjà réalisées en RCVD.....	44
2.2.4.	CVD de SiC avec le système MTS/H ₂	45
2.3.	Transformation d'architectures alvéolaires naturelles dérivées du bois	48
2.3.1.	Pyrolyse et carbonisation	49

2.3.2.	Préparation des carbures par céramisation.....	51
2.3.2.1.	Les différents procédés envisageables	51
2.3.2.2.	Transformation par voie gazeuse de préformes en bio-carbone.....	53
3.	Mise en forme et transformation de structures réalisées par impression 3D	56
3.1.	Principe de l'impression 3D.....	56
3.2.	Mise en forme et céramisation de structures tridimensionnelles.....	57
3.2.1.	Structures réalisées par impression 3D de fil fondu	57
3.2.2.	Structures réalisées par stéréolithographie.....	58
3.2.3.	Structures réalisées par projection de liant	61
4.	Application : le solaire thermodynamique	63
4.1.	Principe de fonctionnement d'une centrale à récepteur volumique	63
4.2.	Réalisations industrielles.....	65
4.3.	Les récepteurs volumiques	67
4.3.1.	Etat de l'art	67
4.3.2.	Principe, inconvénients et avantages des récepteurs volumiques.....	69
4.3.3.	Morphologie et propriétés des matériaux constituant les absorbeurs solaires	70
4.3.4.	Les matériaux déjà existants formant les absorbeurs	71
4.3.5.	Simulation des propriétés thermiques dans les récepteurs volumiques	75
5.	Conclusion.....	80
	References bibliographiques.....	81

1. Les matériaux alvéolaires

Les matériaux alvéolaires et notamment les céramiques alvéolaires ont démontré leur intérêt à la fois dans des domaines très vastes comme le génie des procédés, l'énergie, le biomédical mais aussi pour des niches technologiques (rentrée atmosphérique, absorption de chocs). L'introduction de matériaux poreux dans des structures céramiques devrait permettre d'associer des caractéristiques qui sont souvent incompatibles (par exemple une forte perméabilité associée à une forte rigidité). Les matériaux alvéolaires possèdent donc de nombreuses propriétés qui font d'eux des matériaux de choix pour certaines applications. La maîtrise de l'architecture, de la composition et de la densité relative des matériaux alvéolaires permet d'ajuster leurs propriétés pour atteindre le meilleur compromis en vue de l'application désirée. Ces matériaux peuvent être synthétiques mais il en existe aussi de nombreux à l'état naturel. Par exemple, les éponges, le corail ou encore le bois ont une structure de type alvéolaire. De plus, beaucoup d'aliments présentent une telle structure. On peut par exemple citer le pain, le chocolat ou encore la meringue. Dans cette partie, une description détaillée de la structure et des propriétés des matériaux alvéolaires sera faite. De plus, certaines applications de ces matériaux seront décrites.

1.1. Etude de la structure des matériaux alvéolaires

1.1.1. Généralités

Une structure solide alvéolaire (ou cellulaire) est constituée d'un réseau interconnecté de ligaments et de faces ou fenêtres reliés entre eux respectivement par des nœuds communs ou des arêtes communes [GIBSON01]. On peut distinguer deux structures majoritaires. La plus simple est caractérisée par un arrangement bidimensionnel de polygones, par exemple des hexagones comme générateur commun dans le plan. Dans le cas d'arrangements d'hexagones, cette structure extrudée est appelée « structure en nid d'abeilles ». La structure peut aussi s'arranger de façon tridimensionnelle pour remplir de manière périodique ou aléatoire l'espace. Dans ce dernier cas, la structure formée est appelée « mousse ». On distingue deux types de mousses : les mousses à pores ouverts et les mousses à pores fermés selon que les faces ou fenêtres des alvéoles soient ouvertes ou fermées (Figure 1.1).

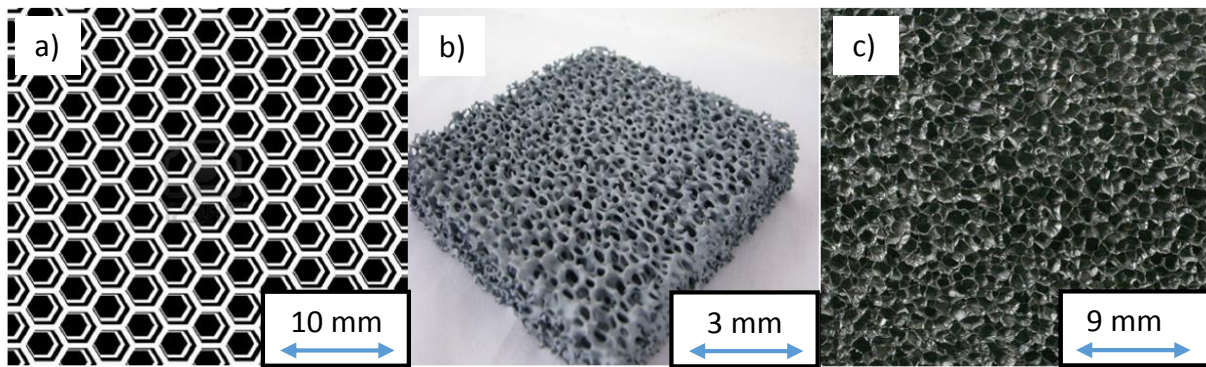


Figure 1.1 - Exemple de structure poreuse, (a) structure en nid d'abeilles, (b) mousse à pores ouverts, (c) mousse à pores fermés.

1.1.2. Les structures nid d'abeilles

Les structures nid d'abeilles sont caractérisées par une organisation périodique quasi-parfaite (Figure 1.2) [GIBSON01]. Outre les véritables nids d'hyménoptères, une des premières structures en nid d'abeilles étudiées par Hooke au XVII^{ème} siècle était celle du liège.



Figure 1.2 - Photographie d'un nid d'abeilles mettant en évidence sa structure particulière.

Il est possible de réaliser des structures périodiques avec des cellules hexagonales, mais aussi avec des cellules en forme de carrés ou triangles. Selon la connectivité des cellules, c'est-à-dire le nombre de cellules communes à un nœud (3 pour les hexagones, 4 pour les carrés et 6 pour les triangles), les propriétés de la structure seront différentes (Figure 1.3).

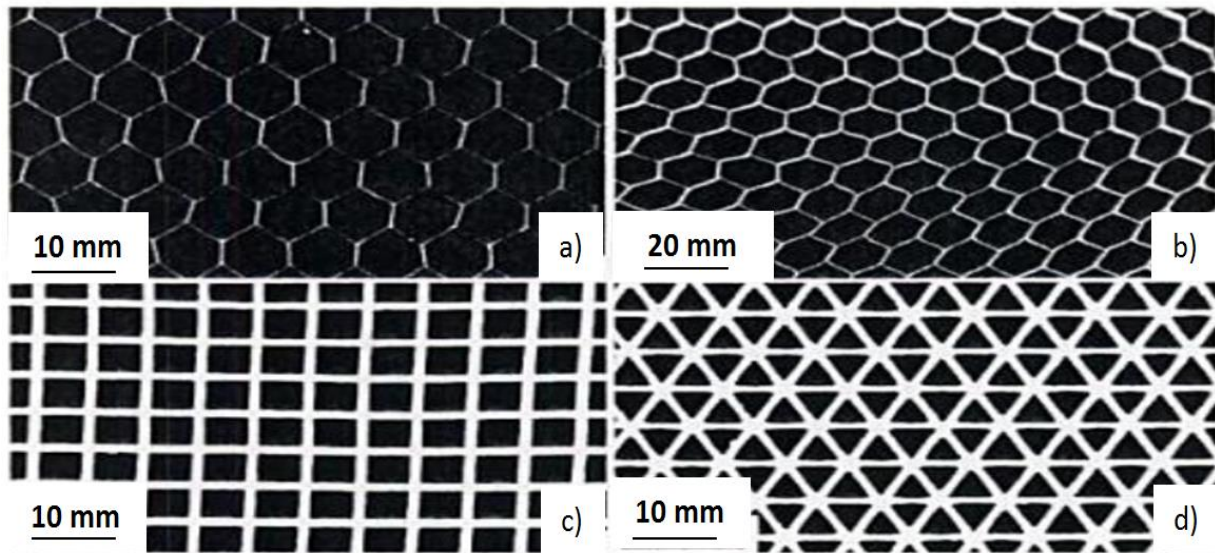


Figure 1.3 - Structures en nid d'abeilles constituées de différentes cellules, (a) et (b) cellules hexagonales (c) cellules carrées (d) cellules triangulaires [GIBSON01].

Les structures en nid d'abeilles sont généralement décrites par une distribution étroite de diamètre de pores.

1.1.3. Structure des mousses

Les mousses peuvent être décrites à différentes échelles. A l'échelle microscopique, on observe le comportement du matériau constitutif de la matrice solide. On n'étudie généralement pas le comportement du solide à cette échelle : ce dernier est souvent assimilé aux propriétés du matériau dense macroscopique, si tant est qu'il soit possible d'en disposer. Ce matériau de base conditionne néanmoins en grande partie la plupart des propriétés physiques de la mousse (mécaniques, thermiques...). Les propriétés de surface peuvent aussi être observées à l'échelle microscopique (quantification des différents groupements chimiques, microporosité et rugosité de surface). L'échelle mésoscopique, elle, correspond à l'arrangement périodique des cellules. Si l'on veut avoir une description précise de cet arrangement, différentes modélisations peuvent être envisagées (Figure 1.4). Thomson a proposé une organisation périodique composée d'un empilement compact de cellules de type tétrakaidécaèdre (ou octaèdre tronqué), polyèdre à 14 faces (Figure 1.4.a) [THOMSON1887]. Pendant environ un siècle, cette distribution a été considérée comme la plus proche de la structure réelle des mousses car elle minimise la surface totale de contact par unité de volume. Plus récemment, Weaire et Phelan [WEAIRE94] ont découvert une structure qui est plus compacte mais beaucoup plus complexe (Figure 1.4.b). Elle est

constituée de deux types de cellules de même volume : un dodécaèdre à faces pentagonales et un tétrakaidécaèdre avec deux faces hexagonales et douze faces pentagonales.

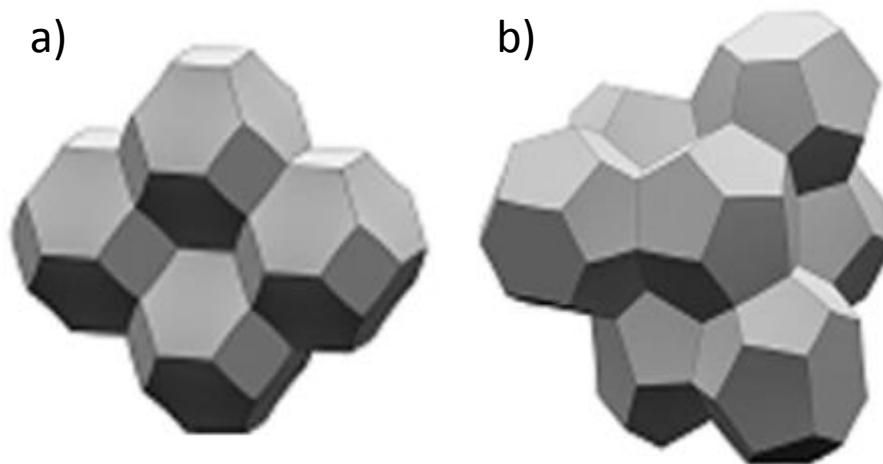


Figure 1.4 - Empilement de cellules (a) de Thomson [THOMSON1887], (b) de Weaire et Phelan [WEAIRE94].

Ces représentations ne sont cependant que théoriques et ne se rapprochent que partiellement des mousses de structure aléatoire. En effet, si les mousses produites par bullage peuvent avoir une taille de pore relativement uniforme, elles sont généralement formées d'un réseau tridimensionnel aléatoire. Elles peuvent être à pores ouverts ou à fermés. Si les pores forment un réseau interconnecté, on parle de mousses à pores ouverts ; à l'inverse, si les pores sont scellés par une paroi étanche, on parle d'une mousse à pores fermés (Figure 1.5). Dans le cas d'une porosité ouverte, on peut alors évaluer la perméabilité de la mousse.

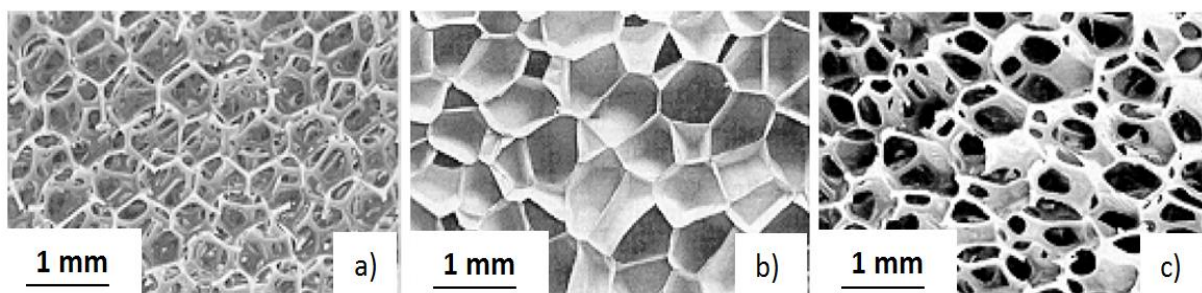


Figure 1.5 - Trois types de matériaux cellulaires tridimensionnels, (a) polyuréthane à porosité ouverte, (b) polyéthylène à porosité fermée, (c) polyéther à porosité partiellement ouverte [GIBSON01].

Les mousses sont caractérisées par une certaine distribution de tailles de pores. Dans le cas extrême, les plus grandes cellules peuvent être jusqu'à cent fois plus grandes que les plus petites (Figure 1.6) [GIBSON01].

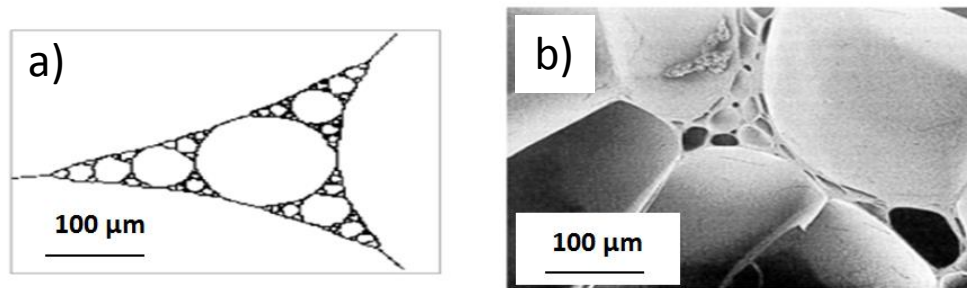


Figure 1.6 - (a) schéma d'une mousse avec une large distribution de la taille des pores (structure fractale), (b) micrographie d'une mousse en polymère qui ressemble au schéma de gauche [GIBSON01].

La composition et la texture du matériau constitutif, la géométrie des pores et leur dispersion, le taux d'anisotropie, la porosité totale et l'arrangement mutuel des cellules sont les principaux paramètres à prendre en compte pour analyser une mousse. Ces éléments sont cruciaux pour tester les propriétés physiques du matériau, par exemple ses propriétés mécaniques et thermiques. Si l'arrangement des cellules entre elles ne se fait pas dans une direction privilégiée, les propriétés attendues sont isotropes. Si les pores sont allongés ou aplatis dans une direction commune, une anisotropie est induite au niveau macroscopique. Ceci peut être observé en utilisant la microscopie optique ou électronique à balayage (MEB). Depuis plus d'un siècle, la géométrie des mousses a fait l'objet de plusieurs études [THOMSON1887] [PLATEAU1873]. Afin de définir la taille des pores, on utilise généralement l'unité de PPI (pore per inch), le nombre de cellules comptées sur la longueur d'un pouce. La figure 1.7 montre des mousses métalliques ayant différentes tailles de pores.

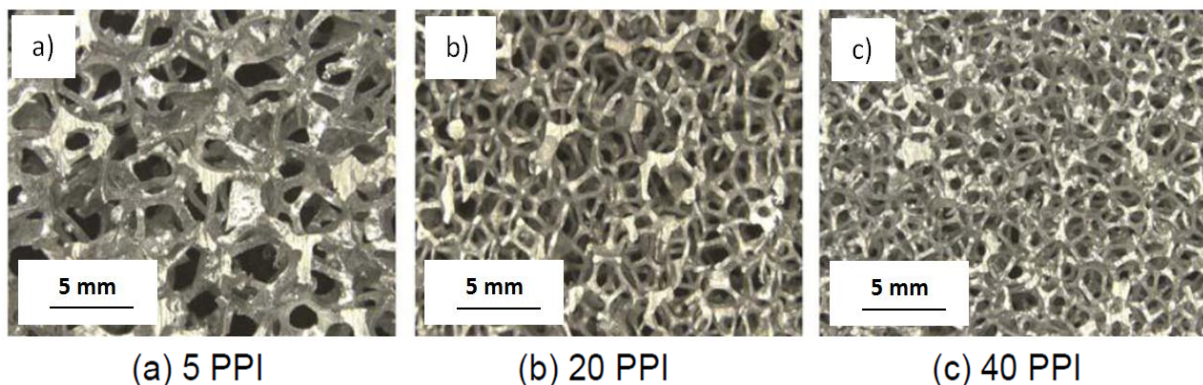


Figure 1.7 - Mousses métalliques de tailles de pores différentes, (a) 5ppi, (b) 20 ppi, (c) 40ppi.

Il est possible d'optimiser et de modifier la microstructure du matériau (en faisant varier le procédé d'élaboration), notamment la géométrie des pores, en vue d'obtenir les propriétés nécessaires à une application donnée [STUDART06] [HAMMEL14]. Par exemple, la conductivité thermique peut être ajustée par modification de la porosité et de la

microstructure [LI12]. De plus, augmenter la porosité peut avoir des conséquences sur la perméabilité du matériau. Des matériaux possédant plusieurs niveaux de porosités hiérarchisées peuvent être conçus afin d'accroître leurs fonctionnalités [COLOMBO10]. Ce type de matériaux a beaucoup été utilisé en tant que catalyseur ou absorbeur. Dans le but de minimiser les fissures au sein du matériau (accentuées par la présence de bords pointus), il est nécessaire d'avoir une structure de pores sphériques ou arrondis [IGHODARO12].

1.2. Propriétés des matériaux alvéolaires

1.2.1. Densité relative

L'une des caractéristiques les plus importantes pour ces structures est la densité relative ρ_r , qui représente la fraction volumique de matière (Eq. 1.1.).

$$\rho_r = \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (1.1)$$

Dans cette relation, ρ^* est la densité apparente du matériau et ρ_s est la densité du solide formant la structure. Il est possible de relier la densité relative aux dimensions des arrêtes et des faces de la cellule. Une manière simple consiste à considérer :

- $\rho_r = c_1 \delta^2$ pour une mousse à porosité ouverte.
- $\rho_r = c_2 \delta$ pour une mousse à porosité fermée.

Où c_i est un paramètre qui dépend de la forme des cellules et $\delta = e/l$ le rapport de l'épaisseur d'une arrête ou d'une paroi de cellule sur sa longueur [GIBSON01]. La fraction de l'espace occupé par des pores au sein d'une structure alvéolaire est appelée sa porosité relative ϕ . Elle est définie par l' Eq. 1.2.

$$\phi = 1 - \rho^*/\rho_s = 1 - \rho_r \quad (1.2)$$

En général, pour les matériaux alvéolaires, $\rho_r < 0,3$. Certains ont une densité relative très faible : elle peut être de 0,003 et elle peut atteindre 0,001 (densité spéciale ultra basse comme par exemple les aérogels). Les mousses utilisées pour l'isolation, l'emballage et l'amortissement ont une densité relative entre 0,05 et 0,2. A partir d'environ 0,3, on a une transition entre une structure cellulaire et un solide contenant des pores isolés.

1.2.2. Plage de propriétés des mousses

Parmi les principales propriétés physiques des matériaux alvéolaires, on distingue leur module de Young, leur résistance à la compression et leur conductivité thermique. Enfin, leur géométrie particulière confère à ces matériaux une grande surface spécifique et une grande perméabilité. Par exemple, des matériaux à faibles densités permettent de fabriquer des structures légères à composante rigide. En outre, une faible conductivité thermique permet une isolation thermique fiable et économique. La [figure 1.8](#) représente la plage de propriétés des principales mousses ainsi que des solides qui la composent.

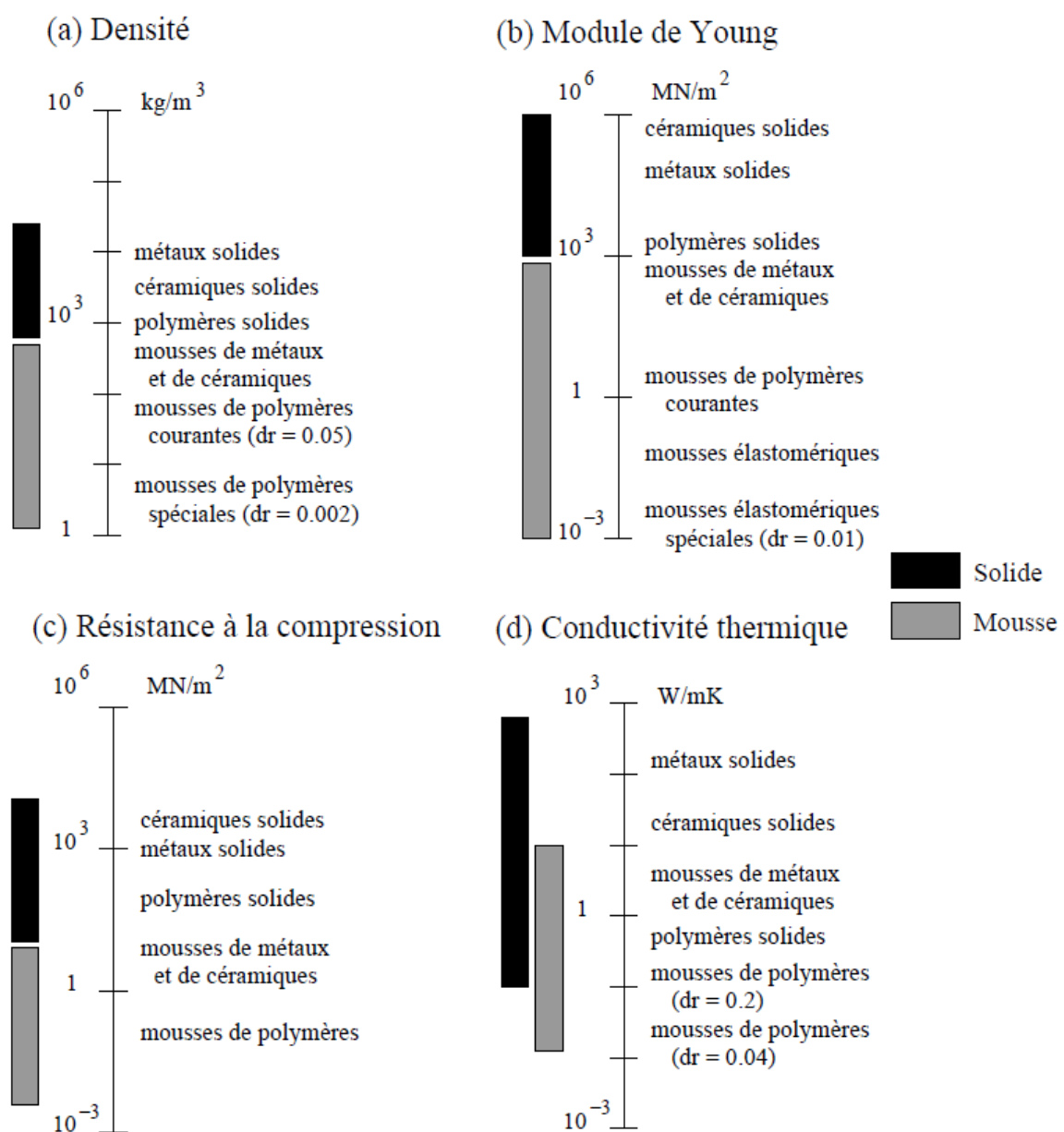


Figure 1.8 - Plages de propriétés des mousses et des solides qui la composent, (a) densité, (b) module de Young, (c) résistance à la compression, (d) conductivité thermique [GIBSON01].

1.2.3. Les propriétés mécaniques

Les matériaux alvéolaires fragiles possèdent des propriétés mécaniques très intéressantes (grande capacité d'absorption d'énergie) qui résultent de leur structure cellulaire et des propriétés du matériau constituant les ligaments. Afin de caractériser le comportement mécanique des mousses de faible densité relative, l'essai de compression est à la fois simple et pertinent. Le comportement en compression dépend naturellement du volume sollicité (en particulier par rapport à la taille moyenne des cellules) mais aussi des conditions de contact des faces comprimées (plateaux parallèles ou indenteur, rugosité, collage ou non des faces aux plateaux) et des faces libres (confinement ou non des débris), dans le cas des matériaux fragiles. Les matériaux alvéolaires se déforment facilement pour un faible niveau d'effort. Leur réponse contrainte-déformation en compression uni-axiale est caractérisée par quatre régimes (Figure 1.9) [DELETTREZ08]. Le premier est une courte phase de déformation élastique linéaire. Vient ensuite une première rupture plus ou moins brutale (chute de contrainte plus ou moins importante), liée à la rupture simultanée de plusieurs cellules. Le troisième régime correspond à un plateau de contrainte plus ou moins étendu. On a alors une succession de déformations élastiques et de ruptures fragiles, la contrainte oscillant autour d'une valeur moyenne. Ensuite, le dernier régime se caractérise par une augmentation de rigidité ou densification du matériau. La contrainte augmente alors de façon brutale, la porosité étant entièrement comblée par les débris.

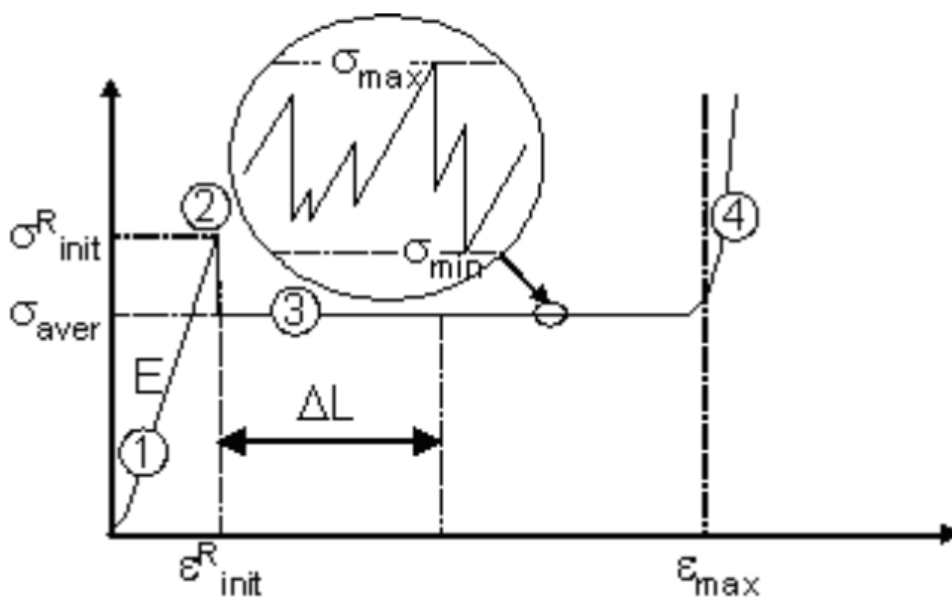


Figure 1.9 - Courbe d'écrasement d'un matériau alvéolaire fragile [DELETTREZ08].

1.2.4. Perméabilité

La perméabilité du matériau est un élément important pour son application. Pour les récepteurs volumiques solaires par exemple, la perméabilité doit être suffisante pour laisser circuler l'air dans la porosité ouverte entre les parois solides. La perméabilité des matériaux alvéolaires est directement liée aux caractéristiques structurales telles que la porosité relative ϕ , la géométrie ou la taille des pores. Lors de l'infiltration des milieux poreux par les gaz, ces derniers sont transportés selon deux modes de transfert possibles : convectif et diffusif. La perméabilité du milieu poreux caractérise son aptitude à laisser passer le fluide et correspond au coefficient de transport associé au transfert convectif. Pour analyser ce comportement, on injecte un gaz neutre à travers la mousse en contrôlant son débit et on relève la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon. Dans le cas des mousses poreuses, la perméabilité est traduite par l'équation de Forcheimer (Eq. 1.3.) [INNOCENTINI99] [MOREIRA04] :

$$\frac{P_i - P_0}{2P_0L} = \frac{\mu}{k_1} V_s + \frac{\rho}{k_2} V_s^2 \quad (1.3)$$

Avec P_i et P_0 les pressions à l'entrée et à la sortie de la mousse, V_s la vitesse du gaz qui traverse la mousse, L l'épaisseur de l'échantillon, μ et ρ la viscosité et la densité du gaz (souvent argon ou azote). Le paramètre k_1 représente la perméabilité de Darcy et k_2 la perméabilité « non-Darcy ». Les deux valeurs de k_1 et k_2 ne sont fonction que des caractéristiques géométriques de l'échantillon et sont donc considérées comme constantes lors d'une mesure de perméabilité (même si les conditions d'écoulement changent). Le premier terme de l'équation ($\mu V_s/k_1$) représente les pertes d'énergies dues à la viscosité du fluide à faible vitesse et le terme ($\rho V_s^2/k_2$) représente les pertes d'énergie cinétique, représentatives des grandes vitesses. Il est aussi possible de déterminer par des calculs analytiques la perméabilité d'échantillons de géométries simples. Dans le cas où l'échantillon peut être assimilé à un simple réseau de pores parallèles, seul le diamètre des canaux détermine la perméabilité K (Eq. 1.4.) [WINNE98]. Avec ε la porosité créée par les canaux, η la tortuosité (supposée égale à 1) et R_h le rayon hydraulique.

$$K = \frac{\varepsilon (R_h)^2}{8\eta} \quad (1.4)$$

1.3. Etude du comportement de céramiques vis-à-vis des chocs thermiques

Une forte résistance aux chocs thermiques a souvent été citée comme caractéristique importante, qui a rendu possible le développement et l'utilisation de composites C/C comme freins ou boucliers thermiques. Les matériaux monolithiques fragiles tels que les céramiques ont généralement une résistance aux chocs thermiques très faible. Les données bibliographiques sur le comportement de ce type de matériaux sont très limitées. Il est cependant possible de citer deux facteurs de qualité relatifs au choc thermique, qui peuvent être appliqués à tous les matériaux fragiles (Eq. 1.5. et Eq. 1.6.).

$$K_1 = \frac{\sigma}{\alpha E} \quad (1.5)$$

$$K_2 = \frac{\lambda \sigma}{\alpha E} \quad (1.6)$$

λ , σ , α et E , sont respectivement la conductivité thermique, la résistance à la rupture, le coefficient de dilatation thermique et le module de Young du matériau considéré. Plus la valeur de K_1 et K_2 est élevée, plus la résistance au choc thermique des matériaux est jugée importante [HATTA14]. K_1 représente la variation de température maximale que peut subir un matériau dont on empêche la déformation, sans l'apparition de fracture. K_2 intègre en plus la conductivité thermique du solide, dont la valeur élevée pour une géométrie donnée, minimise le gradient de température. Han *et al.* ont étudié l'évolution du comportement mécanique sous l'effet de chocs thermiques, de céramiques poreuses en SiC, renforcées par des trichites de SiC [HAN15]. Ils ont analysé la résistance à la flexion après plusieurs cycles de chauffage-refroidissement pour des matériaux renforcés (présence de trichites de SiC) ou non renforcés. Les cycles de températures sont compris entre 30 °C et 800 °C. La montée en température se fait à 5 °C/min tandis que le refroidissement se fait brutalement à l'air. L'évolution de la résistance maximale à la flexion en fonction du nombre de cycles de température est représentée sur la figure 1.10. Le matériau renforcé conserve une très bonne résistance à la flexion après 18 cycles thermiques. A l'inverse, les matériaux non renforcés présentent une mauvaise résistance aux chocs thermiques avec une chute brutale de la résistance à la flexion dès les premiers cycles. Wu *et al.* ont étudié le comportement de nouvelles céramiques Si₃N₄-SiC, utilisées en tant que récepteur volumique [WU14]. Ils ont

notamment analysé le comportement de ces matériaux sous chocs thermiques en évaluant l'évolution de la résistance à la flexion pour 30 cycles thermiques entre 1100 °C et 20 °C.

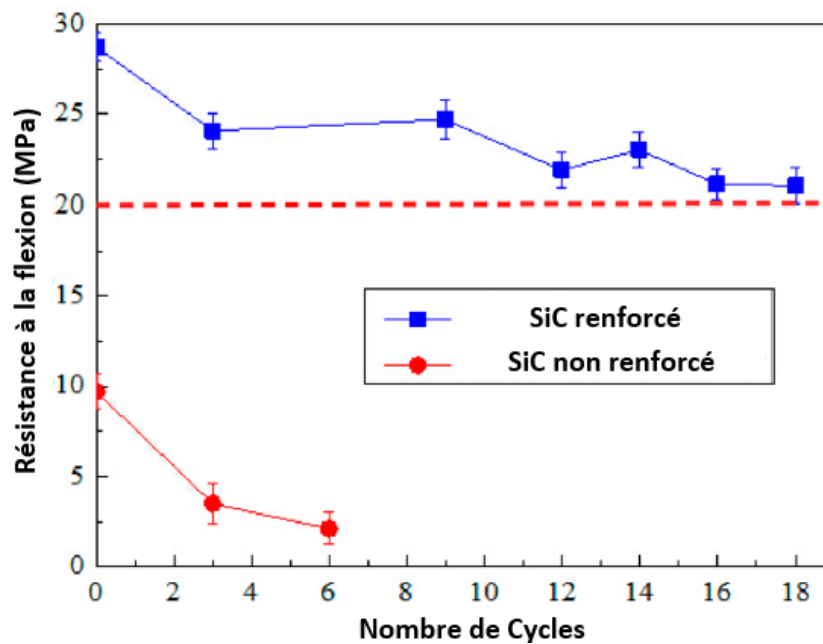


Figure 1.10 - Evolution de la résistance à la flexion en fonction du nombre de cycles thermiques [HAN15].

Lors de la synthèse, les matériaux frittés à 1360 °C montrent une résistance importante aux chocs thermiques. En effet, au bout de 30 cycles, la résistance à la flexion est diminuée de seulement 4,72 % par rapport au matériau n'ayant pas subi de chocs thermiques. De plus, aucune fissure n'est visible par MEB. Dans le domaine des composites à matrice céramique pourtant déjà non fragiles, Yang *et al.* ont montré qu'il était encore possible d'obtenir des améliorations. Ils ont ainsi étudié le comportement de composites C/SiC constitués d'une matrice de SiC obtenue par infiltration et pyrolyse d'un polymère (PIP) renforcée par des fibres de carbone et revêtue ou non d'un dépôt SiC-CVD [YANG14]. La tenue aux chocs thermiques a été analysée pour 5 cycles thermiques entre 1500 °C (à l'air) et 100 °C (dans de l'eau bouillante). La résistance en flexion résiduelle est meilleure pour les composites avec revêtement de SiC-CVD. Un phénomène d'oxydation plus prononcé est observé dans les composites sans protection de SiC-CVD et les liaisons mécaniques entre fibres et matrice ont été affaiblies. Sans la couche protectrice, la fissuration matricielle a permis à l'oxygène d'accéder aux fibres et de les consommer. Mais grâce à ses propriétés thermomécaniques supérieures à celles d'un SiC-PIP, le revêtement de SiC-CVD améliore la résistance au choc thermique de ces composites.

1.4. Fonctionnalités et applications des matériaux alvéolaires

Le développement de mousses solides (polymère, métallique ou céramique) a permis d'étendre considérablement les gammes de propriétés accessibles par les matériaux. Selon leur composition et leur structure, les matériaux alvéolaires type mousses peuvent avoir de nombreuses applications telles que **[BIRON03]** :

- L'amortissement des chocs et des vibrations.
- L'isolation thermique, phonique ou électromagnétique.
- L'étanchéité et la flottabilité.
- Le remplissage d'espace avec de faibles masses.
- Les âmes de composites.
- L'allègement de matériaux structuraux.
- L'adsorption.
- La résistance aux hautes/basses températures et au feu.
- La résistance aux attaques chimiques et biologiques.

Deux catégories peuvent être distinguées, celle exploitant les caractéristiques structurales (absorption énergétique et acoustique, faible densité, faible conduction thermique) des mousses et l'autre concernant les propriétés fonctionnelles. Une des applications les plus en vogue est leur utilisation comme électrode poreuse de batterie ou de piles à combustibles. En effet, la porosité ouverte importante (> 90 %) favorise l'accès des gaz aux électrodes par rapport aux structures classiques à canaux (60 à 70 % de porosité). Dans le milieu industriel, une application significative des mousses polymères est la filtration. Elle est possible de par les faibles pertes de charge et la taille de pore uniforme de certaines mousses.

En ce qui concerne les mousses céramiques, dans l'industrie automobile, elles sont utilisées pour l'absorption d'énergie lors de crash et la diminution de l'intensité sonore. Les mousses céramiques (SiC) permettent aussi l'absorption d'un rayonnement solaire pour des applications en tant que récepteur solaire volumique pour centrales à concentration. Dans la nature, plusieurs éléments adoptent une structure type mousse. L'utilisation de structures naturelles à base de bois en tant que matériaux alvéolaires céramiques dits biomorphiques, pourrait être une stratégie afin de répondre au besoin industriel actuel. En effet, s'inspirer de structures naturelles est une approche très attractive dans le but de créer de nouvelles

classes de matériaux. Avant d'envisager de les transformer, il est nécessaire d'étudier leur structure à l'état naturel.

1.5. Les structures alvéolaires naturelles

Dans la nature, le liège et le balsa possèdent une structure très aérée qui s'apparente au nid d'abeilles. En revanche, les éponges ou les os spongieux forment une structure de type mousse à cellules ouvertes. Le bois, comme le corail par exemple (et la plupart des matériaux poreux naturels), a une structure possédant une forte anisotropie lui conférant des propriétés différentes selon son orientation. Dans les structures naturelles, la taille des cavités n'excède généralement pas quelques dizaines de microns et est rarement régulière. Le bois est un matériau composite principalement constitué de trois bio-polymères ; la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Figure 1.11).

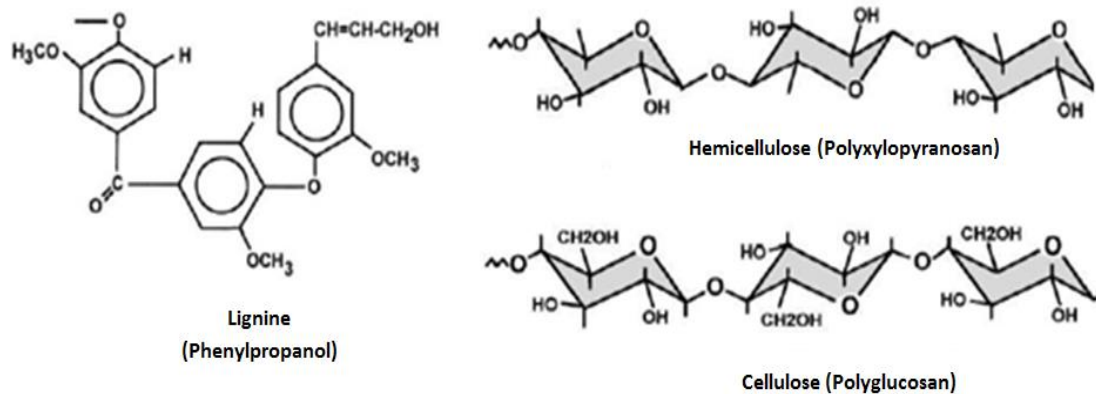


Figure 1.11 - Structure moléculaire des bio-polymères majeurs du bois.

Le renfort de ce composite est assimilé aux microfibrilles de la cellulose liées entre elles par l'hémicellulose, tandis que la lignine joue le rôle de matrice. La cellulose est un polysaccharide linéaire qui assure le maintien des parois de par sa rigidité. Pour cette raison, mais aussi grâce à sa facilité à former des liaisons hydrogènes, ce bio-polymère peut faire preuve d'un haut niveau de cristallinité. Par rapport à la cellulose, l'hémicellulose ne contient pas que des glucoses anhydres. Malgré la forte ressemblance entre ces deux polymères, la morphologie de l'hémicellulose peut être très variée (les monomères constitutifs de l'hémicellulose peuvent être du xylose, mannose, galactose...). Enfin, la lignine est un polymère amorphe, non-périodique et hautement aromatique. Le bois possède une composition atomique moyenne de 50 % (en masse) en carbone, 43 % en oxygène, 6 % en hydrogène, 0,2 % en azote et 0,3 % en cendres [GREILO1] [SCHEFFER05]. Sa

densité peut être très basse ($0,05 \text{ g/cm}^3$ pour le balsa) ou assez importante ($1,03 \text{ g/cm}^3$ pour l'ébène). Sa microstructure est anisotrope et peut être décrite dans un repère cylindrique. En ce qui concerne le balsa, dans la direction axiale, on observe des fibres qui s'étendent parallèlement les unes aux autres sur une longueur de plusieurs centaines de microns à quelques millimètres, provoquant la formation d'une structure poreuse semblable à celle d'un nid d'abeilles. L'épaisseur des cellules est inférieure à la dizaine de microns. On note cependant une structure microscopique inhomogène caractérisée par les éléments de vaisseaux, c'est-à-dire les plus grandes cellules observables, et les rayons ligneux, c'est-à-dire les cellules orientées de façon transverse (Figure 1.12). Les diamètres des vaisseaux peuvent aller jusqu'à 700 microns tandis que ceux des fibres atteignent quelques dizaines de microns.

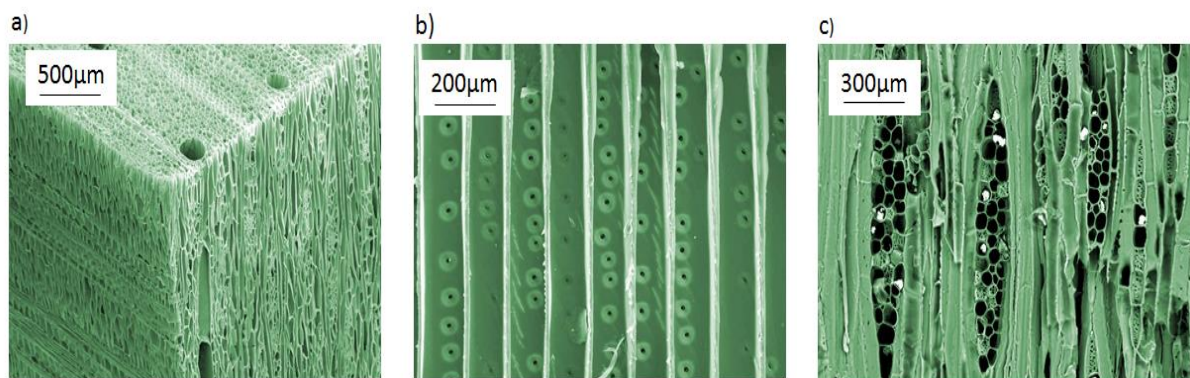


Figure 1.12 - Images MEB de la structure du balsa, (a) bloc de balsa, (b) vue longitudinale le long de trachéides, (c) vue tangentielle.

Les rayons ligneux possèdent des dimensions semblables à celles des fibres. Ces dernières sont orientées selon une direction préférentielle. La structure alvéolaire de certains types de bois est un élément attractif pour le design de nouvelles céramiques micro-cellulaires avec une architecture de pores ordonnés à différentes échelles. A partir du bois, deux étapes de transformation sont nécessaires. Une étape de pyrolyse pour transformer la structure ligno-cellulosique en bio-carbone (charbon de bois) suivie d'une étape de céramisation.

Pour la thèse, les procédés de dépôt en voie gazeuse type CVD / CVI / RCVD ont été utilisés. Ils permettent d'obtenir dans des conditions opératoires particulières des céramiques type carbure de titane (TiC) ou carbure de silicium (SiC), dont les propriétés sont compatibles avec une application en tant que récepteur solaire volumique. Dans la suite de ce chapitre, les différents procédés ainsi que les carbures résultants, vont être décrits.

2. Céramisation d'architectures alvéolaires

2.1. Propriétés des carbures

2.1.1. Carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC) possède des propriétés physiques et chimiques (forte conductivité thermique et électrique, forte résistance à l'oxydation et aux rayonnements, forte résistance thermique et mécanique, bonne inertie chimique ...) qui lui offrent un vaste potentiel d'applications. Il est utilisé par exemple comme matériau structural haute température, matériau réfractaire, résistance chauffante ou composant électronique (notamment comme Diode Electro - Luminescente). Les fibres de SiC sont utilisées pour renforcer les matrices de matériaux composites à hautes performances mécaniques [SHA06]. Les propriétés de SiC dépendent du mode d'élaboration. Dans le milieu industriel, SiC est l'une des céramiques techniques les plus employées. Il existe deux structures cristallines allotropiques pour SiC : la variété SiC_{α} , la plus commune, regroupe plusieurs polytypes hexagonaux et rhomboédriques, alors que la variété SiC_{β} est cubique de structure semblable à celle de la blende [FANTOZZI13] (Figure 1.13.a).

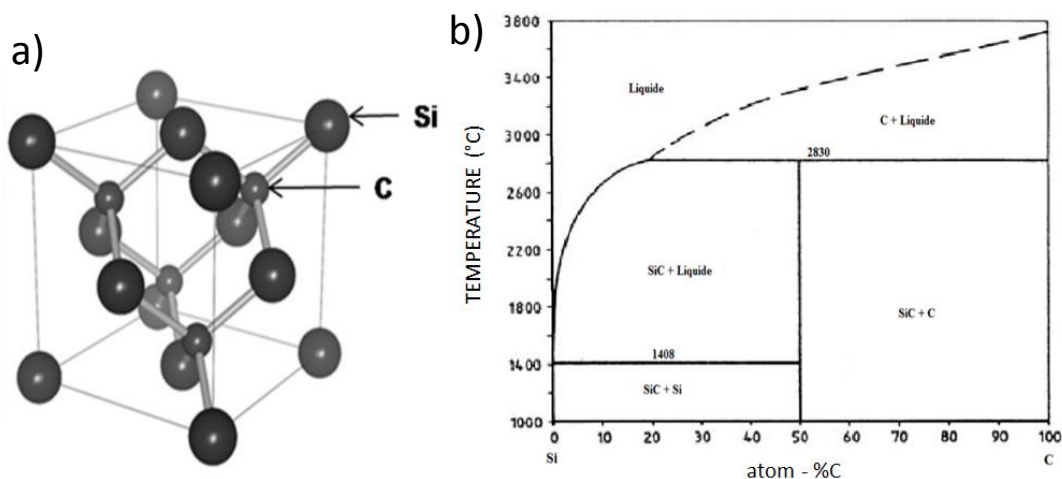


Figure 1.13 - (a) maille cristalline de SiC_{β} et (b) diagramme de phase du système silicium-carbone [FANTOZZI13].

De très nombreux polytypes (différents arrangements d'empilements parallèles ou antiparallèles de plans de tétraèdres SiC_4 ou Si_4C) ont été observés par diffraction des rayons-X. A basse température, la phase β est favorisée. A haute température (typiquement

à partir de 2200 °C) [DRESSLER97], les phases α (2H, 4H, 6H, 15R...) sont favorisées. Au cours de cette thèse, les températures maximales atteintes par les procédés d'élaboration par voie gazeuse sont au maximum de 1500 °C. La phase β devrait donc être majoritaire (même si la poudre commerciale utilisée pour l'impression 3D est de type α). Le diagramme de phase du système Si-C montre un seul composé défini : le carbure de silicium ; aucune solution solide n'existe avec les deux constituants Si et C (Figure 1.13.b). La première propriété de SiC exploitée est sa dureté, que seuls le diamant, le carbure de bore et le nitrure de bore cubique sont capables de dépasser. Sur l'échelle de Mohs, sa dureté est très proche de 10, soit une valeur se situant entre le rubis et le diamant [KOUÉ02]. Le module de Young de SiC β est particulièrement élevé, à savoir 400 GPa. Ce matériau possède une bonne résistance chimique ; il est en effet inerte aux solutions aqueuses acides et basiques à température ambiante. Voici dans le tableau 1.1 les principales propriétés du carbure de silicium.

Tableau 1.1 - Principales propriétés du carbure de silicium [FANTOZZI13].

Température de décomposition (°C)	Masse volumique (10 ³ .kg.m ⁻³)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Résistivité électrique (μΩ.cm)	Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ .K ⁻¹) 20-100 °C
2700	3,2	100	1000	4,3

Résistance à la flexion (MPa)	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)	Ténacité (MPa.m ^{1/2})	Résistance aux chocs thermiques (K)
500	20-30	400	4,5	380

La conductivité thermique de SiC diminue avec la température [CABRERO09]. Celle de SiC β est souvent supérieure à celle de SiC α (souvent élaboré par frittage). La conductivité thermique est généralement très sensible à la microstructure, aux impuretés et donc au procédé d'élaboration.

2.1.2. Carbure de Titane

Le carbure de titane (TiC), de par sa grande dureté, sa bonne résistance à l'usure et son faible coefficient de friction, est un candidat incontournable pour la mise en forme d'outils

de coupe, d'abrasifs et de matériaux réfractaires. Ses propriétés à haute température et sa faible densité en font aussi un matériau intéressant pour les revêtements des parois des réacteurs nucléaires. TiC cristallise dans le système cubique à faces centrées (CFC) caractéristique d'une structure type NaCl. Son groupe d'espace est le $Fm\bar{3}m(225)$ et le paramètre de maille maximal a_{TiC} est de 0,4328 nm. Les atomes de titane se situent sur les sommets et aux centres des faces du cube tandis que les atomes de carbone se positionnent sur les sites octaédriques de la maille (Figure 1.14.a). Le diagramme d'équilibre de phases du système Ti-C a été publié pour la première fois par Cadoff et Nielsen en 1956 [CADOFF56] (Figure 1.14.b). TiC a ensuite fait l'objet de nombreuses études notamment par van Loo *et al.* en 1989 [VAN-LOO89]. TiC n'est pas un composé défini mais possède un domaine d'existence situé entre 33 et 48 % atomique de carbone (soit un domaine de composition molaire de TiC_x avec $0,52 < x < 0,98$).

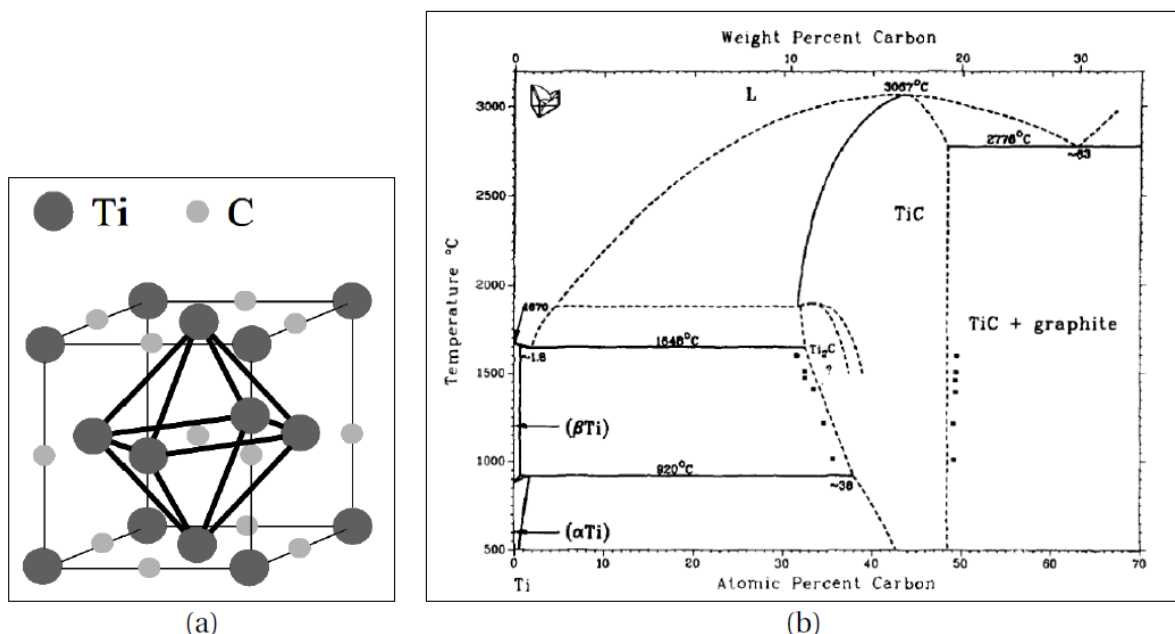


Figure 1.14 - (a) structure cristalline (cfc) type NaCl de la maille de TiC, (b) diagramme de phase binaire titane/carbone [CADOFF56].

De par ce domaine d'existence, de nombreux défauts cristallins peuvent être présents dans la structure de TiC. Ces défauts tels que des lacunes de carbone peuvent engendrer l'introduction d'oxygène pouvant contaminer TiC. Les défauts jouent un rôle important sur les propriétés intrinsèques de TiC, ainsi celles référencées dans la littérature sont parfois différentes selon les sources. Le tableau 1.2 présente les principales propriétés de TiC [PIERSON96]. Elles sont comparées à celles du carbone vitreux (feuilletés graphitiques

désorientés). Entre le carbone et TiC, on note notamment des différences importantes de coefficients de dilatation thermique.

Tableau 1.2 - Propriétés et caractéristiques de TiC comparées à celles du carbone vitreux [PIERSON96].

Caractéristiques et propriétés	TiC	Carbone (vitreux)
Structure cristalline	cfc type NaCl	Hexagonale Compacte
Paramètre de maille	$a_{\text{TiC}} = 0,4328 \text{ nm}$	$a = 0,142 \text{ nm} ; c = 0,681 \text{ nm}$
Groupe d'espace	$Fm3m$	$P6_3/mmc$
Composition	TiC _{0,52} à TiC _{0,98}	C
Masse molaire (g.mol⁻¹)	59,91 (dépend de la stœchiométrie)	12
Densité	4,91 (dépend de la stœchiométrie)	1,5-2,1
Point de fusion (°C)	3067	3825
Conductivité thermique (W.m⁻¹.°C⁻¹)	21	129
Coefficient de dilatation thermique CDT (10⁻⁶.°C⁻¹)	7,40	1 (a) 27 (c)
Résistivité électrique (10⁻³.Ω.m)	5 ± 1	0,06 -0,5
Dureté Vickers (GPa)	28 -35	-
Module d'élasticité (GPa)	410-510	30
Résistance à l'oxydation	oxydation sous air à 350 °C	Se consomme sous forme gazeuse à partir de 500 °C sous air
Résistance chimique	Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec HNO ₃ et HF	-

2.2. Procédés de céramisation par voie gazeuse

2.2.1. Procédé CVD/CVI

Les procédés CVD (Chemical Vapor Deposition) et CVI (Chemical Vapor Infiltration) ont été mis en œuvre dans les années 1960-1970 aux Etats-Unis et en Russie afin d'élaborer des composites à matrice céramique. Il s'agit de procédés faisant intervenir des réactions solide-gaz. Bien qu'il existe plusieurs procédés d'élaboration par voie gazeuse, seul celui dans lequel on emploie un réacteur à parois chaudes sera détaillé. Ce type de réacteur, utilisé dans l'industrie, permet d'obtenir une phase gazeuse homogène mais le dépôt simultané sur

les parois provoque une consommation accrue des gaz. Dans ce type de réacteurs isothermes, le chauffage est externe au réacteur et à la préforme. C'est par rayonnement et par conduction que la préforme est chauffée.

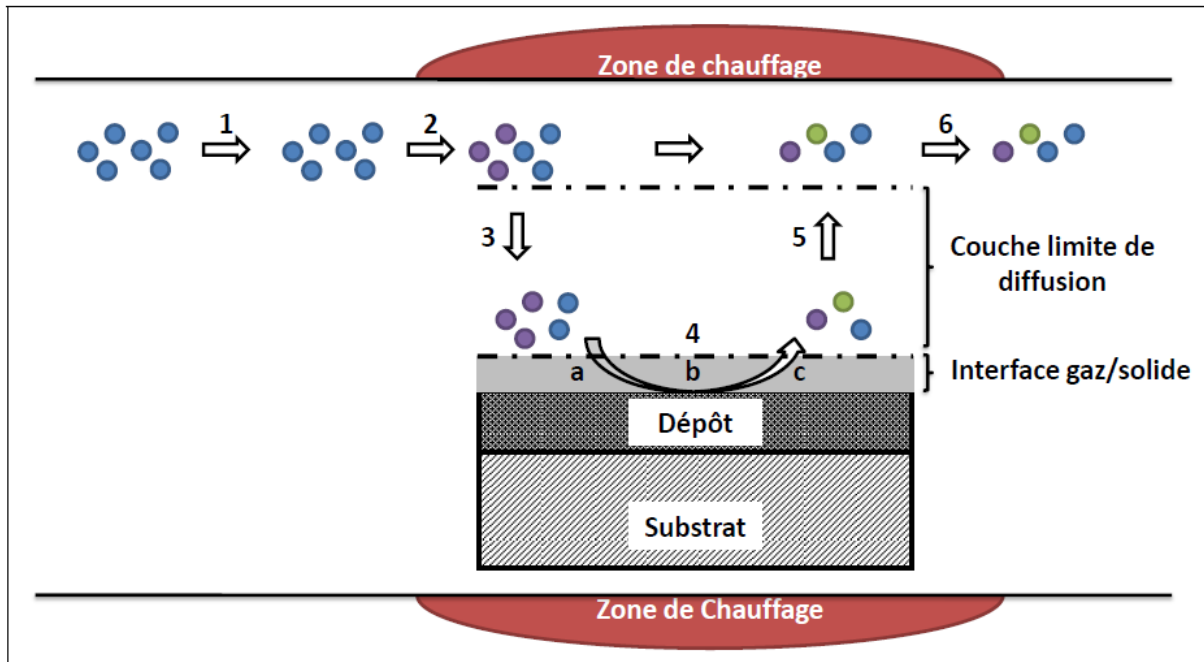


Figure 1.15 - Schéma de principe du processus de dépôt CVD.

Suite à l'injection de précurseurs gazeux au sein du four porté à haute température, ceux-ci subiront des réactions de décomposition en phase homogène, aboutissant à la formation d'intermédiaires réactionnels. Le procédé peut ainsi être décrit suivant différentes étapes (Figure 1.15).

1. transport des espèces gazeuses initiales par **convection forcée**.
2. réaction des espèces gazeuses, en phase homogène, par l'apport de chaleur nécessaire au chauffage du substrat (formation d'espèces intermédiaires) et **transport convectif** vers le substrat.
3. **transport diffusif** des espèces (activées ou non thermiquement) vers l'interface gaz/solide au travers de la couche limite de diffusion.
4. **réaction** de dépôt :
 - a- adsorption des espèces réactives à la surface du dépôt.

- b- réaction des molécules adsorbées avec d'autres espèces adsorbées et/ou des espèces initialement présentes dans la phase gazeuse et formation du dépôt solide et de produits de réaction.
- c- désorption des produits de réaction.

5. **évacuation par transport diffusif** des produits de réactions et autres espèces présentes en excès à l'interface solide/gaz au travers la couche limite de diffusion.
6. **évacuation par convection forcée** de la phase gazeuse maturée vers la sortie du réacteur.

Il existe deux types de régimes de limitation de la cinétique du dépôt : le régime **diffusionnel** (transport des espèces réactives lent) et le régime **chimique** (réactions chimiques lentes). Afin d'améliorer les propriétés du dépôt, plusieurs paramètres doivent être contrôlés :

- La **pression** influe sur le libre parcours moyen des molécules en diminuant la probabilité de contact entre elles (basse pression).
- Le **débit** de la phase gazeuse a une influence sur le temps de séjour de celle-ci dans la zone de réaction.
- La **température** améliore l'agitation thermique et donc la probabilité de contact entre les molécules.
- Le **temps de séjour** va jouer sur la maturation de la phase gazeuse.

Par optimisation de ces paramètres, un régime chimique permet d'adapter le processus à l'infiltration en milieux poreux. C'est grâce à cela que Christin *et al.* ont développé le procédé CVI [CHRISTIN77]. De nombreux travaux ont été publiés par la suite notamment sur l'infiltration de SiC, TiC et BN. Au niveau industriel, la CVI a la réputation d'être coûteuse car, en raison de sa lenteur, il faut plusieurs semaines pour densifier les pièces finales. Cependant, ceci peut être en partie compensé par l'utilisation de réacteurs de grandes dimensions permettant de réaliser un grand nombre de pièces à la fois. La difficulté principale de la CVI est d'éviter le bouchage des pores en surface, dans le but de pouvoir densifier également le cœur des échantillons.

Les phénomènes qui interviennent alors sont les mêmes qu'en CVD, plus deux autres spécifiques à l'infiltration, à savoir :

- le transport des gaz au sein des pores : transport visqueux ou diffusion de Knüdsen.
- l'évolution du milieu poreux et notamment les porosités et tortuosités locales.

2.2.2. Procédé RCVD

La méthode RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition) est issue de la CVD. Elle est utilisée pour la réalisation de revêtements de surface et le dépôt de couches minces. Alors que la CVD est un procédé pour lequel l'ensemble des atomes formateurs du dépôt est apporté par la phase gazeuse introduite dans le réacteur, en RCVD la phase gazeuse initiale ne contient qu'une partie de ceux-ci. L'autre partie des éléments est fournie par le substrat qui est au moins partiellement consommé. Ainsi pour la croissance d'une couche de carbure, la source initiale de carbone est le substrat solide qui est un réactif. Sur la [figure 1.16](#) est présenté le schéma du principe du dépôt de TiC par RCVD à partir d'un substrat de carbone [LEDAIN14]. La différence entre le mécanisme de la RCVD et celui de la CVD se produit essentiellement durant l'étape 4.b. du mécanisme CVD ([Figure 1.15](#)). Les espèces adsorbées sur les sites actifs du substrat ne réagissent plus seulement avec d'autres espèces adsorbées mais aussi avec le carbone (sous son état solide). Dès lors qu'une couche continue de matériau vient revêtir le substrat, la réaction gaz-solide telle qu'attendue durant les étapes d'amorçage n'est plus directement possible. La croissance peut se poursuivre grâce à l'inter-diffusion en phase solide des espèces réactives vers un « front réactionnel ». Selon les différences de coefficient d'inter-diffusion des espèces réactives, la position de ce « front réactionnel » se situe à une certaine distance de la surface du dépôt.

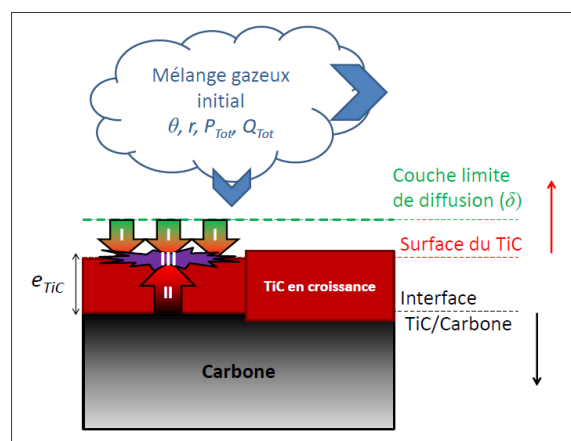


Figure 1.16 - Schéma de principe de la RCVD de TiC à partir du mélange gazeux $TiCl_4/H_2$ sur un substrat de carbone [LEDAIN14].

Pour TiC, le front réactionnel est très proche de la surface du dépôt en raison d'une différence de plusieurs ordres de grandeur des coefficients d'inter-diffusion du titane et du carbone. Ce dernier est ainsi pratiquement le seul élément qui diffuse en phase solide dans TiC [VAN-LOO89]. Sur la [figure 1.16](#), 3 étapes simultanées sont décrites pour le dépôt de TiC par ce principe :

- (I) : le mélange gazeux diffuse au sein de la couche limite de diffusion jusqu'à la surface de dépôt. Durant cette étape, la réduction de $TiCl_4$ en sous-chlorure de titane se produit afin qu'une fine couche métallique se dépose sur le carbone.
- (II) : à partir de la formation d'une couche continue de TiC, la croissance ne peut se perpétuer que par la diffusion du carbone au sein de la couche croissante de TiC.
- (III) : en considérant l'absence totale de carbone dans la phase gazeuse, le titane solide doit se déposer sur les sites actifs disponibles afin de réagir avec le carbone C(s) issu de la diffusion en phase solide, pour permettre la croissance de la couche de TiC(s).

2.2.3. Les études déjà réalisées en RCVD

Le procédé RCVD est un procédé qui a été utilisé à part entière à partir de la fin des années 1980 pour la réalisation de traitements sur fibres et le revêtement de pièces en carbone. De fines couches de SiC, TiC et/ou B_4C sont obtenues par l'utilisation respective de $SiCl_4$, $TiCl_4$ et BCl_3 comme gaz précurseurs et H_2 comme gaz vecteur et réducteur [PIQUERO93]. TiC peut également être obtenu par RCVD par exemple à partir de TiF_4 [BAKLANOVA08]. Il est ainsi possible d'améliorer la tenue à l'oxydation et les propriétés mécaniques et interfaciales de fibres de carbone afin de les utiliser dans des composites à matrices céramiques inorganiques [PIQUERO95] [BOUIX01]. SiC est moins fragile et plus résistant à l'oxydation à haute température que TiC ; cependant, il est bien plus difficile de transformer complètement la structure carbonée en SiC qu'en TiC. Dans le cas de SiC, il resterait un squelette de carbone au sein du matériau, du fait de la limitation par la diffusion des atomes de C (et de Si) dans le carbure. Le coefficient de diffusion du carbone dans le réseau du carbure est de $9,45 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $TiC_{0,95}$ à 1300 °C [GUEVELOU13], contre à peine $4,20 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour SiC à 1500 °C [HON79]. Pour cette raison, l'obtention par RCVD d'une couche continue de TiC est possible dès 900-1000 °C [VINCENT89], contre plus de 1200 °C

dans le cas de SiC [VINCENT88]. Takahashi *et al.* et Ledain *et al.* ont montré que pour TiC, la cinétique de croissance est de type parabolique (Figure 1.17) [TAKAHASHI67] [LEDAIN13]. Ce phénomène s’explique par la limitation du dépôt par la diffusion du carbone en phase solide et non plus par la réaction chimique ou le transport des espèces en phase gazeuse comme c’est le cas en CVD conventionnelle (pour laquelle la vitesse de croissance est constante dans le temps).

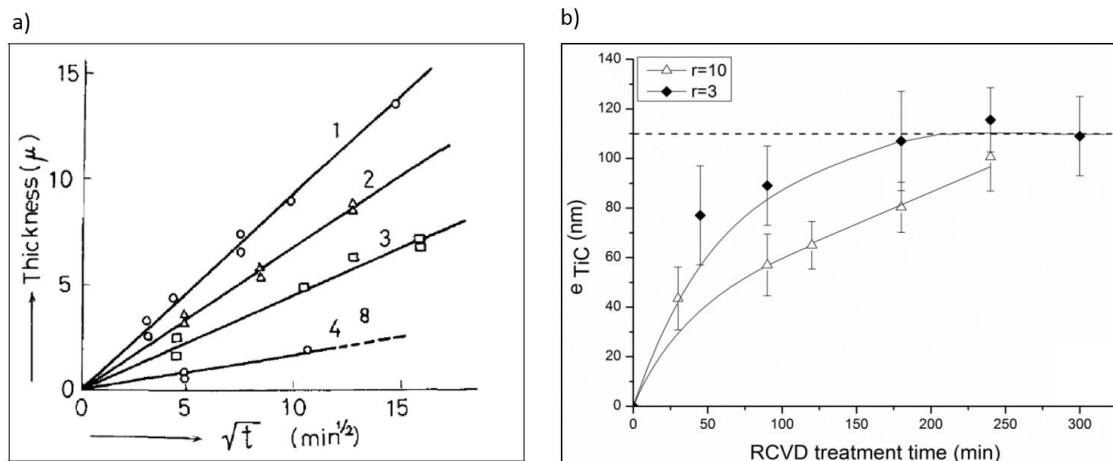


Figure 1.17 - Cinétique de croissance d'une couche de TiC en réaction directe d'un mélange $TiCl_4/H_2$, (a) sur un substrat en acier [TAKAHASHI67], (b) sur un substrat en carbone [LEDAIN13].

Ce phénomène d’autolimitation a été mis à profit par Ledain *et al.* pour convertir de façon homogène des poudres de carbone en TiC [LEDAIN16]. Il permet l’autorégulation de la cinétique de RCVD entre les particules de poudre directement exposées aux gaz (et situées en surface de l’échantillon) et celles difficilement accessibles situées à cœur.

2.2.4. CVD de SiC avec le système MTS/ H_2

De nombreuses études ont été menées sur les dépôts de SiC réalisés par CVD conventionnelle avec le système MTS (Méthyltrichlorosilane) / H_2 . A basse pression, Cheng *et al.* ont montré que la température ainsi que le débit de MTS avaient une influence sur la vitesse de croissance de films de SiC déposés sur des substrats en carbone [CHENG87]. La vitesse de croissance du dépôt augmente avec le débit de MTS (le taux de dilution du MTS dans l’hydrogène étant inchangé), cette dépendance étant sensible à haute température. Pour un débit donné, la vitesse augmente avec la température selon une loi d’Arrhenius dans le domaine des basses températures, puis atteint un maximum et enfin diminue, marquant un changement de régime (Figure 1.18).

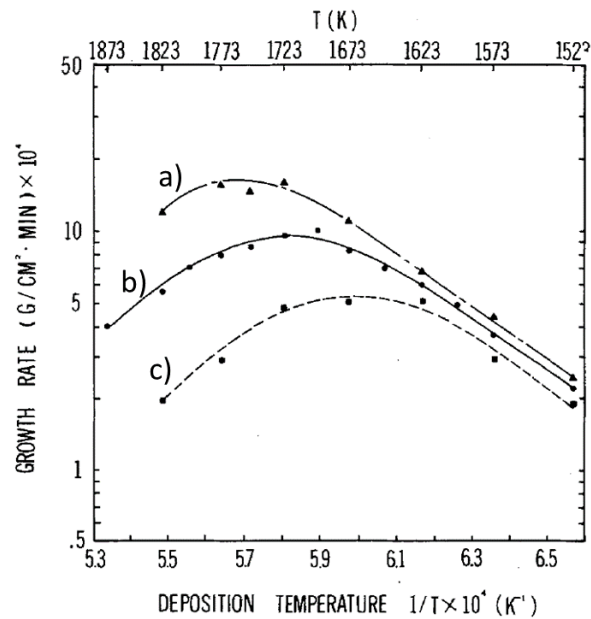


Figure 1.18 - Dépendance de la vitesse de croissance des grains de SiC avec la température et le débit de MTS, (a) $Q_{H_2} = 6000$ sccm ; $Q_{MTS} = 200$ sccm, (b) $Q_{H_2} = 4500$ sccm ; $Q_{MTS} = 150$ sccm, (c) $Q_{H_2} = 3000$ sccm ; $Q_{MTS} = 150$ sccm [CHENG87].

Yang *et al.* ont mis en évidence l'effet du taux de dilution du MTS dans l'hydrogène sur la microstructure de SiC déposé par CVD [YANG09-2]. La pression totale est fixée à 100 kPa et la température varie de 850 °C à 1100 °C. Le taux d'hydrogène a une forte influence sur la vitesse de dépôt. Un co-dépôt de silicium peut être obtenu en augmentant la pression partielle d'hydrogène (Figure 1.19.a). Cette dernière a aussi une influence sur la morphologie du dépôt de SiC. Pour une température de 1100 °C, les grains de SiC sont plus développés et la cristallinité est améliorée lorsque le taux de dilution de MTS dans l'hydrogène est accentué (Figure 1.19.b et 1.19.c). Lorsque le MTS n'est pas totalement décomposé, Josiek *et al.* ont montré que la transition entre la croissance de SiC pur et un dépôt avec un excès de silicium peut être influencée par de très faibles variations du débit total, de la pression ou de la température [JOSIEK96]. La figure 1.20 montre l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la pression pour différents débits totaux. La vitesse de croissance est pratiquement indépendante de la pression totale et dépend essentiellement du débit total dans la région « A » (SiC pur), tandis que dans la région « B » (SiC avec un excès de silicium), l'inverse est observée. La transition entre les deux régimes cinétiques est abrupte. Lee *et al.* ont montré que le gaz diluant a une influence sur la croissance des grains de SiC, toutes autres conditions expérimentales étant inchangées [LEE00]. Quel que soit le gaz diluant (H_2 ou N_2 pour cette étude), la vitesse de croissance augmente avec la température. Pour le système MTS/ H_2 , le mécanisme de dépôt change, passant d'un régime limité par les

réactions chimiques à un régime contrôlé par le transfert de masse, lorsque la température augmente. A haute température (1350 °C), on obtient des cristaux facettés (Figure 1.21).

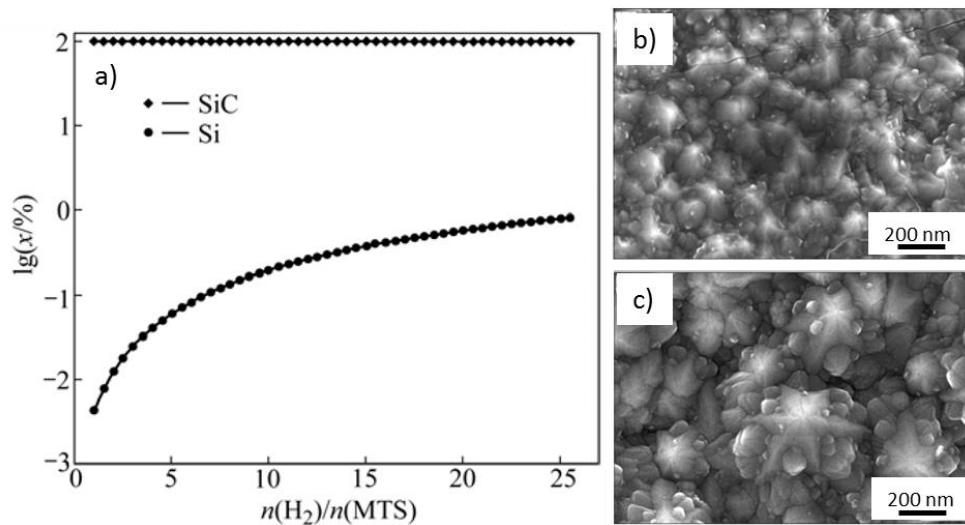


Figure 1.19 - (a) composition de la phase solide en fonction du taux de dilution de MTS dans l'hydrogène (formation de SiC et Si), micrographies MEB pour différents taux de dilution de l'hydrogène à 1100 °C ; (b) $n(H_2)/n(MTS) = 4$, (c) $n(H_2)/n(MTS) = 8$ [YANG09-2].

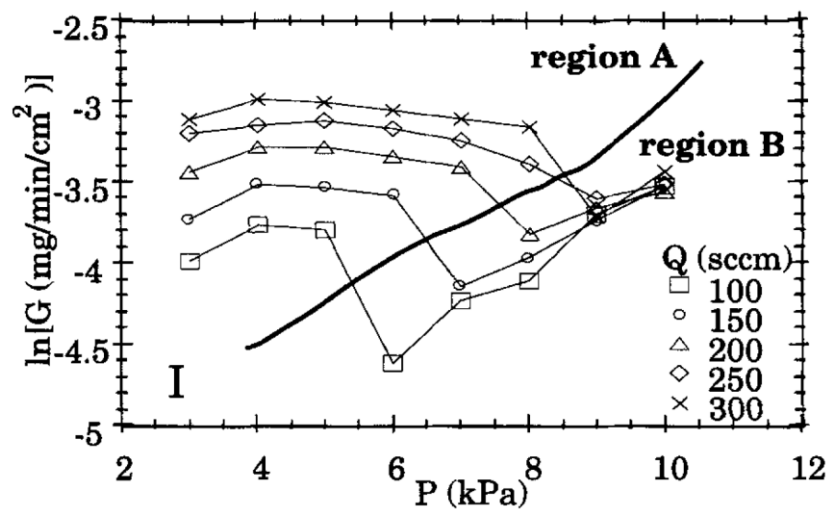


Figure 1.20 - Vitesse de croissance en fonction de la pression pour différents débits totaux ($T = 925 \text{ °C}$, $\alpha = 3$) [JOSIEK96].

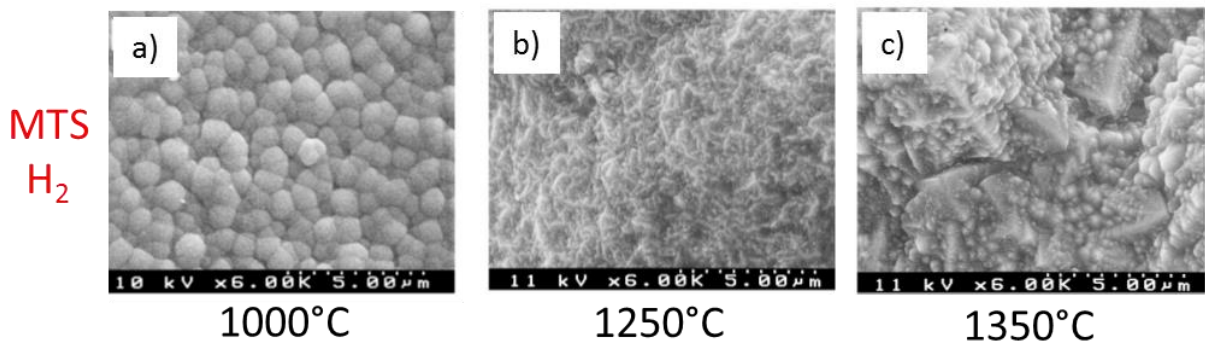


Figure 1.21 - Microstructure de SiC pour différentes températures avec H_2 comme gaz diluant : (a) 1000 °C, (b) 1250 °C, (c) 1350 °C [LEE00].

Lu *et al.* ont étudié l'effet de la température sur les revêtements de SiC déposés par CVD [LU10] en utilisant le système MTS/H₂. Des études de cinétiques in situ ont montré qu'en fonction de la température, 4 régimes de limitation peuvent être détectés : la réaction de surface ($T < 1000^{\circ}\text{C}$), l'inhibition par HCl de la vitesse de dépôt ($1000^{\circ}\text{C} < T < 1050^{\circ}\text{C}$), la combinaison des réactions de surface et du transfert de masse ($1050^{\circ}\text{C} < T < 1300^{\circ}\text{C}$) et l'épuisement des réactifs ($1300^{\circ}\text{C} < T < 1350^{\circ}\text{C}$). Les différents régimes conduisent à des microstructures diverses du dépôt de SiC_β poly-cristallin, la température étant le paramètre le plus influent sur la morphologie des dépôts [HUANG08]. La RCVD et la CVD sont des procédés de choix pour transformer des matériaux biomorphiques carbonés en céramiques base SiC ou TiC.

2.3. Transformation d'architectures alvéolaires naturelles dérivées du bois

Depuis plusieurs années, les technologies consistant à transformer le bois en céramiques alvéolaires ont suscité un intérêt majeur. En effet, en utilisant le bois, il est possible d'obtenir une structure poreuse unidirectionnelle au niveau microscopique, impossible à obtenir avec des méthodes de céramisation conventionnelles [SINGH00]. La porosité ouverte des matériaux bio-carboné est facilement accessible aux liquides ou aux gaz par infiltration [GREILO1]. En utilisant un traitement de pyrolyse et un procédé d'infiltration d'un précurseur céramique, les structures bio-carbonées peuvent être converties en céramique, tout en maintenant leur morphologie initiale. Des céramiques poreuses ayant une structure alvéolaire peuvent être réalisées par conversion de matériaux dérivés du bois tels que les feutres formés de fibres de cellulose, le papier ou le carton ondulé. Ohzawa *et al.* [OHZAWA98] et Streitwieser *et al.* [STREITWIESER05] ont infiltré du papier constitué de fibres cellulosiques avec SiC, respectivement par CVD pulsée et CVI-R. Sieber *et al.* [SIEBER00] ont utilisé des échantillons de cartons ondulés ayant un diamètre de pores de quelques millimètres pour les convertir en SiC. De nombreuses études ont montré la possibilité de réaliser des mousses formées de canaux unidirectionnels en utilisant du bois naturel. Une telle structure est favorable à la circulation du gaz au travers le matériau [RAMBO08] [MALLICK06]. Les propriétés mécaniques, thermiques et optiques des céramiques biomorphiques sont gouvernées par leur structure cellulaire hiérarchisée. Ces

matériaux possèdent des propriétés thermomécaniques compatibles avec une application en tant que récepteur solaire volumique.

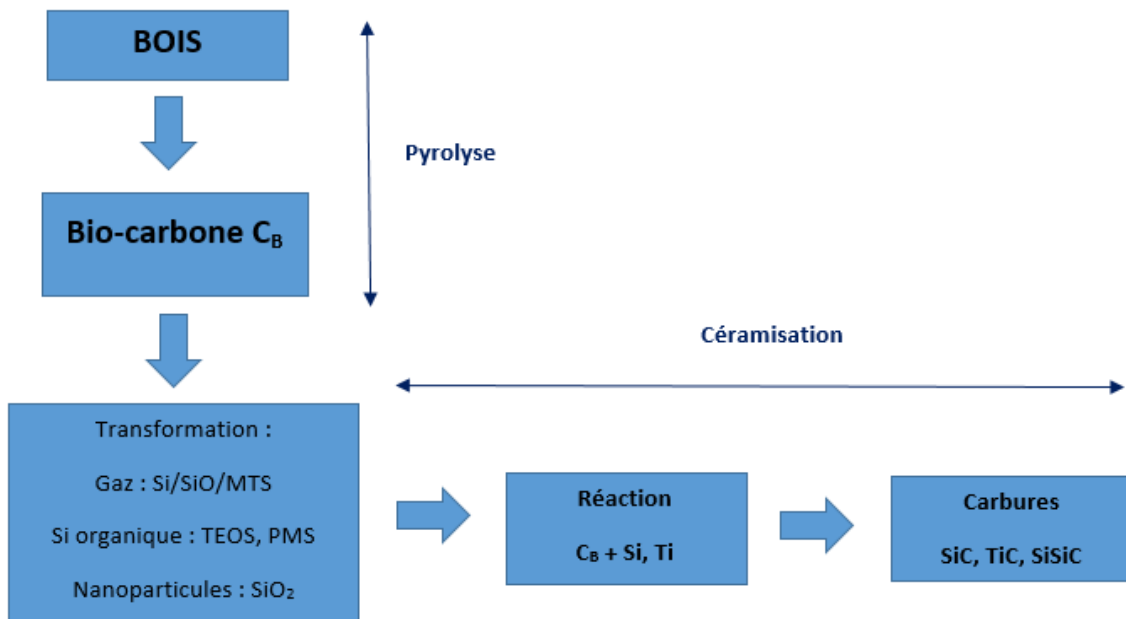


Figure 1.22 - Différents processus de fabrication de carbures à partir de bois (MTS: methyltrichlorosilane, TEOS : orthosilicate de tétraéthyl, PMS : polymethylsiloxane) ; inspiré de [SCHEFFER05].

La production de céramiques alvéolaires à partir du bois implique deux étapes (détaillées par la suite) : la préparation du carbone poreux par pyrolyse et carbonisation (obtention du bio-carbone C_b) puis la conversion en carbure par réaction chimique (étape de céramisation). (Figure 1.22).

2.3.1. Pyrolyse et carbonisation

La transformation des structures naturelles en carbone se fait par une étape de pyrolyse suivie d'une étape de carbonisation. La pyrolyse est la dégradation thermique des biopolymères, à une température n'excédant pas 600 °C, aboutissant à un résidu carboné. Lorsqu'on dépasse 600 °C, on parle alors de carbonisation. Des structures poly-aromatiques sont alors formées [PLAISANTIN99]. Les mécanismes issus de la pyrolyse de matériaux celluloseux sont étudiés depuis de nombreuses années. Tang et Bacon [TANG64] ont mis en avant quatre étapes lors de la pyrolyse de matériaux celluloseux :

- Désorption physique de l'eau entre 25 °C et 150 °C.
- Déshydratation des unités celluloseux entre 150 °C et 240 °C.
- Dépolymérisation par scission thermique entre 240 °C et 400 °C.

- Aromatisation au-delà de 400 °C.

Selon les mêmes études, la majeure partie de la perte de masse et du retrait volumique se produit lors de la dépolymérisation, libérant ainsi H₂O, CO et CO₂. La cellulose accuse alors un retrait volumique de près de 30 % et une perte de masse de 70 à 90 % selon les conditions. Dans le cas des structures ligno-cellulosiques telles que le bois, il est possible de distinguer le comportement de la cellulose de celui de la lignine ou de l'hémicellulose [SIEBER00]. La décomposition de l'hémicellulose se produit entre 200 et 260 °C, vient dans un second temps celle de la cellulose entre 240 et 350 °C, et enfin celle de la lignine entre 280 et 500 °C. La formation du carbone poly-aromatique se produit vers 600 °C [GREIL01] [KLEMM98]. Le retrait volumique est fortement anisotrope ; il diffère selon les directions axiales, radiales et tangentielles [GREIL98] [VOGLI02]. Cependant, la structure à l'échelle micrométrique du bois est conservée avec précision.

On évalue l'augmentation de la porosité totale après carbonisation à 600 °C de 20 à 25 % [GREIL98]. Une faible vitesse de chauffe conduit à des structures mieux conservées. La figure 1.23 représente des images MEB du pin et du balsa après pyrolyse [GREIL98]. L'étape de carbonisation, qui succède à la pyrolyse, correspond à la formation du réseau carboné. Si l'hydrogène et l'oxygène sont pratiquement éliminés vers 1000 °C, la structure, la texture et la microporosité du matériau carboné ne cessent d'évoluer à plus haute température. Au-delà de 600 °C, le carbone se réorganise pour se rapprocher d'un empilement turbostratique de couches hexagonales. Lorsque la température augmente, l'extension des feuillets de graphène se poursuit.

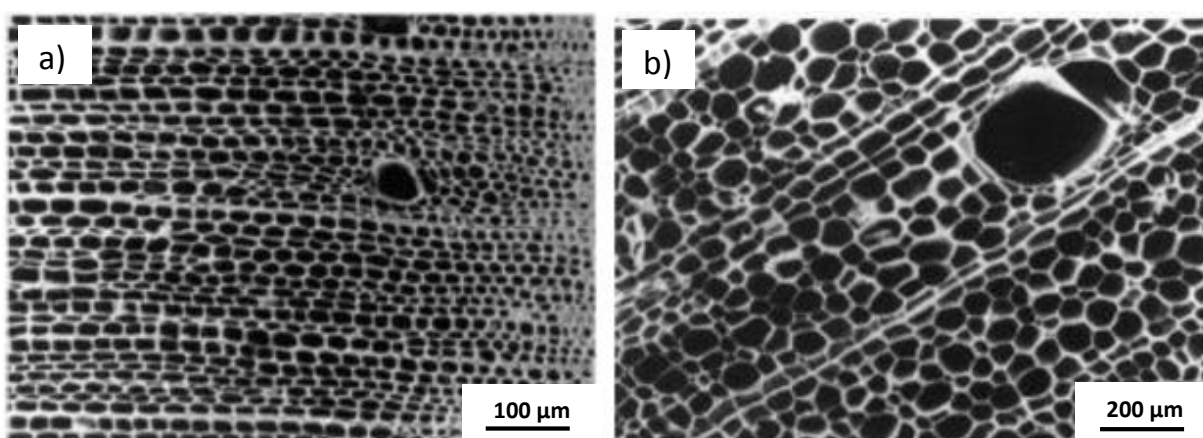


Figure 1.23 - Images MEB, (a) du pin et (b) du balsa après pyrolyse.

La [figure 1.24](#) représente l'évolution de la perte de masse ainsi que du retrait volumique de bois en fonction de la température [GREIL13].

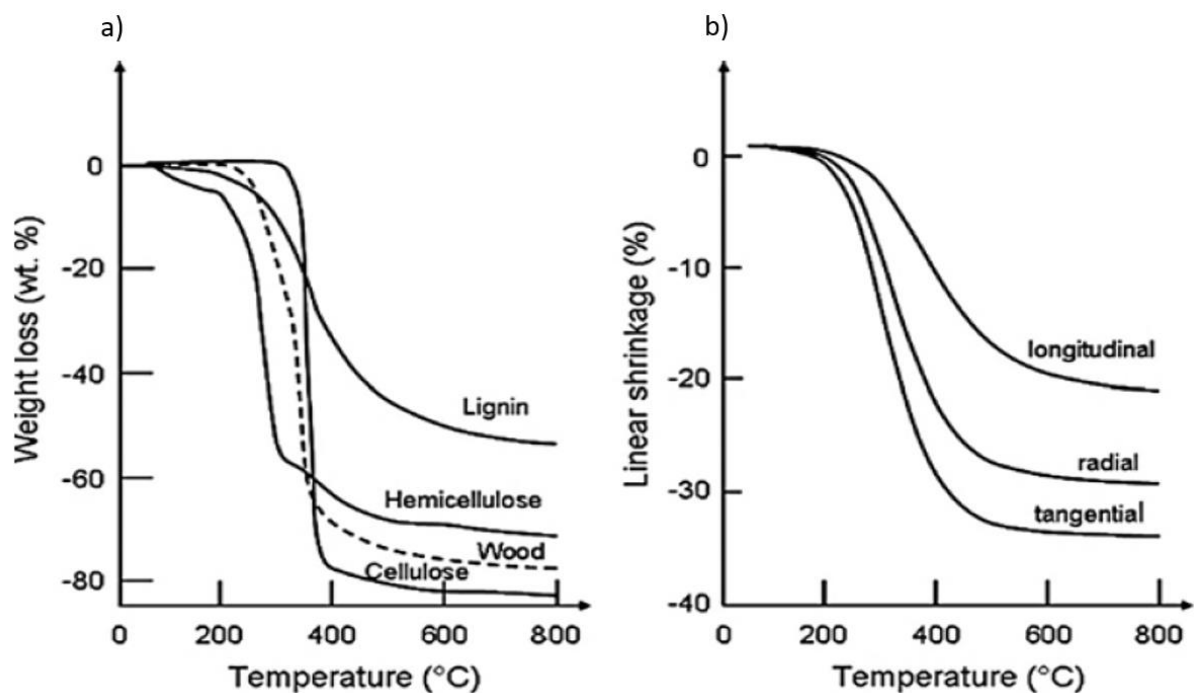


Figure 1.24 - (a) perte de masse des bio-polymères du bois pendant la pyrolyse en atmosphère inerte et (b) retrait volumique anisotrope du bois en fonction de la température [GREIL13].

On remarque que la courbe de dégradation thermique du bois semble être la somme des dégradations de chaque biopolymère. De plus, on confirme que le retrait volumique est fortement anisotrope. Il est de 18 % dans la direction axiale, 29 % dans la direction radiale et 35 % dans la direction tangentielle. En ce qui concerne la carbonisation du papier, la perte de masse peut atteindre 80 % (tout comme celle du bois) tandis que le retrait volumique est compris entre 30 et 40 %. Sa microstructure est dans ce cas aussi conservée [POPOVSKA05]. Des études complètes de la transformation de la lignocellulose en bio-carbone sont également présentées dans [PARIS05] et [ZOLLFRANK09]. Désormais, les différents procédés de céramisation du bois, et notamment ceux par voies gazeuses vont être décrits.

2.3.2. Préparation des carbures par céramisation

2.3.2.1. Les différents procédés envisageables

La transformation de matériaux carbonés en carbures réfractaires (principalement SiC et TiC) est étudiée et pratiquée à l'échelle industrielle depuis de nombreuses années [GREIL01]. Les

procédés les plus classiques ont lieu à haute température ($T > 1300\text{ °C}$). Les céramiques formées de carbures peuvent donc être fabriquées par transformation du réseau carboné poreux obtenu après pyrolyse et carbonisation du bois. Pour obtenir SiC, plusieurs procédés peuvent être envisagés tels que par exemple l’infiltration de silicium fondu ($T_f = 1414\text{ °C}$), ou de nano poudre de SiO_2 avant de réaliser la transformation du carbone par réaction à haute température (Figure 1.25).

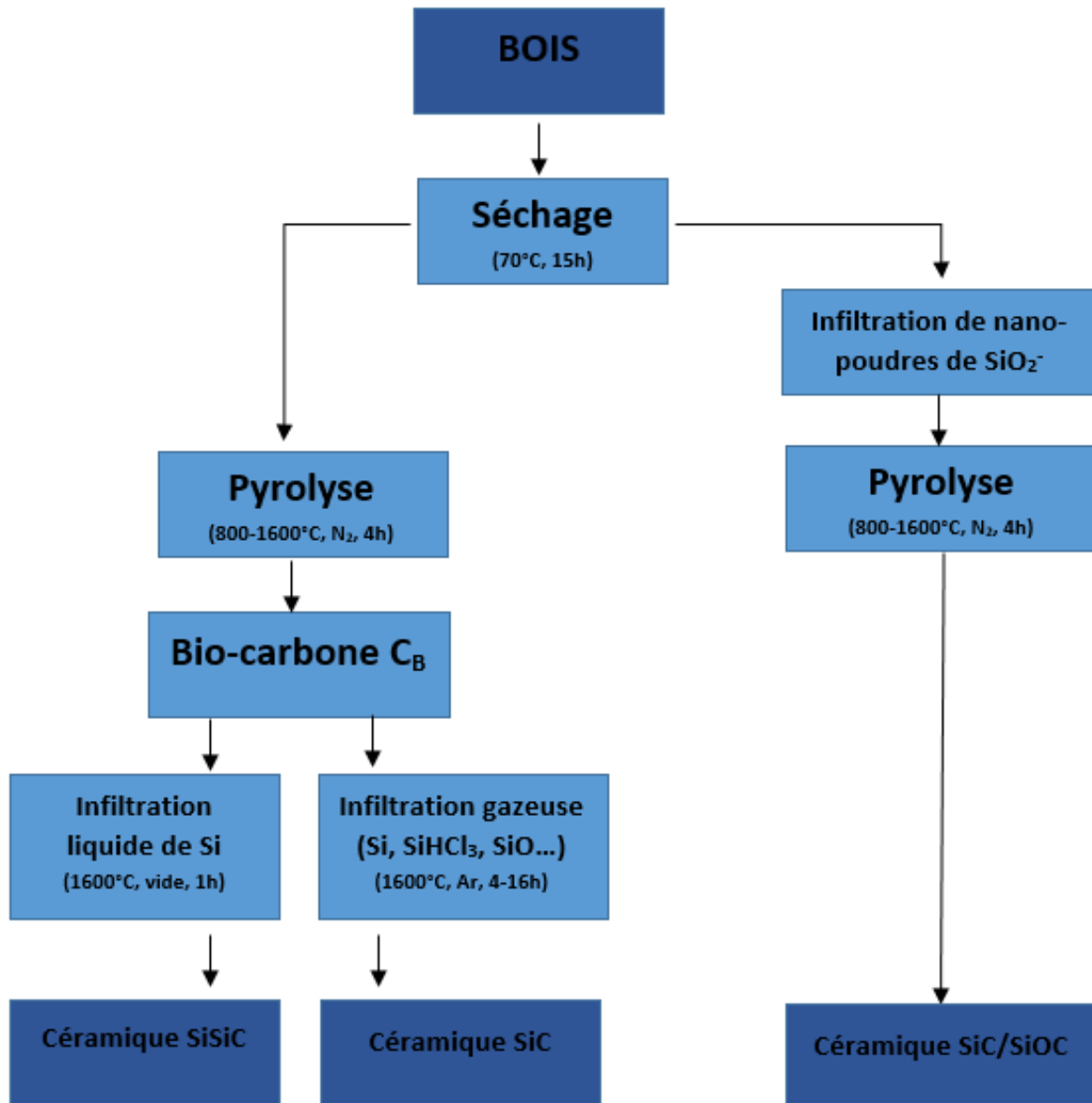


Figure 1.25 - Schéma expliquant différentes procédures pour mettre en forme des céramiques de SiC à partir du bois ; inspiré de [SCHEFFER05].

Au cours de la thèse, l’utilisation d’une phase vapeur réactive va être particulièrement privilégiée [SIEBER04-1]. La réaction se fera alors au moins en partie avec le bio-carbone résultant des matériaux cellulosiques précédemment pyrolysés.

2.3.2.2. Transformation par voie gazeuse de préformes en bio-carbone

La faible résistance à l'oxydation des matériaux alvéolaires naturels en bio-carbone (C_b) nécessitent de les convertir en céramiques moins oxydables pour les stabiliser. Pour cela, différentes techniques utilisant notamment des réactifs gazeux ont été développées. Les plus étudiées sont basées sur l'infiltration de silicium gazeux [SIEBER01-1] [VOGLI02] [QIAN04], l'infiltration de vapeur de SiO [VOGLI01] [QIAN05], l'infiltration de MTS/H₂ [STREITWIESER06] et la CVI-R (CVI et Réaction) [STREITWIESER04] [STREITWIESER05] [POPOVSKA05] [YANG09-1].

Vogli *et al.* ont infiltré des pignes de pain, précédemment pyrolysées, par du silicium gazeux à 1600 °C [VOGLI02]. Ils ont montré que pour la réaction conduisant à la formation de SiC_β, le taux de conversion était de 92 % après 4 h de traitement et de 94 % après 8 h. De plus, après céramisation, on note une forte augmentation de la densité ainsi qu'une diminution de la surface spécifique tout en conservant une structure très poreuse similaire au matériau de départ. La diffusion du silicium en phase vapeur au sein du charbon de bois est un des facteurs déterminant pour la formation de SiC. Elle dépend fortement du diamètre des canaux poreux. Le diamètre critique minimum des canaux pour avoir une infiltration d'une durée raisonnable est estimé à environ 1 μm [QIAN04].

Qian *et al.* ont également infiltré des fibres de bois, précédemment pyrolysées, en utilisant SiO à 1600 °C - 1750 °C [QIAN05]. Les vapeurs de SiO sont générées par chauffage d'un mélange SiO₂/Si. Après 2 h de réaction gaz-solide, la structure tubulaire des pores du charbon de bois est conservée mais de nombreuses zones qui n'ont pas réagi demeurent parmi les cellules. Plus le temps de réaction augmente, plus le taux de transformation augmente. Après 6 h de réaction, la quasi-totalité (conversion de 97,6 %) du charbon de bois est transformée en fibre de SiC_β. Vogli *et al.* ont pu obtenir par le même procédé, mené à 1500-1600 °C, du carbure de silicium cellulaire à partir de bois de chêne en conservant les pores initiaux jusqu'à une taille minimum de 1 μm [VOGLI01].

Streitwieser *et al.* ont utilisé la CVI pour infiltrer des structures tridimensionnelles de papier en utilisant un mélange MTS/H₂ [STREITWIESER06]. En analysant la composition et la morphologie des échantillons, ils ont conclu que le meilleur procédé de céramisation devrait comprendre en tout trois étapes. Tout d'abord, la carbonisation des préformes de papier,

puis l'infiltration et le dépôt de couches de SiC et pour finir l'oxydation de l'échantillon pour éliminer le squelette de bio-carbone ayant servi de substrat.

Le procédé de CVI-R, lui, consiste en une première étape d'infiltration (CVI) à relativement basse température, suivie d'une seconde étape de réaction (R) solide-solide, entre le substrat de carbone et le dépôt riche en silicium, par traitement thermique [STREITWIESER04]. Il diffère donc de la RCVD fonctionnant en une seule étape de conversion par réaction directe gaz-solide. En utilisant la CVI-R et à partir de papier, Streitwieser *et al.* ont pu mettre en évidence l'obtention de préformes de porosité maîtrisée ne contenant pas de silicium libre et avec des grains de SiC_β de tailles submicroniques [STREITWIESER05]. Après l'étape de carbonisation, le matériau obtenu possède la même structure que le matériau initial. L'étape d'infiltration à 850-900 °C (MTS dilué dans de l'hydrogène en excès) et la réaction solide-solide entre le bio-carbone et l'excès de silicium présent dans le dépôt Si-C convertissent le matériau pyrolysé en céramique. Les matériaux obtenus acquièrent de nouvelles propriétés mais là encore conservent une structure similaire au matériau carbonisé.

En faisant varier les conditions d'infiltration comme la température, la concentration en MTS et le temps de traitement, des céramiques possédant une gamme large de porosité (55-80 %) peuvent être produites. La réaction solide-solide n'est pas totale mais, pour y remédier, les auteurs préconisent d'augmenter la durée du traitement thermique plutôt que la température qui ne doit pas dépasser 1400 °C pour éviter une trop forte évaporation de Si.

Ce procédé a été adapté par Yang *et al.* avec la formation de SiC par réaction de mousses de carbone avec des mélanges SiCl₄/CH₄/H₂ contenant plus ou moins de CH₄ (ratios CH₄/SiCl₄ de 0, 0,25, 1 ou 2) à 1200 °C [YANG09-1]. Avec une teneur en hydrocarbure dans la phase gazeuse nulle, la mousse de SiC résultante présente de nombreuses fissures en surface et ses propriétés mécaniques sont médiocres. C'est seulement par l'ajout de l'hydrocarbure (CH₄) qu'on observe une parfaite cohésion du dépôt de SiC. En revanche, la forte croissance de SiC empêche rapidement les gaz de réagir avec le substrat. Ainsi, il est nécessaire de faire un compromis entre une conversion élevée du carbone en SiC et une microstructure sans défaut. Avec une teneur intermédiaire en hydrocarbure (ratio CH₄/SiCl₄ de 0,25), les propriétés mécaniques sont meilleures que lorsque cette teneur est supérieure.

La CVI-R a aussi été utilisée par Popovska *et al.* pour obtenir du TiC poreux à partir de TiCl_4 - H_2 et de papier à des températures modérées (1200 °C). Cette technique a été comparée à la CVI classique par infiltration de TiCl_4 - CH_4 - H_2 [POPOVSKA05]. La première voie, en l'absence de carbone dans la phase gazeuse, va permettre une conversion du carbone solide de la préforme pour former des couches de TiC n'excédant cependant pas des épaisseurs de 5 μm . Les 2 étapes décrites précédemment pour la CVI-R de SiC (CVI et réaction solide-solide) semblent ici, pour TiC, se produire simultanément, rendant le procédé similaire à celui de la RCVD. La conversion n'est pas suffisante pour conduire à une consolidation des préformes poreuses en raison de cinétique de dépôt trop faible. Ces cinétiques trop faibles sont dues à la faible diffusion en phase solide des espèces réactives (carbone et titane). Les morphologies très poreuses des échantillons biomorphiques alliées à ces faibles cinétiques locales de croissance de TiC expliquent une mauvaise résistance mécanique des matériaux finaux.

La seconde voie, par l'ajout d'une source de carbone au sein de la phase gazeuse, permet des cinétiques de croissance de couches de TiC supérieures. En revanche, la consommation du carbone de la préforme est fortement diminuée. Les couches de TiC ainsi formées peuvent atteindre des épaisseurs jusqu'à 10 μm . Dans une étude similaire, Sieber *et al.* ont infiltré des pignes de pains pyrolysés, par un mélange TiCl_4 - H_2 à 1200 °C [SIEBER04-2]. D'après les auteurs, durant le procédé de CVI-R, du titane élémentaire est déposé autour des pores afin de réagir avec le bio-carbone pour former TiC. La conversion des éprouvettes est homogène. Cependant, du carbone résiduel est présent dans les parois de plus de 3 μm d'épaisseur.

Les préformes biomorphiques possèdent des propriétés très intéressantes pour l'application désirée. Cependant, leur structure est figée par le matériau de départ et ne peut donc pas être modifiée. Afin de créer des matériaux avec des géométries modulables, l'impression 3D est un outil de choix.

3. Mise en forme et transformation de structures réalisées par impression 3D

3.1. Principe de l'impression 3D

L'impression 3D est un procédé de fabrication additive. Les imprimantes 3D touchent à de nombreux secteurs d'activité (énergie, automobile, aérospatial, biomédical...), et les champs d'application sont multiples. Il est possible de générer, grâce à la Conception Assistée par Ordinateur (CAO), des fichiers qui après impression donnent des objets 3D où la taille des pores, l'épaisseur des parois et la densité relative sont maîtrisées [BEAUCARDET16]. Il existe différentes techniques d'impressions 3D [DECKERS14] mais seulement deux d'entre elles vont être décrites :

(i) L'impression 3D par dépôt de matière fondue (FDM – Fused Deposition Modeling) utilise un fil de matière qui est chauffé et extrudé sur une plateforme, à travers une buse se déplaçant sur 3 axes. La plateforme descend d'un niveau à chaque nouvelle couche appliquée jusqu'à impression finale de l'objet (Figure 1.26). Cette technique se limite à la conception d'objets en polymères thermoplastiques (PLA, ABS...) [SANCHEZ13-1].

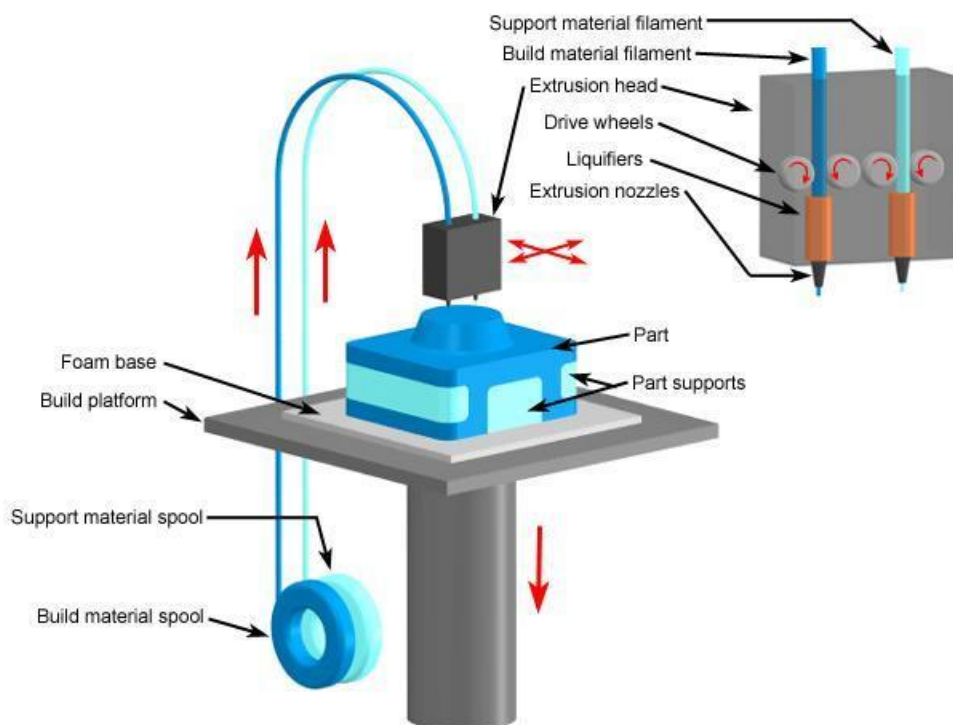


Figure 1.26 - Les différents composants d'une imprimante FDM [SANCHEZ13-1].

(ii) La projection de liant (Binder Jetting ou Inkjet Power Printing) est un procédé de fabrication populaire puisqu'il permet d'obtenir des objets 3D multicolores. Un rouleau automatisé est utilisé pour répartir une fine couche de poudre sur la plate-forme de fabrication (Figure 1.27). La tête d'impression applique un liant liquide contenant la couleur sur la poudre, créant ainsi une couche de l'objet [BRIAL15]. Puis, la plateforme d'impression descend légèrement pour permettre l'ajout d'une nouvelle couche de poudre. Le procédé est ainsi répété jusqu'à la création de l'objet. Avec cette technique il est possible d'imprimer des métaux, des polymères ou des céramiques.

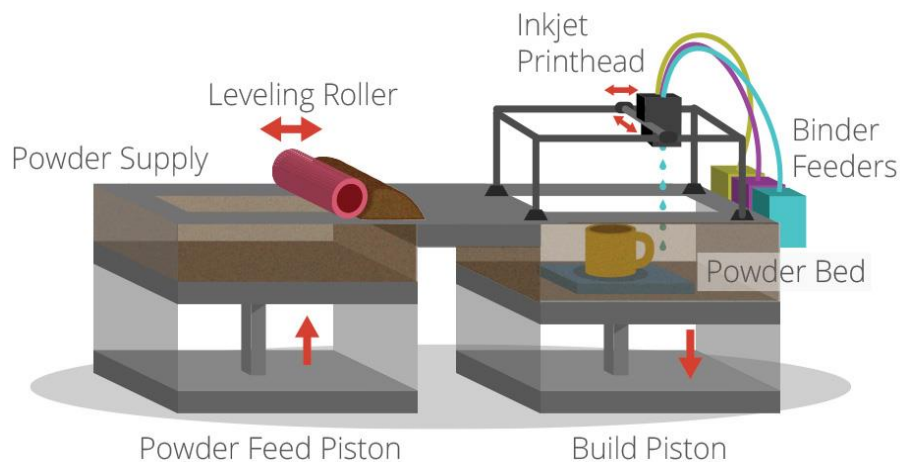


Figure 1.27 - Principe du procédé de projection de liant [BRIAL15].

3.2. Mise en forme et céramisation de structures tridimensionnelles

3.2.1. Structures réalisées par impression 3D de fil fondu

Deux études récentes ([FRANCHIN15] et [MOHANTY15]) utilisent l'impression 3D de fil fondu pour élaborer une structure en matière plastique qui est imprégnée soit par une barbotine soit par une résine pour obtenir le négatif de la structure imprimée 3D. La structure imprimée 3D est ensuite détruite pour obtenir un matériau négatif dense. Franchin *et al.* réalisent par impression 3D de fil de PLA (acide polylactique) une structure de forme treillis cubique ; cette structure est imprégnée par une barbotine de géopolymère. Après la polymérisation de ce dernier, le treillis en PLA est détruit par un traitement à la fois chimique et thermique. Le matériau final est donc constitué de géopolymère dont les porosités sont la structure initiale en PLA. Cette technique permet d'obtenir un matériau céramique dense dont l'architecture poreuse peut être complètement maîtrisée. Dans le cas

de Mohanty *et al.*, le concept est identique mais le fil utilisé est un fil de PVA (alcool polyvinylique) qui présente la particularité de pouvoir se dissoudre dans l'eau. La structure imprimée 3D en fil de PVA est ensuite remplie d'une résine PDMS (polydiméthylsiloxane). Après réticulation et polymérisation de la résine, les fils de PVA sont dissous par trempage du matériau dans l'eau. Cette technique ne se limite pas au simple élastomère en silicone mais peut également s'appliquer aux polymères naturels ou synthétiques. Il peut être remarqué que dans les deux cas, ce qui est imprimé 3D n'est pas la structure du matériau final mais en fait celle de son architecture poreuse. Ce sont des méthodes dites inverses.

Certains échantillons ont été élaborés avec un fil pour impression 3D inventé et mis sur le marché en 2014. Il s'agit du fil PORO-LAY. Ce fil a la particularité d'être composé de deux matériaux : un polymère élastomère (nous n'avons pas plus d'informations sur sa composition chimique) et un alcool polyvinylique (PVA). Ce dernier comme mentionné précédemment est soluble dans l'eau, ce qui permet d'obtenir après dissolution et rinçage une microporosité contrôlée ainsi que des propriétés de flexibilité du fil. You *et al.* utilisent ce fil PORO-LAY pour créer des membranes de piles à combustible microbiennes [YOU17]. L'intérêt du fil consiste dans sa microporosité qui confère aux piles imprimées des performances intéressantes. Belka *et al.* impriment en 3D des agents de sorption pour l'extraction de petites molécules [BELKA17]. Starosolski *et al.* impriment des modèles de tissus ou d'organes complexes servant de maquette flexible pour la chirurgie [STAROSOLSKI17].

3.2.2. Structures réalisées par stéréolithographie

Des études ont déjà été réalisées dans le but de mettre en œuvre des structures poreuses en carbone ou en céramiques après traitement thermique d'objets polymériques conçus par impression 3D. Récemment, Szczurek *et al.* ont synthétisé une architecture tridimensionnelle de carbone, dérivée de l'impression 3D [SZCZUREK15]. La structure est de type tétraikadécèdre. La préforme polymérique réalisée par impression 3D (en utilisant une résine photo-durcissable) est traitée dans des conditions hydrothermales à 150 °C. La composition optimale de la résine d'imprégnation est un mélange de résorcine et de formaldéhyde dilué dans une solution de nitrate de nickel. L'ensemble est ensuite pyrolysé à

1000 °C afin de transformer les matériaux en carbone (Figure 1.28). Il a été montré que plus la quantité de nickel est importante, plus le degré de graphitisation est élevé.

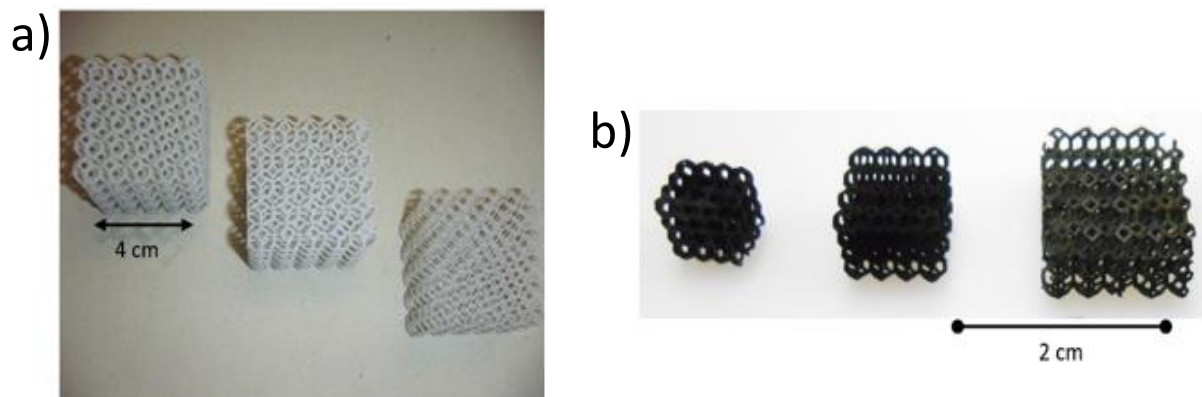


Figure 1.28 - Architectures réalisées par stéréolithographie, (a) structures après traitement hydrothermal (b) structures après pyrolyse [SZCZUREK15].

La microstructure, la morphologie et les propriétés mécaniques du carbone obtenu ont été analysées. On note tout d'abord, un fort retrait volumique pendant la pyrolyse (75 %). Cependant, la structure périodique est conservée. Les analyses DRX et Raman confirment une forte augmentation de la graphitisation des échantillons lorsque la quantité de Nickel augmente. L'étude du comportement mécanique montre un très fort module de Young, étant donné la faible densité des matériaux. Dans une autre revue, Ortona *et al.* ont utilisé la stéréolithographie pour mettre en œuvre des structures précéramiques qui ont été pyrolysées et infiltrées par du silicium fondu, afin d'obtenir des structures Si-SiC. Le procédé (expliqué dans la partie suivante) est inspiré de celui utilisé pour la réplique de mousses de carbone développées par Erbicol SA (Suisse) [ORTONA12].

La combinaison de l'impression 3D et de la réplique permet d'obtenir des structures cellulaires avec une microstructure relativement fine et ayant une résistance à la compression élevée. Pour ce faire, la préforme imprimée est imprégnée dans une suspension composée de particules de SiC $_{\alpha}$, d'un liant plastique et de solvant organique. Après séchage, l'ensemble est pyrolysé à 1000 °C pendant 1 h. Le retrait volumique est de 6 %, mais aucune distorsion n'est visible. L'infiltration de silicium est réalisée à 1500 °C sous une pression de 10⁻² mbar. Voici en figure 1.29 les différentes étapes de la conception. Pour cette étude, plusieurs échantillons possédant différentes tailles de pores ont été réalisés.

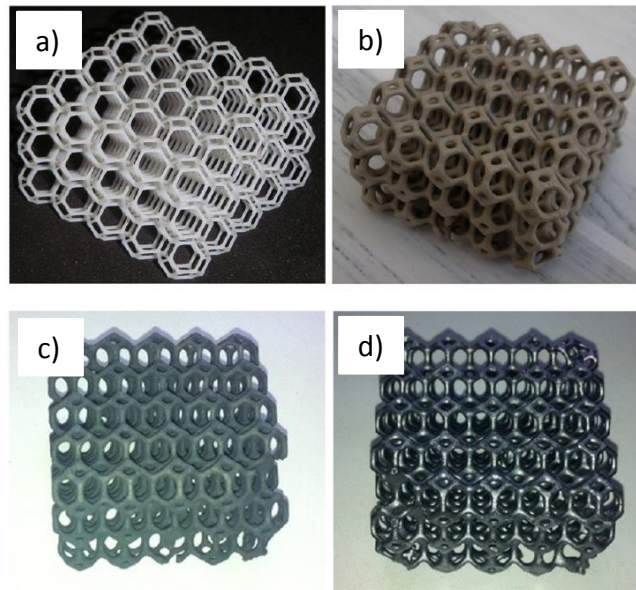


Figure 1.29 - Différentes étapes de fabrication, (a) gabarit après impression 3D, (b) échantillon après réplique, (c) échantillon après pyrolyse, (d) échantillon après infiltration de silicium [ORTONA12].

La taille des cellules est gouvernée par la viscosité de la suspension. Plus elle est importante, plus les cellules sont bouchées pendant la réplique. La [figure 1.30](#) montre la microstructure du matériau final. On observe bien la dispersion de la poudre de SiC dans une matrice silicium. Cette microstructure est utilisée avec succès dans plusieurs applications à hautes températures.

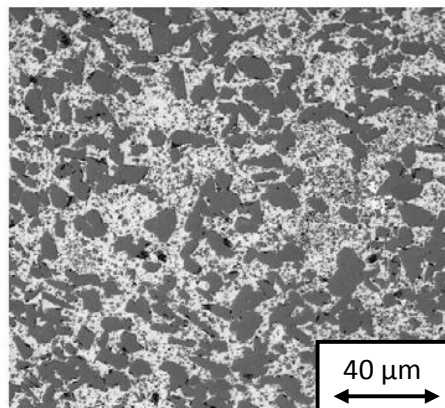


Figure 1.30 - Image au microscope optique de la microstructure Si-SiC.

Zanchetta *et al.* ont mis en forme des structures tridimensionnelles périodiques de SiOC par stéréolithographie [ZANCHETTA16]. L'irradiation UV d'un polymère précéramique photosensible (le méthyl-silsesquioxane) permet d'obtenir couche par couche une structure précéramique tridimensionnelle. La structure céramique en oxycarbure de silicium (SiOC) est obtenue après pyrolyse à 1000 °C sous atmosphère inerte ([Figure 1.31](#)).

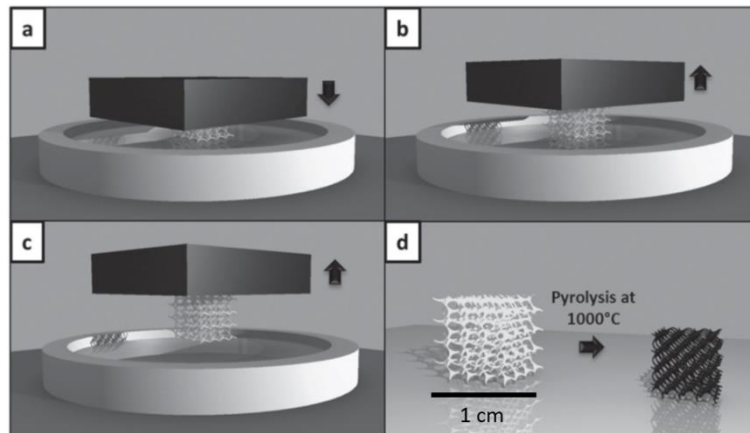


Figure 1.31 - Technique de stéréolithographie sur un polymère précéramique, (a) la plateforme est abaissée à une hauteur correspondante à une couche d'impression, (b) la plateforme est déplacée vers le haut pour libérer le composant de la cuve, (c) lorsque la structure est terminée, elle est retirée de la plateforme, (d) la céramique SiOC (noire) est obtenue après pyrolyse de la structure précéramique (blanche) à 1000 °C [ZANCHETTA16].

Des analyses IRTF et DRX confirment la formation d'un réseau de SiOC amorphe, après pyrolyse. Les analyses MEB montrent un état de surface dépourvu de défaut, bénéfique aux propriétés mécaniques. La contrainte maximale mesurée par compression axiale est de 0,69 MPa. La porosité totale de la structure est évaluée à 93 %.

3.2.3. Structures réalisées par projection de liant

La méthode d'impression 3D par projection de liant a été utilisée par Polzin *et al.* pour mettre en forme des céramiques poreuses à base de SiC [POLZIN15]. Un mélange de poudre de SiC et de polymère soluble sous forme de granulés de 50 μm de diamètre est utilisé pour être imprimé. Le liant inorganique permet de dissoudre partiellement la fraction de polymère afin de pouvoir agglomérer les particules de céramiques. La structure est réalisée couche par couche. L'ensemble est fritté à 2200 °C sous atmosphère inerte (argon). Les images MEB (Figure 1.32.a) montrent qu'après impression, la fraction de polymère a été complètement dissoute. Des grains de SiC de grande taille composent le matériau. D'autres, plus petits, permettent d'augmenter la densité de la structure. Après frittage (Figure 1.32.b), on peut observer la croissance cristalline et les connexions entre particules de SiC. Des tests mécaniques réalisés sur des éprouvettes spécifiques (Figure 1.32.c) ont montré une amélioration significative de la contrainte maximale de compression après frittage de la structure. Une valeur de 2,64 MPa est mesurée après impression 3D alors qu'elle est de 19,65 MPa après frittage. Dans la même idée, Zocca *et al.* ont réalisé des structures

hexagonales ou en étoile (type Kagome) en oxycarbure de silicium par projection de liant sur polymère précéramique [ZOCCA13].

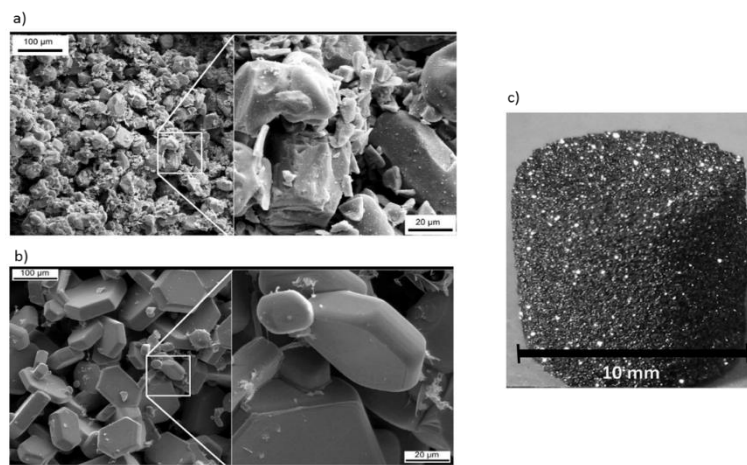


Figure 1.32 - Images MEB de structures en SiC, (a) après impression 3D, (b) après frittage à 2200 °C sous argon. (c) échantillon utilisé pour les essais mécaniques de compression.

Après impression, une étape de pyrolyse sous atmosphère inerte permet l'obtention de la céramique SiOC. Cette étape est accompagnée d'un fort retrait volumique anisotrope. L'étude est principalement basée sur l'optimisation des paramètres d'impression. D'autres études montrent qu'il est possible d'imprimer des objets à partir de poudre d'alumine (Figure 1.33). Différents paramètres (vitesse d'impression, hauteur des couches d'impression, taille des particules...) ont été optimisés afin d'obtenir un matériau dense après frittage (4 % de porosité) [GONZALEZ16].

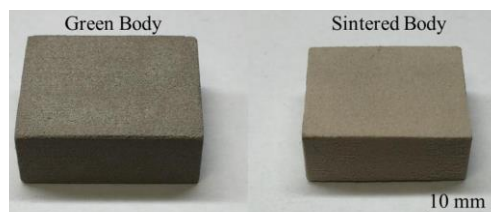


Figure 1.33 - Objet réalisé par projection de liant, avant et après frittage (1600 °C – 16 h) [GONZALEZ16].

Les céramiques 3D fortement poreuses sont des matériaux de choix pour une utilisation à haute température. Leur tenue mécanique et leur résistance à des fortes températures (typiquement au-delà de 1000 °C) pourraient permettre de les utiliser en tant qu'absorbeur solaire pour centrale solaire thermodynamique. Le type de matériau est important, mais sa géométrie l'est tout autant. L'ensemble de ces structures (mousses, structures en nid d'abeilles ou 3D réticulées) peut être étudié pour confectionner des absorbeurs solaires dont le principe et les caractéristiques sont explicités dans le paragraphe suivant.

4. Application : le solaire thermodynamique

4.1. Principe de fonctionnement d'une centrale à récepteur volumique

Le solaire thermodynamique à concentration, également appelé solaire concentré (CSP : Concentrated Solar Power) est un domaine d'étude technologique qui consiste à produire de l'électricité à partir de la concentration d'énergie solaire en un point focal monté sur une tour. Le rayonnement est orienté à l'aide de systèmes optiques (héliostats) concentrateurs couplés avec des systèmes récepteurs. L'ensemble forme un capteur solaire et peut permettre la conversion de puissance rayonnée en puissance thermique avec des rendements supérieurs à 70 %. Ces dispositifs peuvent être employés pour différents niveaux de concentration et donc pour différentes gammes de températures, dans diverses applications :

- Production de chaleur industrielle pour les basses températures (de 200 °C à 400 °C).
- Production d'électricité à l'aide d'un cycle thermodynamique couplé à une génératrice électrique pour des moyennes et hautes températures (250 °C à 1000 °C).
- Production de vecteurs énergétiques, comme l'hydrogène ou le gaz de synthèse, par voie thermochimique pour des hautes températures (850 °C à 1000 °C).

Pour permettre la conversion du rayonnement solaire, trois éléments du dispositif sont primordiaux (Figure 1.34).

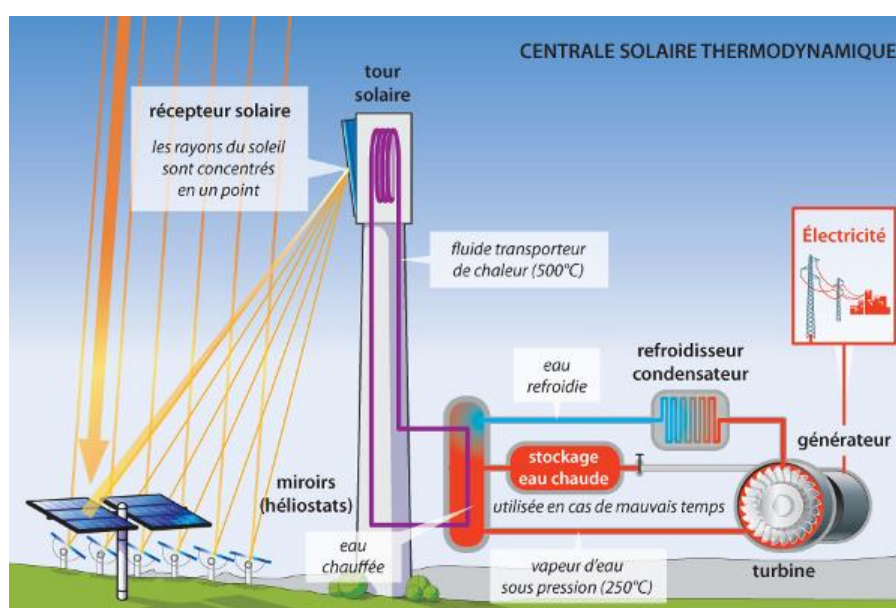


Figure 1.34 - Schéma du fonctionnement d'une centrale solaire thermodynamique.

(i) Le capteur solaire, composé d'un collecteur, et d'un concentrateur qui capte les rayons solaires et les concentre vers le récepteur dans lequel un fluide caloporteur circule.

Il y a pour cette étape conversion de rayonnement solaire en puissance thermique.

(ii) Le convertisseur thermodynamique va alors permettre la transformation de l'énergie thermique du fluide caloporteur (généralement des huiles, des métaux liquides, de l'eau ou de l'air [MAMMAR12]) en travail mécanique.

(iii) Un générateur électrique finit par convertir le travail mécanique en électricité qui sera injectée sur le réseau électrique.

Le choix du fluide de transfert est déterminant. Il permet de définir la technologie de la centrale qui accueillera le récepteur. Dans le cas de l'air comme fluide caloporteur, on peut distinguer deux types de systèmes : les systèmes caloporteurs à air atmosphérique, possédant une technologie de stockage thermique de forte capacité, et les systèmes caloporteurs à air pressurisé, sans stockage thermique disponible. L'air est un mauvais fluide caloporteur à la pression atmosphérique, cependant, son approvisionnement et sa gestion sont aisés, et il possède une capacité à atteindre de très hautes températures en conservant une stabilité parfaite. Lorsqu'il est utilisé à pression atmosphérique, il est possible de l'aspirer au voisinage du récepteur afin qu'il cède ensuite ses calories au circuit secondaire ou à un lit de billes en matériau céramique ou minéral [FERRIERE08]. En haut de la tour, un récepteur volumique absorbe progressivement le rayonnement solaire concentré qui pénètre dans son épaisseur. Grâce à ce principe d'absorption du rayonnement dans le volume (effet volumique), ce type de récepteur peut recevoir de hautes densités de flux (environ 1 MW/m^2), et le pic de température est localisé à l'intérieur du volume, et non à la surface, ce qui permet de diminuer les pertes par rayonnement. Les récepteurs volumiques sont constitués d'une paroi poreuse ou micro-cannelée, chauffée par le rayonnement solaire. C'est sur l'amélioration de ce récepteur que les travaux de la thèse seront focalisés. Les tours solaires à concentration ont plusieurs avantages : elles utilisent une source d'énergie inépuisable (le soleil), il n'y a pas d'émission polluante et ces tours permettent de valoriser des zones désertiques. Cependant, elles nécessitent un fort ensoleillement et une surface au sol importante. Si certains projets sont encore à l'état d'expérimentation, il existe plusieurs sites industriels.

4.2. Réalisations industrielles

Abandonnée à cause de la chute du cours du pétrole dans les années quatre-vingt, la centrale Thémis a repris du service en 2007. Situé à Targasonne dans les Pyrénées-Orientales à quelques kilomètres du célèbre four solaire d'Odeillo, la centrale solaire Thémis fait partie du projet Pégase (Production d'électricité par turbine à gaz et énergie solaire). Elle est pilotée par le laboratoire PROMES (PROcédés, Matériaux et Energie Solaire) du CNRS à Odeillo (Figure 1.35).



Figure 1.35 - Photographie de la centrale solaire à tour Thémis.

L'installation est composée de 201 héliostats qui concentrent les rayons solaires vers une tour où circule un fluide caloporteur (des sels fondus dans ce cas-là). Chauffé par les rayons, celui-ci transfère son énergie à un circuit d'eau. La vapeur alors produite actionne une turbine pour produire de l'électricité. Dans un autre registre, la société Abengoa a construit deux tours solaires thermiques, la PS10 avec une puissance de 11 MW et la PS20 avec une puissance de 22 MW. Pour ces centrales, le fluide caloporteur utilisé est de l'eau. Située à l'Ouest de Séville, la centrale solaire PS10 (Figure 1.36) est constituée de 624 héliostats de 120 m² chacun, qui concentrent le rayonnement solaire au sommet d'une tour de 115 m de hauteur dans laquelle se trouvent le capteur solaire et la turbine à vapeur [QUOILIN07].

Mise en service en 2009, la centrale solaire PS20 (Figure 1.36) dispose d'un nombre significatif d'améliorations technologiques par rapport à son aînée, la centrale PS10. Il s'agit notamment d'un récepteur à haute efficacité, avec diverses améliorations dans le contrôle des systèmes, et un meilleur système de stockage de l'énergie thermique. La centrale PS20 est constituée d'un champ de 1 255 héliostats. Chacun, avec une superficie de 120 m², reflète le rayonnement solaire qu'il reçoit sur le récepteur situé au sommet d'une tour haute de 165 m. L'ensemble produit de la vapeur, transformée en électricité par une turbine [CHU12].



Figure 1.36 - Tours solaires à concentration PS10 (haut de l'image) et PS20 (bas de l'image) situées à Séville en Espagne [CHU12].

Pour finir, on peut citer la centrale solaire « Solar Tres » mise en fonctionnement par Gemasolar et inaugurée en 2011 (Figure 1.37). Elle a une puissance installée de 19,9 MW électriques et est située à l'ouest de la ville de Écija, en Andalousie. « Solar Tres » utilise des sels fondus comme fluide calorifique, ce qui lui permet de stocker la chaleur accumulée pour produire aussi de l'énergie durant la nuit. Elle utilise 2 493 héliostats couvrant une surface totale de 298 000 m² et un système de stockage d'énergie thermique d'une capacité de 6,25 tonnes de sels fondus (nitrates) [WILES12].



Figure 1.37 - Tour solaire à concentration "solar Tres".

4.3. Les récepteurs volumiques

4.3.1. Etat de l'art

Les récepteurs volumiques peuvent être classés en plusieurs catégories selon le procédé utilisé, qui dépend notamment de la température de travail. Depuis les années 80, des récepteurs à particules ont été étudiés. Cependant, leur puissance thermique délivrée est faible. C'est pour cela que des récepteurs à air atmosphérique ont été développés. Il faut attendre 1985 pour voir le premier récepteur sélectif. En 1990, des nouveaux récepteurs à air pressurisé voient le jour dans le but d'accroître le rendement thermique du système. L'intérêt pour les récepteurs volumiques vient d'une limitation en température des récepteurs surfaciques. En effet, pour diminuer les coûts de production, une solution est d'améliorer le rendement thermique du récepteur. En ce qui concerne les matériaux qui les constituent, on peut citer deux principales catégories : les récepteurs métalliques (fils, canaux), et les récepteurs céramiques (canaux, mousses, tiges, fibres) [CALIOT12]. Parmi les récepteurs atmosphériques, celui développé en premier (Mk-1 en 1983) était constitué d'un maillage de fils métallique. En 1992, le projet « PHOEBUS-TSA » permettait de produire de l'air chauffé à 500 °C. En 1995, les projets « Hitrec 1 » et « Hitrec 2 » sont réalisés. Les récepteurs sont formés de SiC recristallisé formant une structure en nid d'abeilles, avec une porosité ouverte de 50 % (Figure 1.38). La température maximale atteinte par le fluide caloporteur est de 980 °C.

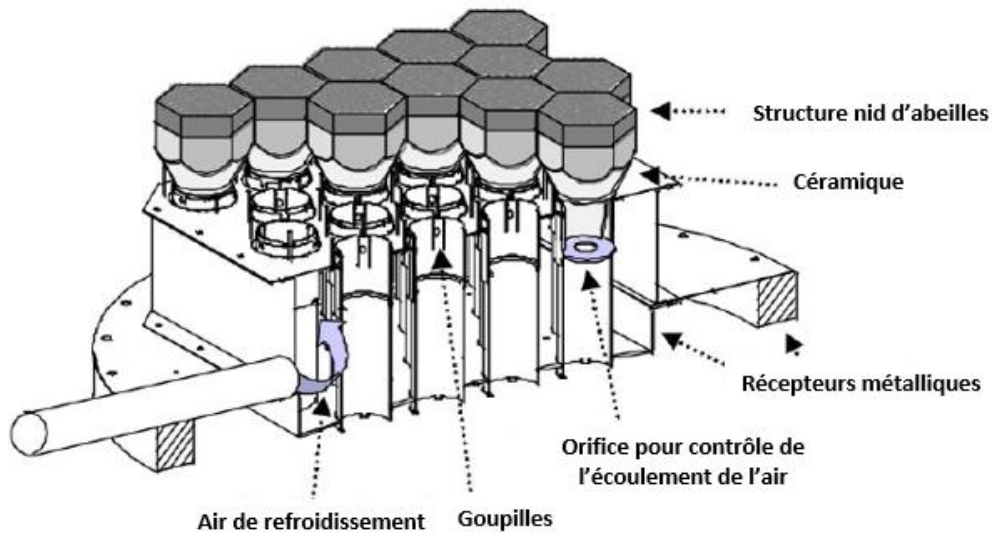


Figure 1.38 - Schéma légendé du récepteur du projet Hitrec [CALIOT12].

De même, les récepteurs utilisés dans les projets « solaire 200 » (2001) et « solaire 3000 » (2003) utilisent des structures de SiC type nid d'abeilles avec 49,5 % de porosité ouverte (Figure 1.39). Dans ce cas, la température maximale du fluide caloporteur est de 815 °C.



Figure 1.39 - Récepteur SOLAIR 3000 constitué de 270 modules carrés en SiC (structure nid d'abeilles) [CALIOT12].

Parmi les systèmes utilisant de l'air pressurisé, on peut par exemple citer les projets « PLVCR-5 » (1989) et « PLVCR-500 » (1993) utilisant des mousses de Si_3N_4 revêtues de SiC. De 1992 à 1997, le projet « DIAPR » a permis la production d'air à haute température (1000 °C) grâce à de très hautes pressions. Le récepteur utilisé est constitué de 60 % d' Al_2O_3 et de 40 % de SiO_2 . On peut aussi citer le projet « SOLGATE » débuté en 2001, qui avait pour but de développer des récepteurs solaires pouvant fournir de l'air pressurisé à 1000 °C. Trois

récepteurs de différentes puissances sont utilisés dont un formé d'une mousse de SiC de 20 ppi. L'ensemble du récepteur est représenté sur la [figure 1.40](#).

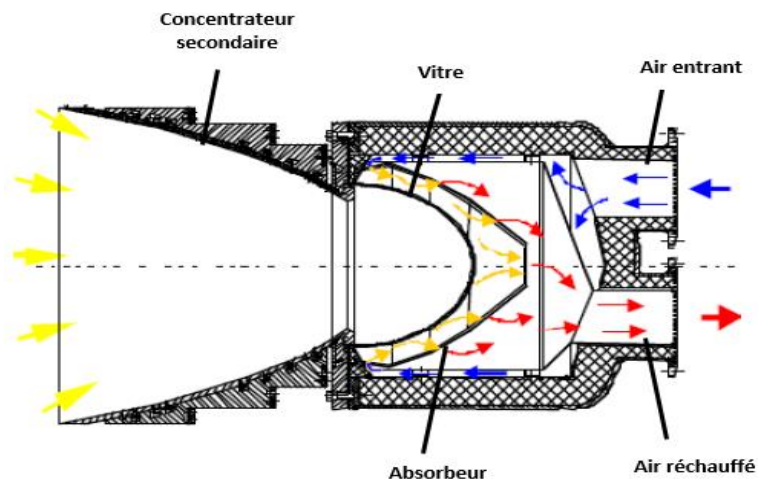


Figure 1.40 - Récepteur volumique utilisé pour le projet SOLGATE [CALIOT12].

4.3.2. Principe, inconvénients et avantages des récepteurs volumiques

La majorité des récepteurs met en œuvre un chauffage indirect. Dans les centrales, le récepteur est traversé par une circulation interne de fluide. Ce fluide de transfert (ou fluide caloporteur) a pour fonction de refroidir efficacement le récepteur solaire de façon à acquérir sa température de sortie, sans provoquer d'élévation trop forte de la température des parois qui sont le siège des pertes thermiques. Pour y parvenir, il convient d'assurer le meilleur coefficient d'échange entre le fluide et le matériau constituant le récepteur et un bon transfert de chaleur dans les parois de ce dernier. Le principe des récepteurs volumiques est illustré sur la [figure 1.41](#) [FERRIERE08]. Les principaux désavantages de ces systèmes sont la déformation de la structure porteuse lors du refroidissement ou encore la mauvaise distribution du débit d'air (pour les récepteurs à pression atmosphérique) lorsqu'il y a beaucoup de vent. La [figure 1.41](#) montre les avantages d'un absorbeur volumique par rapport à un absorbeur tubulaire. Le gaz est introduit sur la face irradiée de l'absorbeur volumique et il est progressivement chauffé en circulant dans les pores. La surface qui supporte les pertes de chaleur conserve une température inférieure à la température de sortie du gaz, diminuant ainsi les pertes thermiques et accentuant le rendement thermique par rapport à un récepteur surfacique. Les récepteurs volumiques conservent donc des performances relativement bonnes à très haute température.

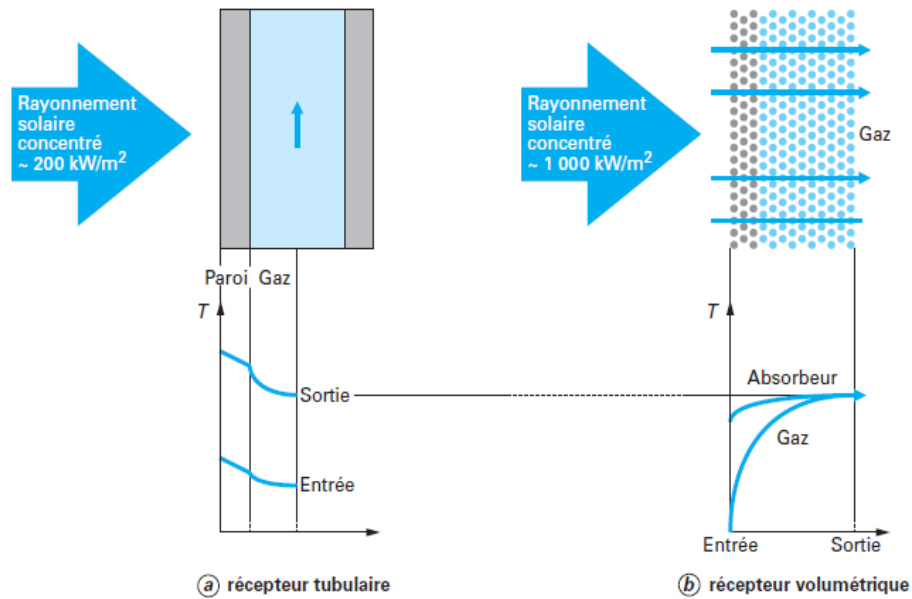


Figure 1.41 - Mode d'absorption et température de fluide et d'absorbeur pour un récepteur (a) tubulaire (b) volumique [FERRIERE08].

4.3.3. Morphologie et propriétés des matériaux constituant les absorbeurs solaires

Au vu des propriétés recherchées, des matériaux tels que des métaux à base de nickel ou des céramiques à base de silicium sont à l'étude. L'utilisation des matériaux cellulaires céramiques comme absorbeurs dans les récepteurs solaires volumiques est un sujet abordé dans quelques publications scientifiques de ces dernières années [FEND05] [AVILAMARIN11]. Ces publications font écho au projet entrepris au cours de la thèse, puisque les matériaux que nous cherchons à élaborer visent à être utilisés dans la même application. Parmi ces matériaux, des critères de sélection ont pu être établis pour répondre au mieux au cahier des charges souhaité [MORRIS15]. La structure alvéolaire devra posséder le meilleur rendement thermique possible (absorption de la totalité du rayonnement de la source). Afin que la radiation solaire concentrée pénètre dans le volume du matériau cellulaire (volume d'extinction), une grande porosité ouverte et une faible tortuosité sont nécessaires [FEND04-1]. La pénétration de cette radiation près de la surface de l'absorbeur peut être décrite par une loi de type Beer-Lambert [GOMEZ-GARCIA15]. De plus, une porosité de petite taille est aussi utile pour avoir une grande surface d'échange de chaleur depuis le matériau vers l'air qui le traverse. Ceci se traduit par une surface spécifique élevée du matériau pour maximiser le chauffage du fluide caloporteur par rayonnement et convection.

Afin de limiter les pertes de charge, une perméabilité élevée est nécessaire. Le matériau devra posséder une forte absorption du transfert radiatif dans le visible et une faible émissivité dans l'infrarouge. De plus, afin de limiter les pertes par réflexion, l'absorbeur devra posséder une réflectivité faible ainsi que des parois fines ; la réflectivité étant le paramètre majeur [GOMEZ-GARCIA15]. Le matériau devra être un bon conducteur thermique (pour permettre un bon transfert de chaleur entre le rayonnement solaire concentré et le fluide caloporteur mais aussi pour permettre la réduction des gradients thermiques à haute température) et devra résister à des chocs thermiques (diminution rapide de la température de travail lorsqu'un nuage cache le rayonnement solaire par exemple). Le matériau doit donc avoir un coefficient de dilatation thermique faible et une résistance mécanique élevée. Il doit avoir une résistance au fluage élevée à haute température afin d'éviter de fortes déformations. Pendant l'utilisation, des fractures accidentelles à basse température ou à cause de contraintes thermiques créées par des changements de température peuvent être un problème majeur. Le matériau ne doit pas réagir avec les composants qui l'entourent. A haute température, le comportement vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion est important. De ce fait, l'environnement chimique est donc à prendre en compte. L'intérieur et l'extérieur du récepteur ne sont pas soumis au même environnement. L'extérieur est soumis à l'air ambiant alors que l'intérieur est au contact du fluide permettant le transfert thermique (généralement de l'air ambiant réchauffé). L'optimisation de la structure passera nécessairement par un compromis puisque certains critères peuvent avoir des effets antagonistes (surface spécifique et perméabilité élevée par exemple).

4.3.4. Les matériaux déjà existants formant les absorbeurs

Les mousses SSiC (Sintered-SiC) avec diverses porosités constituent une des premières solutions technologiques [FEND04-1]. Elles sont fabriquées par réplique de mousses polyuréthane et offrent une forte conductivité thermique et d'excellentes propriétés d'absorption et de perméabilité. Pour améliorer les propriétés, Fend *et al.* ont testé la combinaison de plusieurs mousses. L'association de deux mousses de porosités différentes serait un moyen utile pour obtenir des matériaux répondant aux critères de sélection. Le schéma et la photographie du matériau sont donnés en [figure 1.42](#).

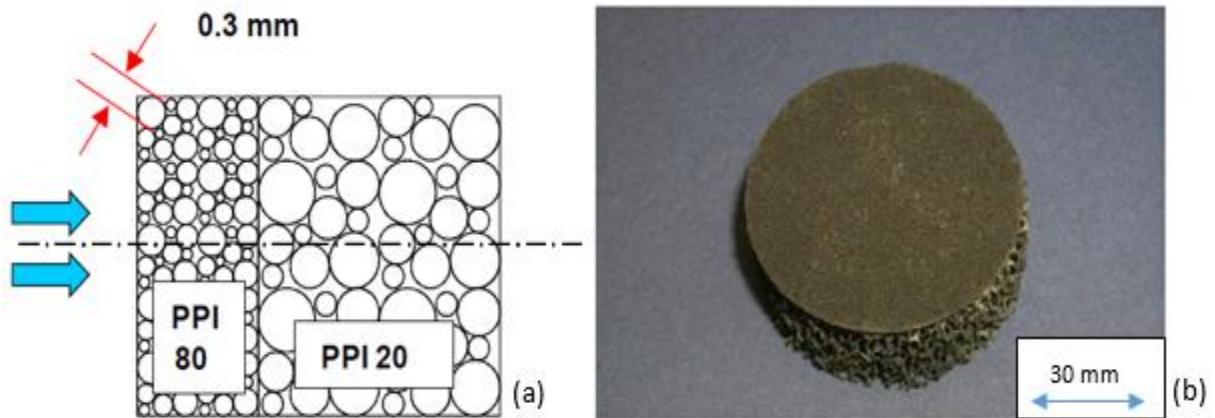


Figure 1.42 - (a) croquis d'une mousse de carbure de silicium 80 ppi / 20 ppi utilisée comme absorbeur solaire, (b) photographie de cette mousse [FEND04 -1].

La mousse de 80 ppi sert à absorber et transférer la chaleur tandis que celle de 20 ppi permet de faciliter l'écoulement de l'air réchauffé, grâce à une plus grande perméabilité. Dans la même étude, une nouvelle méthode, le « Direct-Typing Process », permet d'obtenir des matériaux cellulaires tridimensionnels avec une structure poreuse bien déterminée [FEND04 -1]. La structure 3D (utilisant par exemple SiC) est construite grâce à l'empilement de plusieurs couches minces (Figure 1.43). Cette structure 3D est impossible à obtenir avec un procédé d'extrusion classique.

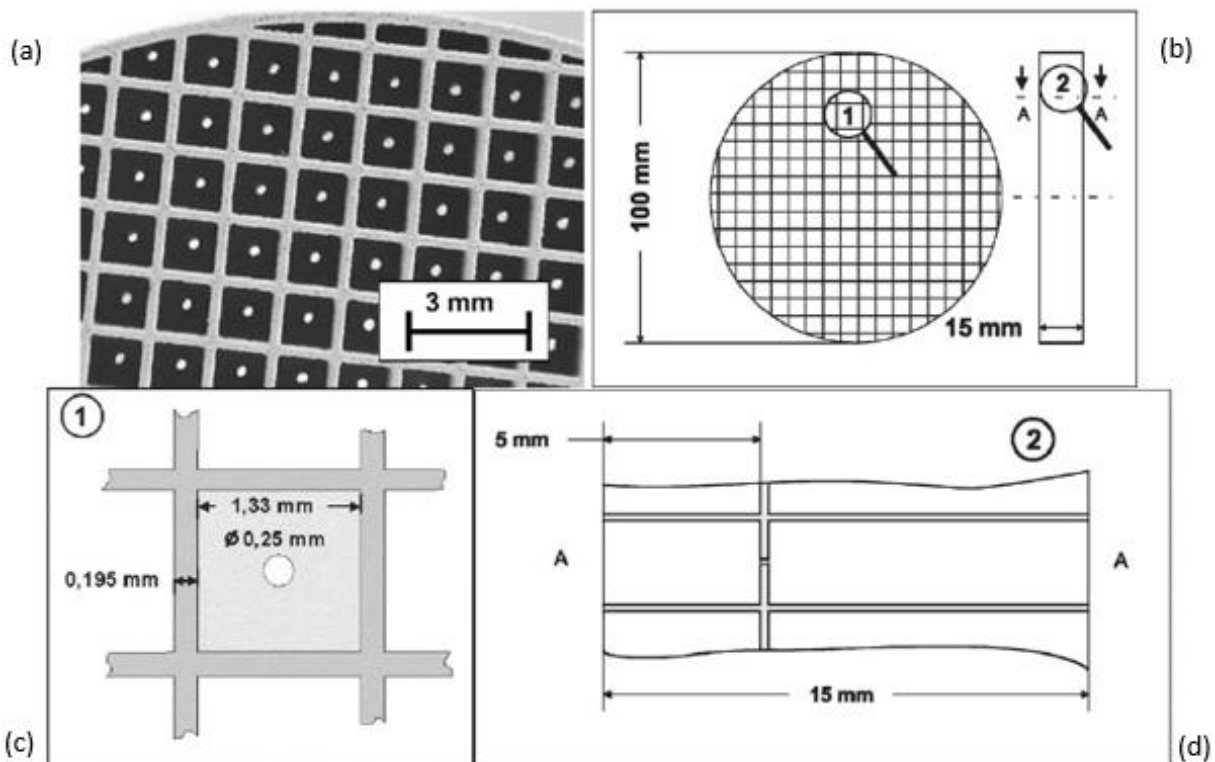


Figure 1.43 - Absorbeur en SiC réalisé par Bauer R&D. (a) photographie de la surface du récepteur, (b) dessin légendé du récepteur, (c) dessin d'un canal du récepteur, (d) dessin d'une section latérale d'un canal [FEND04-1].

Elle est constituée de canaux parallèles à section carrée de 1,33 mm de côté. Dans chaque canal, un plan perpendiculaire à la direction du canal a été ajouté. Ce plan est doté d'un trou permettant d'avoir un écoulement turbulent.

Fend *et al.* ont aussi pu tester un autre matériau caractérisé par un réseau fibreux de SiC (Figure 1.44) [FEND04-2]. Les échantillons sont réalisés par Schott Glas en Allemagne et sont commercialisés sous le nom de « Ceramat FN ». Les fibres de SiC d'un diamètre de 25 μm sont collées entre-elles pour former une couche de 3,5 mm d'épaisseur.

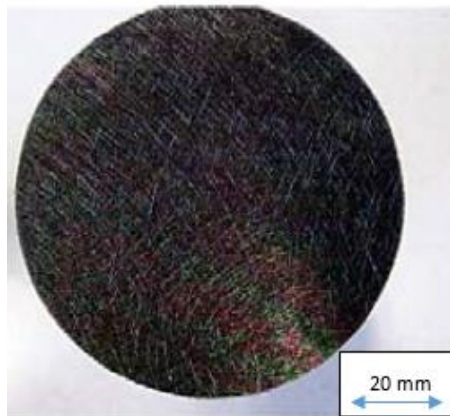


Figure 1.44 - Réseau fibreux de SiC fabriqué par Schott Glas en Allemagne [FEND04 -2].

La société Danoise Héliotech a développé des absorbeurs à base de SiC extrudé, avec une structure en nid d'abeilles à canaux rectangulaires parallèles. La largeur du canal est de 2 mm et l'épaisseur de la paroi entre canaux est de 0,8 mm. Ceci représente un compromis entre une bonne stabilité du matériau et de bonnes propriétés de transferts thermiques. L'absorbeur résiste à des hautes températures (1600 °C) et des températures supérieures à 1000 °C ont déjà été atteintes pour l'air réchauffé en sortie de l'absorbeur [FEND05]. Une autre possibilité est évoquée dans [GUEVELOU13]. Il s'agit de mousses à base de SiC_α . Elles possèdent une grande surface spécifique et une forte porosité (70 %). Dans une autre étude, la fabrication de composites tubulaires infiltrés par du silicium (SiC_f/SiC) est expliquée par Ortona [ORTONA15]. Elle se fait par dépôt électrophorétique de phases matricielles suivi d'une infiltration de silicium en phase liquide. Le composite formé est composé d'une céramique poreuse interne et d'une peau CMC (Composite à Matrice Céramique) dense externe. Une autre architecture, pensée par DLR et formée de canaux à section carrée de 3 mm de côté avec une épaisseur de parois de 0,75 mm a été testée en conditions réelles

[AVILA-MARIN11]. Là aussi SiC est infiltré par du silicium liquide, afin d'améliorer les propriétés thermiques. En 1992, Hoechst-CeramTec a mis au point un absorbeur SiSiC (40 % de porosité) pour DLR, constitué de canaux carrés de 3 mm [AVILA-MARIN11]. La différence notable avec le cas précédent est dans le fait que la céramique était recouverte d'une couche de verre de silice. Cette dernière a pour objectif de diminuer les pertes thermiques par réémission de la céramique. En effet, le verre est plus transparent aux radiations en provenance du soleil plutôt qu'à celles émises par l'absorbeur. Le dispositif (Figure 1.45) améliore les propriétés de résistance à l'oxydation. Cependant, l'idée d'utiliser un récepteur recouvert d'un verre avait déjà été introduite par Flamant *et al.* en 1988 [FLAMANT88].

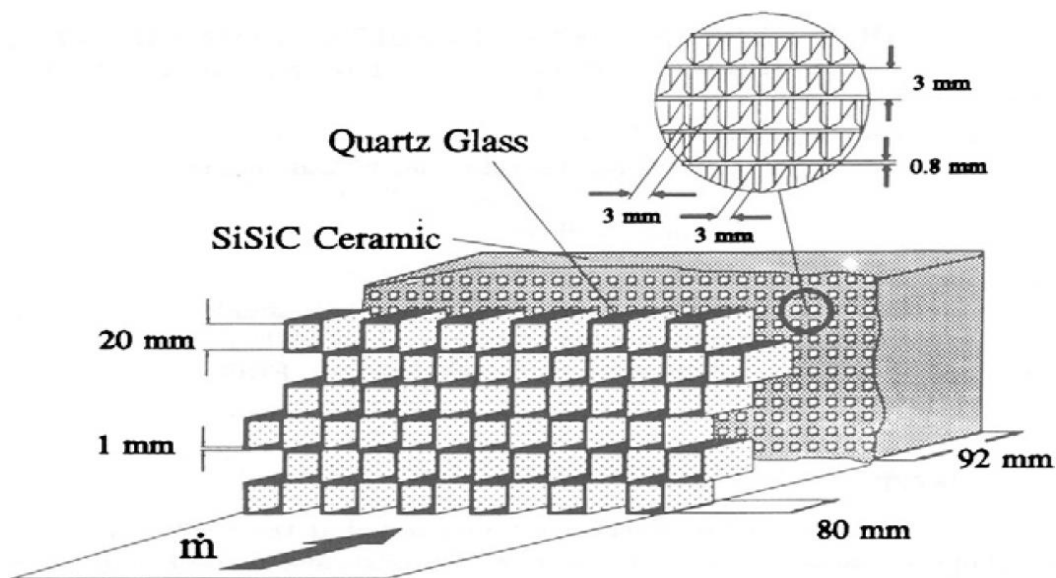


Figure 1.45 - Vue d'artiste de la structure de l'absorbeur recouvert de verre [FLAMANT88].

Une forte porosité est nécessaire pour faire pénétrer la radiation au sein du matériau. Il a été montré que l'intensité de la radiation I est atténuée au sein du matériau alvéolaire par la multiplication des processus de réflexion/absorption, selon l' Eq. 1.7.

$$I = I_0 e^{-kx} \quad (1.7)$$

- I : intensité mesurée.
- I_0 : intensité initiale.
- k : coefficient d'extinction optique.
- x : profondeur du matériau poreux.

En fonction du matériau utilisé, plusieurs modèles peuvent être décrits pour déterminer le coefficient d'extinction [FEND05]. La surface d'échange (entre le fluide et le matériau) du

récepteur solaire doit être optimisée. Cette propriété est caractérisée par la surface spécifique du matériau A_v . Des valeurs importantes de A_v sont obtenues en réalisant des matériaux avec des petits pores ou des fibres de petits diamètres. Dans le cas des mousses céramiques, une loi empirique permet de déterminer la surface spécifique des matériaux en fonction de la densité de pores n_{ppi} . Cette loi est tirée d'analyses numériques de plusieurs micrographies (Eq. 1.8.) [ADLER04].

$$A_v = 35,7 \cdot n_{ppi}^{1,1461} \quad (1.8)$$

Les propriétés thermo-physiques de différentes structures testées sont présentées dans le [tableau 1.3](#).

Tableau 1.3 - Caractéristiques de matériaux élaborés et utilisés dans les absorbeurs solaires. Pour ces valeurs, il est noté ; A : absorbance, k : coefficient d'extinction, A_v : surface spécifique, P_0 : porosité, λ : conductivité thermique.

Matériaux	A	k [m ⁻¹]	A_v [m ² /m ³]	P_0	λ [W/m/K]
Fibres tissées	0,95	2000	8000	0,95	0,08
Catalyseur SiC	0,96	140	1000	0,51	50
Catalyseur SiSiC	0,90	140	1000	0,51	11
Mousse SSiC 10ppi	0,94	191	500	0,76	0,2
Mousse SSiC 20ppi	0,94	406	1000	0,76	0,5
Mousse SSiC 80ppi	0,94	1620	5400	0,76	2,7

La composition du matériau constituant l'absorbeur ainsi que sa géométrie ont une influence sur ses propriétés thermiques. La simulation est un outil de choix pour analyser les propriétés de transfert thermique dans les récepteurs solaires volumiques.

4.3.5. Simulation des propriétés thermiques dans les récepteurs volumiques

La puissance thermique transmise Q [W] entre l'absorbeur (céramique alvéolaire) et le fluide caloporteur est décrite par l'Eq. 1.9 :

$$Q = \alpha A_v V (T_s - T_F) \quad (1.9)$$

- α : coefficient de convection thermique.
- A_v : surface spécifique.

- V : volume total du matériau.
- T_s et T_f : températures du solide et du fluide.

On définit l'efficacité d'un absorbeur volumique comme étant le rapport de la puissance thermique du fluide en sortie de l'absorbeur par la puissance du rayonnement solaire concentré incident [PITZ-PAAL97]. Il a été montré que plus la radiation pénètre au sein du volume (valeur de k petite) et plus la puissance thermique est importante (valeur de αA_v forte) alors plus les pertes par radiation seront faibles et donc meilleure sera l'efficacité. Les propriétés thermiques et d'absorption ont beaucoup été étudiées. Marcos *et al.* ont décrit l'impact des propriétés géométriques de l'absorbeur sur l'écoulement de l'air à travers les pores [MARCOS04]. Wu *et al.* ont modélisé la perméabilité de mousses céramiques utilisées comme récepteur solaire [WU10]. Un modèle a été développé pour prendre en compte le transfert thermique radiatif dû à l'absorption et au transport du rayonnement solaire au sein de l'absorbeur. Wu *et al.* ont montré que des gradients thermiques au sein du matériau peuvent entraîner des zones de déséquilibre [WU11]. Dans ce cas, la viscosité de l'air change avec la température ce qui conduit à une perturbation de son écoulement à travers l'absorbeur. Ils ont aussi montré que la taille des pores avait une forte influence sur la distribution de température au sein de l'absorbeur. Plus la porosité est importante et plus les pores sont gros, plus l'équilibre thermique est réalisé en profondeur de l'absorbeur (Figure 1.46). La taille optimale des pores pour une bonne efficacité thermique est comprise entre 1 et 2 mm.

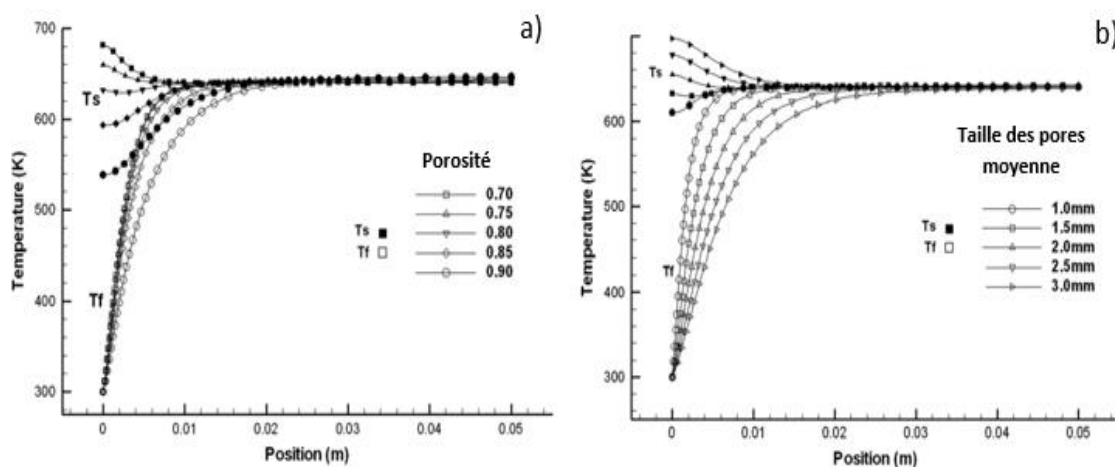


Figure 1.46 - Distribution de température pour le solide et pour l'air pour (a) différentes porosité du matériau (b) différentes taille de pores [WU11].

Les études numériques permettent d’analyser des nouvelles configurations comme par exemple des matériaux avec des niveaux de porosité graduelle qui seraient difficiles à mettre en forme expérimentalement. Ces méthodes numériques reproduisent le comportement thermique de ces matériaux poreux et permettent de choisir la configuration conduisant au meilleur rendement. Roldan *et al.* ont développé une nouvelle méthode de calcul afin de prédire le comportement thermique d’absorbeurs à porosités graduelles [ROLDAN14]. L’étude a été réalisée sur une structure en SiC type nid d’abeilles de section carrée (Figure 1.47). Le but étant d’optimiser la température maximale de l’air en sortie de l’absorbeur tout en préservant ses propriétés (Tableau 1.4).

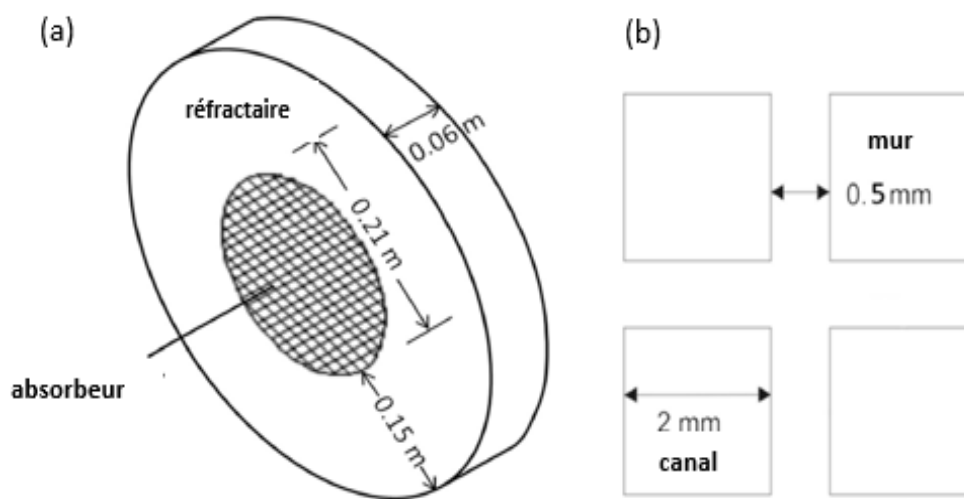


Figure 1.47 - Description de l'absorbeur volumique; (a) dimension du module, (b) dimension de la structure en nid d'abeilles pour une porosité constante.

Tableau 1.4 - Evaluation de l'efficacité et des températures maximales atteintes pour différentes configurations.

Configuration	Porosité	T _{maximale} (K)	Efficacité (%)
Porosité constante	0,48	634,7	47,96
Porosité constante	0,64	678,1	51,83
Porosité constante	0,78	705,4	53,79
Porosité graduelle (direction radiale)	Croissant	937,6	66,47
	Décroissant	1323,1	71,69
Porosité graduelle (en profondeur)	Croissant	785,4	73,90
	Décroissant	829,3	81,99

Cette étude montre que pour une configuration à porosité constante, l’efficacité maximale (53,79 %) est atteinte par l’absorbeur doté de la plus forte porosité. Cependant, les

absorbeurs avec des porosités graduelles permettent d'accroître considérablement l'efficacité. La meilleure efficacité (81,99 %) est obtenue avec une porosité décroissante dans le sens de la profondeur (configuration décrite dans le [tableau 1.5](#)). Cette configuration permet une meilleure pénétration du rayonnement solaire au sein de l'absorbeur et une homogénéité du flux d'air réchauffé, diminuant fortement le gradient thermique.

Tableau 1.5 - Configuration de l'absorbeur présentant la meilleure efficacité.

Porosité graduelle décroissante dans le sens de la profondeur de l'absorbeur volumique	
Porosité	Profondeur (cm)
0,78	0-2 cm
0,64	2-4 cm
0,48	4-6 cm

Gomez-Garcia *et al.* ont modélisé l'atténuation de la radiation solaire au sein d'un absorbeur composé d'un empilement de plusieurs couches en utilisant une méthode de calcul de type Monte Carlo ([Figure 1.48](#)) [GOMEZ-GARCIA15] [GOMEZ-GARCIA14].

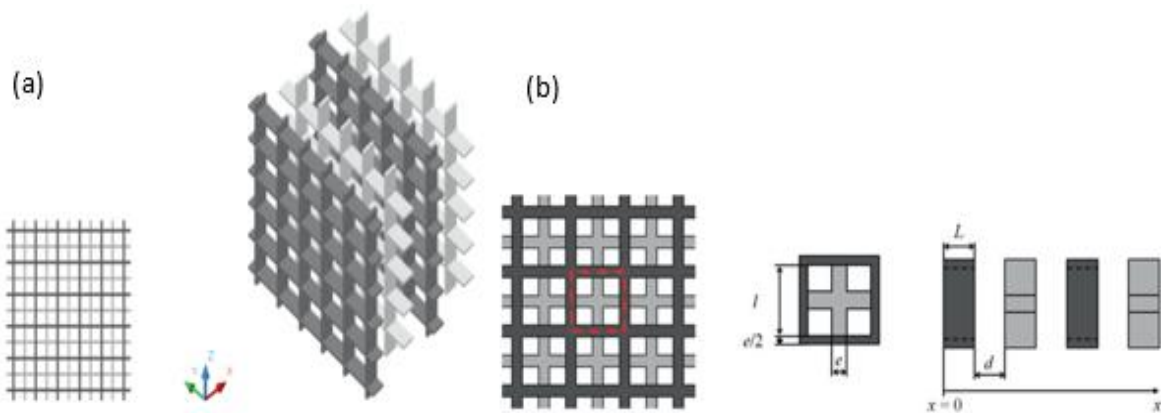


Figure 1.48 - (a) configuration générale de l'absorbeur; (b) représentation d'une cellule élémentaire de l'absorbeur [GOMEZ-GARCIA14].

Il a été montré que les absorbeurs ayant des parois entre canaux fines réduisent de façon non négligeable les pertes par réflexion. Pour une configuration où les couches sont larges et très espacées, la transmittance est basse, augmentant l'efficacité optique de la structure. Les absorbeurs avec des couches larges montrent une meilleure pénétration du rayonnement solaire.

Dans une autre étude, Xu *et al.* ont analysé de façon numérique des mousses céramiques SiC utilisées comme absorbeur solaire (Figure 1.49) [XU11]. Ils ont entre autres étudié l'influence de la porosité, du diamètre moyen des particules de SiC, de la vitesse de l'air et de l'épaisseur de l'absorbeur, sur la distribution de température au sein de cet absorbeur.

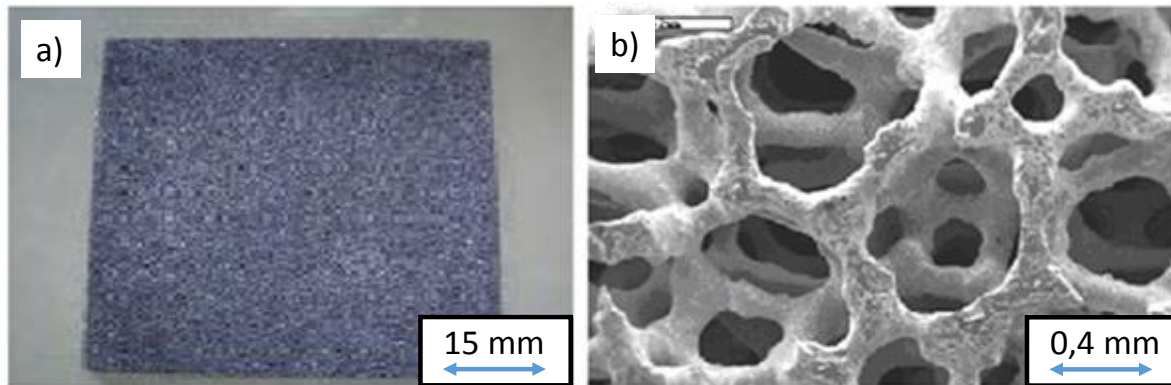


Figure 1.49 - (a) mousse poreuse céramique type SiC, (b) image MEB de la mousse [XU11].

Le modèle se base sur une étude des transferts thermiques au sein du matériau et la résolution des équations se fait par la méthode des différences finies du second ordre. Les principales conclusions sont les suivantes : plus les particules sont grosses, plus la température de l'air est uniforme au sein de l'absorbeur. De même, plus la porosité est élevée, plus la température de l'air est uniforme au sein de l'absorbeur. Pour finir, plus l'absorbeur est épais, plus la température de l'air est homogène et donc plus l'efficacité est améliorée. Pour le même type de mousse et grâce à une analyse dimensionnelle, Bai a montré que la résistance à l'écoulement de l'air augmente quand la température de sortie de l'air augmente. De ce fait, pour les systèmes non pressurisés, il existe une puissance thermique limite du rayonnement concentré incident, menant à limiter la température de sortie de l'air [BAI10]. Wang *et al.* ont analysé l'influence de la distribution du flux de chaleur sur les performances d'un absorbeur en mousse de SiC [WANG13]. La figure 1.50 représente les écoulements au sein de l'absorbeur. Ils ont montré que la distribution du flux de chaleur a un réel impact sur la distribution de température au sein de l'absorbeur. Pour un flux non-uniforme, la température maximale atteinte est plus importante que pour un flux uniforme (ceci ne signifie pas nécessairement que l'efficacité sera meilleure). De plus, les pertes de chaleur en surface de l'absorbeur ne doivent pas être négligées. En outre, plus la porosité est élevée, plus la distribution de température est homogène. Enfin, lorsque l'émissivité de la mousse de SiC augmente, la température moyenne au sein de l'absorbeur diminue.

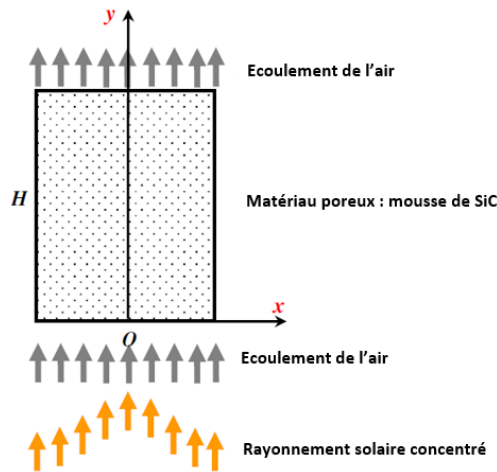


Figure 1.50 - Schéma des écoulements et des procédés de transfert de chaleur de l'air au sein d'un absorbeur solaire [WANG13].

5. Conclusion

L'étude bibliographique a permis de définir et caractériser les différents matériaux alvéolaires compatibles avec une application en tant qu'absorbeur solaire volumique. Néanmoins, il n'existe pas de matériau « idéal » répondant à toutes les caractéristiques requises. Le cahier des charges étant particulièrement complexe, il sera donc nécessaire de faire des compromis. L'innovation est une priorité pour cette thèse ; parmi les matériaux étudiés, les composés biomorphiques constituent une première alternative aux structures de type nid d'abeilles ou aux mousses alvéolaires. La transformation de ces matériaux issus du bois en carbure permettrait de maintenir leur microstructure naturelle si particulière. Pour cela, la céramisation et le renforcement par voie gazeuse (RCVD/CVD) sont des procédés de choix, permettant d'obtenir un carbure (de titane ou de silicium) pur, dense et cristallisé, avec de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et de résistance à l'oxydation. Dans une autre optique, le fort développement de l'impression 3D en fait un procédé à la fois innovant et performant susceptible de conduire à des structures tridimensionnelles de géométrie contrôlée. L'impression 3D de céramique type carbure de silicium fait l'objet de certains travaux mais les recherches sont encore limitées dans ce domaine. Dans une autre approche, la réplique de structures imprimées en polymère par impression 3D de fil fondu est elle aussi peu abordée dans la littérature. Le point commun à toutes ces approches reste le renforcement par voie gazeuse des structures tridimensionnelles.

References bibliographiques

[ADLER04] J. Adler, unpublished data of the Fraunhofer Institute of Ceramic Technologies and Sintered Materials, 2004 Winterbergstrae, 28, 01277 Dresden, Germany, joerg.adler@ikts.fhg.de

[AVILA-MARIN11] A.L. Avila-Marín, Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: a review, *Solar Energy*, 2011, 85, 891-910. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2011.02.002>

[BAI10] F. Bai, One dimensional thermal analysis of silicon carbide ceramic foam used for solar air receiver, *International Journal of Thermal Sciences*, 2010, 49, 2400-2404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2010.08.010>

[BAKLANOVA08] N.I. Baklanova, B. Zaitsev, A. Titov, T. Zima, The chemistry, morphology, topography of titanium carbide modified carbon fibers, *Carbon*, 2008, 46, 261-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.019>

[BEAUCARDET16] « Comment l'impression 3D va changer notre vie » (6 au 19 Janvier 2016). 01net, n°834, p28-41.

[BELKA17] M. Belka, S. Ulenberg, T. Baczek, Fused deposition modeling enables the low-cost fabrication of porous, customized-shape sorbents for small-molecule extraction, *Anal. Chem*, 2017, 89 [8], 4373-4376. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04390>

[BIRON03] M. Biron, Polymère alvéolaire: présentation et propriétés, *Tech. Ing. Plast. Compos*, 2003. AM3550-1.

[BOUIX01] J. Bouix, M.P. Berthet, F. Bosselet, R. Favre, M. Perronet, O. Rapaud, J.C. Viala, C. Vincent, H. Vincent, Physico-chemistry of interfaces in inorganic-matrix composites, *Composites Science and Technology*, 2001, 61, [3], 355-362. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00107-X)

[BRIAL15] A. Brial, 01 Juin 2015. Les procédés d'impression 3D pour les particuliers [En ligne], Disponible sur <http://velocirepraptor.com/les-differentes-procedes-dimpression-3d-fabrication-additive/#impression-par-projection-de-liant> [consulté le 26 Avril 2016].

[CABRERO09] J. Cabrero, Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de 4^{ème} génération, Thèse de l'université de Bordeaux 1, 2009. http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2009/CABRERO_JULIEN_2009.pdf

[CADOFF56] I. Cadoff, Transactions of the American Institute of mining, metallurgical and Petroleum engineers, Transaction AIME, 1956, 197, 248.

[CALIOT12] C. Caliot, Les récepteurs volumiques pour centrales solaires à concentration : état de l'art et perspectives, 13 Juin 2012, Paris.

[CHENG87] D. J. Cheng, W. J. Shyy, D. H. Kuo, M. H. Hon, Growth characteristics of CVD Beta-Silicon carbide, Journal of the Electrochemical Society, 1987, 134, 12, 3145-3149. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2100359>

[CHRISTAN77] F. Christin, R. Naslain, P. Hagenmuller, J.J. Choury, Pièce poreuse carbonée densifiée in-situ par dépôt chimique en phase vapeur de matériaux réfractaires autres que le carbone et procédé de fabrication, French Patent No. 77/26979. Sept. 1977.

[CHU12] J. Chu, Nature's Sunflower May Help Increase Solar Efficiency in CSP Plants, 2012.

[COLOMBO10] P. Colombo, C. Vakifahmetoglu, S. Costacurta, Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity, J. Mater. Sci, 2010, 45, 5425-5455. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4708-9>

[DECKERS14] J. Deckers, J. Vleugels, J.P. Kruth, Additive manufacturing of ceramics: a review, J. Ceram. Sci. Tech, 2014, 05, 245-260. <http://dx.doi.org/10.4416/JCST2014-00032>

[DELETTREZ08] S. Delettrez, Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure silicium, Thèse de l'Université de Bordeaux I, N°3723, 2008. http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2008/DELETTREZ_SOPHIE_2008.pdf

[DRESSLER97] W. Dressler, R. Riedel, Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997, 15 (1-3), 13-47. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436896000467>

[FANTOZZI13] G. Fantozzi, J.C. Nièpce, G. Bonnefont, Les céramiques industrielles : propriétés, mise en forme et applications, 2013, 61-65.

[FEND04-1] T. Fend, R. Pitz-Paal, O. Reutter, J. Bauer, Two novel high-porosity materials as volumetric receivers for concentrated solar radiation, solar energy materials & solar cells, 2004, 84,291-304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.039>

[FEND04-2] T. Fend, B. Hoffschmidt, R. Pitz-Paal, O. Reutter, P. Rietbrock, Porous materials as open volumetric solar receivers: Experimental determination of thermophysical and heat transfer properties, Energy, 2004, 29, 823-833. [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-5442\(03\)00188-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00188-9)

[FEND05] T. Fend, R. Pitz-Paal, B. Hoffschmidt, O. Reutter, Solar Radiation Conversion, 2005, Chapter 5.7 pp.523-546, in Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications (eds M. Scheffler and P. Colombo), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. <http://dx.doi.org/10.1002/3527606696.ch5g>

[FERRIERE08] A. Ferriere, Centrales solaires thermodynamiques, Technique de l'ingénieur, 2008, 1-12. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/energies-renouvelables-42594210/centrales-solaires-thermodynamiques-be8903/>

[FLAMANT88] G. Flamant, T. Menigault, D. Schwander, Combined heat transfer in a semitransparent multilayer packed bed, Journal of Heat Transfer, 1988, 110, 463-467. <http://dx.doi.org/10.1115/1.3250508>

[FRANCHIN15] G. Franchin, P. Colombo, Porous geopolymer components through inverse replica of 3D printed sacrificial templates, J.C.S.T, 2015, 06 [02], 105-112. <http://dx.doi.org/10.4416/JCST2014-00057>

[GISBON01] L. Gibson, M. Ashby, Cellular Solids, Structure and Properties, 2nd edition, Cambridge University Press, 2001.

[GOMEZ-GARCIA14] F. Gomez-Garcia, J. Gonzalez-Aguilar, S. Tamayo-Pacheco, G. Olalde, M. Romero, Numerical analysis of radiation attenuation in volumetric solar receivers composed of a stack of thin monolith layers, Energy Procedia, 2014, 57, 457-466. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.199>

[GOMEZ-GARCIA15] F. Gomez-Garcia, J. Gonzalez-Aguilar, S. Tamayo-Pacheco, G. Olalde, M. Romero, Numerical analysis of radiation propagation in a multi-layer volumetric solar

absorber composed of a stack of square grids, *Solar Energy*, 2015, 121, 94-102.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.04.047>

[GONZALEZ16] J. A. Gonzalez, J. Mireles, Y. Lin, R. B. Wicker, Characterization of ceramic components fabricated using binder jetting additive manufacturing technology, *Ceramics International*, 2016, 42, 10559-10564. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.079>

[GREIL98] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from wood, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, 18, 1961-1983. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00156-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00156-3)

[GREIL01] P. Greil, Biomorphous ceramic from lignocellulosic, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21, 105-118. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00179-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00179-5)

[GREIL13] P. Greil, T. Fey, C. Zollfrank, Biomorphous Ceramics from Lignocellulosic Preforms, dans « *Handbook of advanced Ceramics* », 2013, 527-555. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00029-0>

[GUEVELOU13] S. Guevelou, B. Rousseau, J. Vicente, G. Domingues, C. Caliot, G. Flamant, Etude des propriétés thermo-radiatives de mousses à structure numériquement contrôlée : vers le design d'absorbeurs solaires, 2013.

[HAMMEL14] E.C. Hammel, O.R. Ighodaro, O. Okoli, Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review, *Ceramics International*, 2014, 40, 15351-15370. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.095>

[HAN15] F. Han, Z. Zhong, F. Zhang, W. Xing, Y. Fan, Preparation and characterization of SiC Whisker-Reinforced SiC porous Ceramics for Hot Gas Filtration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, 54, 226-232. <http://dx.doi.org/10.1021/ie503626u>

[HATTA14] H. Hatta, R. Weiss, P. David, Carbon/Carbons and their industrial applications, 2014, chapter 5, pp.87-146, in *Ceramic Matrix Composites : Materials, Modeling, Technology and Application* (eds N. Bansal and J. Lamon). <https://doi.org/10.1002/9781118832998.ch5>

[HON79] M.H. Hon, R.F. Davis, Self-diffusion of ¹⁴C in polycrystalline β-SiC, *Journal of Materials Science*, 1979, 14, 2411-2421.
<http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00737031>

[HUANG08] H. Huang, D. M. Chen, J. F. Tong, B. W. Li, Microstructure study of the SiC coatings on graphite by CVD, *Journal of Aeronautical Materials*, 2008, 28, 2, 50-54.

[IGHODARO12] O.L. Ighodaro, O. Okoli, M. Zhang, B. Wang, Ceramic preforms with 2D regular channels for fabrication of metal/ceramic-reinforced composites, *J. Appl. Ceram. Techno*, 2012, 9, 421-430. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02675.x>

[INNOCENTINI99] M.D.M. Innocentini, V. R. Salvini, V.C. Pandolfelli, The permeability of ceramic foams, *The American Ceramic Society Bulletin*, 1999, 78, 78-84.

[JOSIEK96] A. Joseik, F. Langlais, X. Bourrat, A study of the transition between growth of stoichiometric and silicon-excess silicon carbide by CVD in the system MTS/H₂, *Chem. Vap. Deposition*, 1996, 2, [1], 17-21.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cvde.19960020105/abstract>

[KHADERI14] S.N. Khaderi, V.S. Deshpande, N.A. Fleck, The stiffness and strength of the gyroid lattice, *International Journal of Solids and Structures*, 2014, 51, 3866-3877.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.06.024>

[KLEMM98] D. Klemm, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Vol-I, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, 107-125.

[KOUÉ02] A.E. Koué : Caractérisations électriques et physicochimiques des oxydes sur Carbure de Silicium : Application à une technologie MOSFET. Thèse de doctorat réalisée à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ; 2002. <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2002ISAL0108/these.pdf>

[LEDAIN13] O. Ledain, W. Woelffel, J. Roger, G. Vignoles, L. Maillé, S. Jacques, Reactive Chemical Vapour Deposition of titanium carbide from H₂-TiCl₄ gas mixture on pyrocarbon : a comprehensive study, *Physics Procedia*, 2013, 46, 79-87.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.048>

[LEDAIN14] O. Ledain, Elaboration de matrices céramiques par un nouveau procédé hybride ; imprégnation de poudre et CVI réactive, thèse de l'université de Bordeaux, 2014.
<http://www.theses.fr/2014BORD0177>

[LEDAIN16] O. Ledain, S. Jacques, L. Maillé, Consolidation and conversion of carbon powder into TiC by reactive chemical vapor infiltration, *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36, [3], 481-488. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.008>

[LEE00] Y. Lee, D. Choi, The effect of diluent gases on the growth behavior of CVD SiC films with temperature, *Journal of Materials Science*, 2000, 35, 4519-4526. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004808418609>

[LI12] D. Li, M. Li, Porous Y₂SiO₅ ceramics with low thermal conductivity, *J. Mater. Sci. Techno*, 2012, 28, 799-802. [http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60133-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60133-9)

[LU10] C. Y. Lu, L. F. Chen, C. N. Zhao, L. T. Zhang, Y. D. Xu, Effect of temperature on the chemical vapor deposition of silicon carbide coating, *Material Science and Technology*, 2010, 18, [4], 578-583.

[MALLICK06] D. Mallick, S. Das, O. Chakrabarti, H. Maiti, R. Majumdar, Cellular porous SiC ceramics derived from Indian dicotyledonous woods and their application potential as hot gas filtration materials, *Adv. Appl. Ceram*, 2006, 105, 246-252. <http://dx.doi.org/10.1179/174367606X115913>

[MAMMAR12] M. Mammam, Les types de récepteurs d'une centrale solaire à tour, 2012, 10-11.

[MARCOS04] M. Marcos, M. Romero, S. Palero, Analysis of air return alternatives for CRS-type open volumetric solar receiver, *Energy*, 2004, 29, 677-686. [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-5442\(03\)00176-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00176-2)

[MOHANTY15] S. Mohanty, I. Mantis, A. Chetan, L. Larsen, M. Dufva, J. Emnéus, A. Wolff, Fabrication of three dimensional tissue engineering polydimethylsiloxane (PDSM) microporous scaffolds integrated in a bioreactor using a 3D printed water dissolvable sacrificial mould (conference paper), 19th International Conference on miniaturized systems for chemistry and life sciences, October 25-29, 2015, Gyeongju, Korea.

[MOREIRA04] E.A. Moreira, M.D.M. Innocentini, J.R.Coury, Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24, 3209-3218. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.014>

[MORRIS15] D.G. Morris, A. Lapez-Delgado, I. Padilla, M. Morris, Selection of high temperature materials for concentrated solar power systems: Property maps and experiments, *Solar Energy*, 2015, 112, 246-258.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2014.09.050>

[OHZAWA98] Y. Ohzawa, H. Hoshino, M. Fujikawa, K. Nakane, K. Sugiyama, Preparation of high temperature filter by pressure-pulsed chemical vapor infiltration of SiC into carbonized paper-fiber preforms, *Mater.Sci*, 1998, 33, 5259-5264.

[ORTONA12] A. Ortona, C. D'Angelo, S. Gianella, D. Gaia, Cellular ceramics produced by rapid prototyping and replication, *Materials Letters*, 2012, 80, 95-98.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.050>

[ORTONA15] A. Ortona, T. Fend, H. Yu, K. Raju, P. Filtriani, D. Yoon, Tubular Si-infiltrated SiC_f/SiC composites for solar receiver application—Part 1: Fabrication by replica and electrophoretic deposition, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 132, 123-130.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.029>

[PARIS05] O. Paris, C. Zollfrank, G.A. Zickler, Decomposition and carbonization of wood biopolymers – a microstructural study of softwood pyrolysis, *Carbon*, 2005, 43, [1], 53-66.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.034>

[PIERSON96] H. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Noyes Publication, 1996, New Jersey, USA.

[PIQUERO93] T. Piquero, *Revêtements multicouches de fibres de carbone par RCVD en vue de l'élaboration de composites à matrice métallique*, Thèse de doctorat n°292-93, Université Claude Bernard - Lyon 1, 1993. <http://www.theses.fr/1993LYO10292>

[PIQUERO95] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent, J. Bouix, Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers, *Carbon*, 1995, 33, [4], 455-467.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00170-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00170-5)

[PITZ-PAAL97] R. Pitz-Paal, B. Hoffschmidt, M. Bahmer, M. Becker, Experimental and numerical evaluation of the performance and flow stability of different types of open volumetric absorbers under non-homogeneous irradiation, *Solar Energy*, 1997, 60, 135-150.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X\(97\)00007-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X(97)00007-8)

[PLAISANTIN99] H. Plaisantin, Etude de la carbonisation de fibres cellulosiques, Thèse de l'Université de Bordeaux I, N°2167, 1999. <http://www.theses.fr/1999BOR12167>.

[PLATEAU1873] J.A.F. Plateau, Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires, 1873, Ghent.

[POLZIN15] C. polzin, D. Gunther, H. Seitz, 3D printing of porous Al₂O₃ and SiC ceramics, J. Ceram. Sci. Tech, 2015, 06, 141-146. <http://dx.doi.org/10.4416/JCST2015-00013>

[POPOVSKA05] N. Popovska, D. Streitwieser, C. Xu, H. Gerhard, Paper derived biomorphic porous titanium carbide and titanium oxide ceramics produced by chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R), Journal of European Ceramic Society, 2005, 25, 823–836. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.007>

[QIAN04] J. Qian, Z. Jin, X. Wang, Porous SiC ceramics fabricated by reactive infiltration of gaseous silicon into charcoal, Ceramics International, 2004, 30, 947-951. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.001>

[QIAN05] J. Qian, J. Wang, G. Hou, G. Qiao, Z. Jin, Preparation and characterization of biomorphic SiC hollow fibers from wood by chemical vapor infiltration, Scripta Materialia, 2005, 53, 1363-1368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.08.029>

[QUOILIN07] S. Quoilin, Les centrales solaires à concentration, Rapport de projet, Mai 2007.

[RAMBO08] C.R. Rambo, T. Andrade, T. Fey, H. Sieber, A. Martinelli, P. Greil, Microcellular Al₂O₃ ceramics from wood for filter applications, J. Am. Ceramic. Soc, 2008, 91, 852-859. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02223.x>

[ROLDAN14] M.I. Roldan, O. Smirnova, T. Fend, J.L. Casas, E. Zarza, Thermal analysis and design of a volumetric solar absorber depending on the porosity, Renewable Energy, 2014, 62, 116-128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.06.043>

[SANCHEZ13-1] S. Sanchez, 11 août 2013. 3D natives, L'impression 3D par dépôt de matière fondue, on vous explique tout! [En ligne], Disponible sur <http://www.3dnatives.com/depot-de-matiere-fondue-fdm/> [consulté le 26 Avril 2016].

[SCHEFFER05] M. Scheffer, P. Colombo, Cellular Ceramics : Structures, Manufacturing, Properties and Applications, 2005, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), 122-136.

[SHA06] J.J. Sha, J.S. Park, T. Hinoki, Strength and fracture properties of advanced SiC-based fibers, *Mechanical of Composites Materials*, 2006, 42, [6], 527-534.

[SIEBER00] H. Sieber, Light-weight cellular ceramics from biologically-derived preforms, *Ceramic forum international*, 2000, 77, 21-24.

[SIEBER01-1] H. Sieber, E. Vogli, P. Greil, Biomorphic SiC-ceramic manufactured by gas phase infiltration of pine wood, *Ceramic engineering and science proceedings*, 2001, 22, 109-116.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470294703.ch14/summary>

[SIEBER01-2] H. Sieber, E. Vogli, F. Muller, P. Greil, N. Popovska, H. Gerhard, CVI-R gas phase processing of porous, biomorphic SiC-ceramics, *Key engineering materials*, 2001, 213, 2013-2016. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.206-213.2013>

[SIEBER04-1] H. Sieber, High Temperature Ceramic Matrix Composites – HTCMC-5, Eds: M. Singh et al., The American Ceramic Society, 2004, 407-412.

[SIEBER04-2] H. Sieber, C. Zollfrank, N. Popovska, D. Almeida, H. Gerhard, Gas phase processing of porous, biomorphous TiC-ceramics, *Key engineering materials*, 2004, 264-268, 2227-2230. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.2227>

[SINGH00] M. Singh, Environment conscious ceramics (Eco ceramics), *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2000, 21, 39-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2003.09.004>

[STAROSOLSKI17] Z. Starosolski, D. Ezon, R. Krishnamurthy, N. Dodd, J. Heinle, D. McKenzie, A. Annapragada, Soft tissue models: Easy and inexpensive flexible 3D printing as a help in surgical planning of cardiovascular disorders (conference paper), *Progress in biomedical optics and imaging – proceedings of SPIE*, February 15-16, 2017, Orlando, USA.
<https://doi.org/10.1117/12.2253961>

[STREITWIESER04] D. Streitwieser, Kinetic Investigation of the Chemical Vapor Infiltration and Reaction (CVI-R) Process for the Production of SiC and TiC Biomorphic Ceramics from Paper Preforms, Thèse de doctorat, University of Erlangen, 2004.

<https://opus4.kobv.de/opus4-fau/frontdoor/index/index/year/2005/docId/114>

[STREITWIESER05] A. Streitwieser, N. Popovska, H. Gerhard, G. Emig, Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of highly

porous biomorphic SiC ceramics derived from paper, Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25, 817-828. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.006>

[STREITWIESER06] D. Stretwieser, N. popovska, H. Gerhard, Optimization of the ceramization process for the production of three-dimensional biomorphic porous SiC ceramics by chemical vapor infiltration (CVI), Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26, 2381-2387. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.259>

[STUDART06] A.R. Studart, U. Gonzenbach, E. Tervoort, L. Gauckler , Processing routes to macroporous ceramics: A review, Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89, 1771-1789. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>

[SZCZUREK15] A. Szczurek, A. Ortona, L. Ferrari, E. Rezai, G. Medjahdi, V. Fierro, D. Bychanok, P. Kuzhir, A. Celzard, Carbon periodic cellular architectures, Carbon, 2015, 88, 70-85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.069>

[TAKAHASHI67] T. Takahashi, K. Sugiyama, K. Tomita, The chemical vapor deposition of titanium carbide coatings on iron, Journal of the Electrochemical Society, 1967, 114, 1230-1235. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2426456>

[TANG64] M.M. Tang, R. Bacon, Carbonization of cellulose fibers – I. Low temperature pyrolysis, Carbon, 1964, 2, 211-214.

[THOMSON1887] W. Thomson, On the division of space with minimum partitional area, Philo. Mag, 1887, 24, 503-514. <http://dx.doi.org/10.1080/14786448708628135>

[VAN-LOO89] F.J.J. van Loo, G. Bastin, On the Diffusion of Carbon in Titanium Carbide, Metallurgical Transactions A, 1989, 20A, 403–411. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02653919>

[VINCENT88] H. Vincent, J.L. Ponthenier, J. Bouix, CVD Réactive de SiC sur graphite ; comparaison entre résultats expérimentaux et prévisions thermodynamiques, Journal of Crystal Growth, 1988, 92, 553-570. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90041-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(88)90041-3)

[VINCENT89] C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent, J. Bouix, Effet des conditions expérimentales sur la CVD réactive de couches minces de TiC sur carbone, Journal of Crystal Growth, 1989, 96, 871-880. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90647-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(89)90647-7)

[VOGLI01] E. Vogli, J. Mukerji, C. Hoffman, R. Kladny, H. Sieber, P. Greil, Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gas-Phase Reaction with Silicon Monoxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84, 1236-1240. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00822.x>

[VOGLI02] E. Vogli, H. Sieber, P. Greil, Biomorphic SiC-ceramic prepared by Si-vapor phase infiltration of wood, *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22, 2663–2668. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00131-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00131-0)

[WANG13] F. Wang, Y. Shuai, H. Tan, C. Yu Thermal performance analysis of porous media receiver with concentrated solar irradiation, *Inter. J. of H. and M. Tr.*, 2013, 62, 247-254. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.03.003>

[WEAIRE94] D. Weaire, R. Phelan, A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces, *Philos. Mag. Lett.*, 1994, 69, 107-110. <http://dx.doi.org/10.1080/09500839408241577>

[WILES12] Torresol Energy. Gemasolar [en ligne]. (2012) Disponible sur : <<http://www.torresolenergy.com/TORRESOL/gemasolar-plant/en>> (consultée le 19/10/15)

[WINNE98] A. de Winne, Mesure de la perméabilité et de la diffusivité de matériaux composites, Rapport de stage, document interne au LCTS, 1998.

[WOHLGEMUTH01] M. Wohlgemuth, N. Yufa, J. Hoffman, E. Thomas, Triply periodic bicontinuous cubic microdomain morphologies by symmetries, *Macromolecules*, 2001, 34, 6083-6089. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0019499>

[WU10] Z. Wu, C. Caliot, F. Bai, G. Flamant, Z. Wang, J. Zhang, Experimental and numerical studies of the pressure drop in ceramic foams for volumetric solar receiver applications, *Appl Energy*, 2010, 87, 504-513. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.08.009>

[WU11-1] Z. Wu, C. Caliot, G. Flamant, Z. Wang, Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers, *Solar Energy*, 2011, 85, 2374-2385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2011.06.030>

[WU14] J. Wu, M. Liu, X. Xu, Y. Zhang, X. Lao, A novel Si₃N₄-SiC ceramic used for volumetric receivers, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2014, 11, 246-253. <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12094>

[XU11] C. Xu, Z. Song, L. Chen, Y. Zhen, Numerical investigation on porous media heat transfer in a solar tower receiver, *Renewable Energy*, 2011, 36, 1138-1144. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2010.09.017>

[YANG09-1] Y. Yang, G. Quanguai, S. Jingli, L. Lang, Preparation of SiC foams by CVI-R technique with SiCl₄/H₂/CH₄ system, *Materials Letter*, 2009, 63, 224–226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.059>

[YANG09-2] Y. Yang, W. Zhang, Chemical vapor deposition of SiC at different molar ratios of hydrogen to methyltrichlorosilane, *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2009, 16, 730-737. <http://dx.doi.org/10.1007/s11771-009-0121-4>

[YANG14] X. Yang, H. Hu, Y. Zhang, Z. Chen, Thermal shock properties of 3D-C/SiC composites prepared via polymer infiltration pyrolysis (PIP), *Ceramics International*, 2014, 40, 9087-9094. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.122>

[YOU17] J. You, R. Preen, L. Bull, J. greenman, I. Ieropoulos, 3D printed components of microbial fuel cells: Towards monolithic microbial fuel cell fabrication using additive layer manufacturing, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2017, 19, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2016.11.006>

[ZANCHETTA16] E. Zanchetta, M. Cattaldo, G. Franchin, M. Schwentenwein, J. Homa, G. Brusatin, P. Colombo, Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 370-376. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201503470>

[ZOCCA13] A. Zocca, C. M. Gomes, A. Staude, E. Bernardo, J. Gunster, P. Colombo, SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer, *J. Mater. Res.*, 2013, 28, 2243-2252. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2013.129>

[ZOLLFRANK09] C. Zollfrank, J. Fromm, Ultrastructural development of the softwood cell wall during pyrolysis, *Holzforschung*, 2009, 63, [2], 248-25.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Sommaire

1.	Mise en forme des échantillons.....	95
1.1.	Mise en forme des échantillons de balsa.....	95
1.1.1.	La découpe laser.....	95
1.1.2.	La découpe jet d'eau.....	96
1.2.	Mise en forme des structures tridimensionnelles.....	97
1.2.1.	Impression 3D par dépôt de fil fondu.....	97
1.2.2.	Impression 3D par projection de liant.....	98
2.	Dispositifs expérimentaux d'élaboration.....	100
2.1.	Four tubulaire : traitement thermique haute température.....	100
2.2.	Réacteur CVD/RCVD haute température.....	101
2.2.1.	Le réacteur et son système de pompage.....	101
2.2.1.1.	Description du réacteur.....	101
2.2.1.2.	Etude des profils thermiques du four.....	105
2.2.2.	Dispositif d'introduction des gaz au sein du réacteur.....	106
2.2.2.1.	Généralités.....	106
2.2.2.2.	MTS et SiCl_4	107
2.2.2.3.	Tétrachlorure de titane TiCl_4	107
2.2.2.4.	Dicloromethylsilane (DCMS).....	109
2.2.2.5.	Courbes de vapeur des précurseurs.....	110
2.2.3.	Différentes configurations de porte-échantillons pour les traitements RCVD/CVD.....	110
2.2.3.1.	Porte-échantillon pour traitement CVD/RCVD sur balsa pyrolysé.....	111
2.2.3.2.	Porte-échantillon pour traitement CVD sur préforme 3D.....	112
3.	Caractérisations des matériaux.....	113
3.1.	Préparation des échantillons : découpe, enrobage et polissage.....	113

3.2.	Analyse de la morphologie des échantillons.....	114
3.2.1.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse élémentaire (EDS)....	114
3.2.2.	Microscopie Optique (MO)	114
3.2.3.	Tomographie-X.....	115
3.2.4.	Mesures de surface spécifique (méthode BET)	116
3.3.	Analyse de la structure et de la composition.....	117
3.3.1.	Diffraction des rayons-X (DRX).....	117
3.3.2.	Spectroscopie Raman.....	118
3.3.3.	Microsonde de Castaing.....	119
3.4.	Mesures de porosité	121
3.4.1.	La pycnométrie à l'hélium	121
3.4.2.	Mesure de densité à l'eau	122
3.4.3.	Porosimétrie au mercure	123
3.4.4.	Conclusion sur les mesures de porosité.....	125
3.5.	Etude du comportement thermique des structures.....	126
3.5.1.	Analyses ThermoGravimétriques (ATG) et calorimétrie différentielle (DSC) ..	126
3.5.2.	Diffusivité thermique	127
3.5.2.1.	Mesure photo-thermique microscopique – onde thermique	127
3.5.2.2.	Principe de mesure par photo-réflectance.....	128
3.5.2.3.	Dispositif expérimental	129
3.5.3.	Analyse ThermoMécanique (TMA)	130
3.5.4.	Tests aux chocs et gradients thermiques.....	131
3.6.	Etude des propriétés mécaniques.....	133
3.6.1.	Essais de compression.....	133
3.6.2.	Essai de résistance ligamentaire	134
3.6.3.	Tests de flexion 4-points	135
3.6.4.	Analyse vibrationnelle.....	137
3.7.	Etudes des propriétés optiques : mesure d'émissivité à T_{amb}	138
	Références bibliographiques.....	139

1. Mise en forme des échantillons

1.1. Mise en forme des échantillons de balsa

1.1.1. La découpe laser

La découpe laser est un procédé de fabrication qui consiste à découper la matière grâce à une grande quantité d'énergie générée par un laser et concentrée sur une très faible surface. Le laser peut être pulsé (source de type YAG) ou continu (source CO₂). Actuellement, les lasers à source CO₂ sont largement majoritaires en France. Ils permettent en effet de découper beaucoup plus de matériaux et à une vitesse plus élevée que les lasers pulsés. La focalisation d'un rayon laser permet d'élever la température d'une zone réduite de matière, jusqu'à vaporisation. La puissance d'un laser est adaptée en fonction du matériau à découper et de son épaisseur. La zone affectée thermiquement par le rayon laser est relativement faible, ce qui explique le peu de déformation subi par les pièces découpées. La plus grande contrainte du laser est l'effet thermique associé à l'opération de découpe ou de marquage. Des techniques spécifiques de refroidissement de la matière à découper sont mises en place soit par la diminution de la vitesse, soit par l'apport d'un gaz adapté, soit par l'optimisation des paramètres du laser. La [figure 2.1](#) présente la découpeuse laser à source CO₂ utilisée dans le cadre de la thèse (Trotec – Speedy 3000).

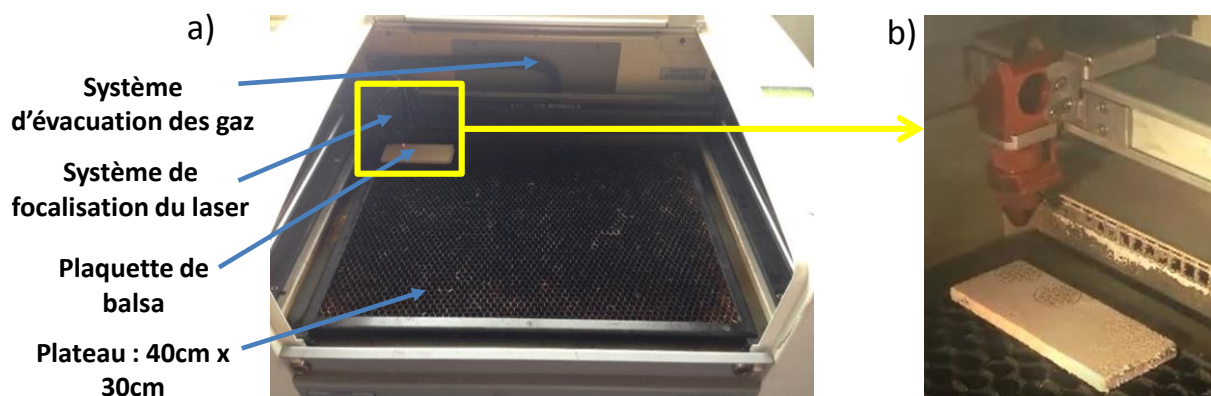


Figure 2.1 - (a) dispositif utilisé pour la découpe laser, (b) agrandissement sur le système de focalisation du laser.

Un système de ventilateurs permet d'évacuer les fumées produites par le laser. Au cours de cette thèse, ce dispositif est utilisé pour générer une macroporosité au sein des échantillons

de balsa (voir [chapitre 3](#)). Le temps de découpe moyen (fonction de la géométrie) est typiquement de 20 secondes par échantillon. La puissance et la vitesse du laser ont été optimisées dans le but d'avoir la découpe la plus nette possible (100 W, 3 m/s). Il faut éviter que le balsa s'enflamme, ce qui est le cas si le laser ne traverse pas l'échantillon et que la découpe doit se faire en plusieurs passes.

1.1.2. La découpe jet d'eau

Le principe de découpe robotisée par jet d'eau consiste à projeter l'eau à très grande vitesse (600 à 900 m/s) sur un matériau afin de le percer. L'eau, par l'intermédiaire d'une pompe très haute pression (de 2 000 à 4 000 bars) est dirigée vers un accumulateur puis propulsée à travers une buse de diamètre compris entre 0,1 mm et 0,4 mm. Deux techniques peuvent être utilisées : la découpe à l'eau pure ou chargée de particules abrasives. Afin d'obtenir des pores de faible diamètre, il est nécessaire d'utiliser la découpe à l'eau pure. Au cours de cette thèse, cette technique a été utilisée pour découper des échantillons de balsa plus épais que ceux percés par laser (voir [chapitre 3](#)).

Voici en [figure 2.2](#) un schéma simplifié du dispositif expérimental. La découpe a été réalisée par une entreprise spécialisée dans le domaine : AJET D'EAU située à Canéjan près de Bordeaux. 18 échantillons ont été réalisés selon le même modèle. Le temps de découpe pour un échantillon est d'environ 3 min.

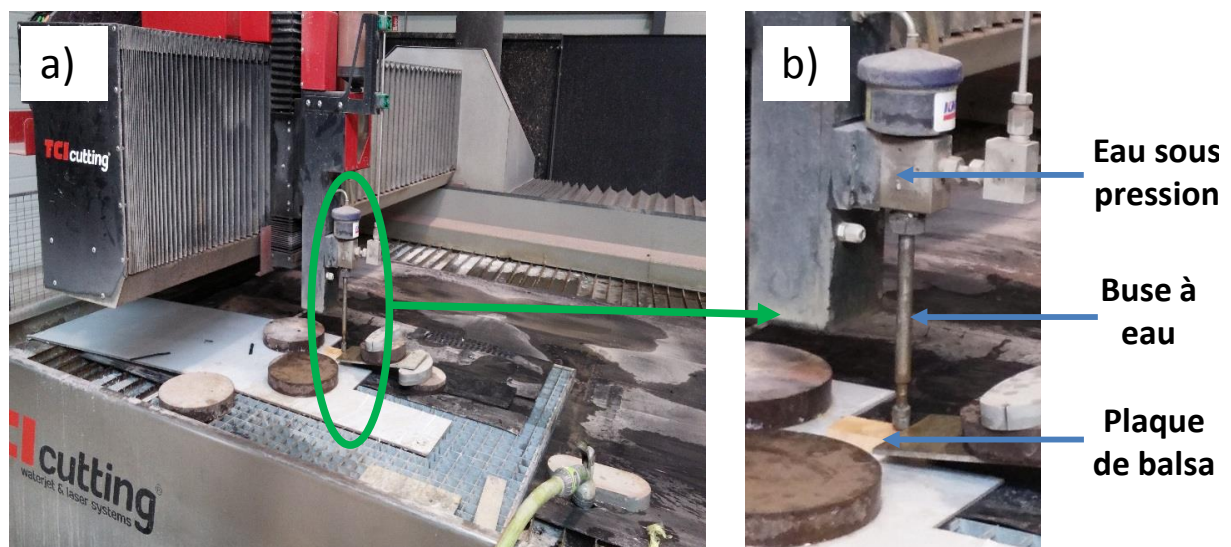


Figure 2.2 - (a) dispositif utilisé pour la découpe jet d'eau, (b) agrandissement sur la buse à eau.

1.2. Mise en forme des structures tridimensionnelles

1.2.1. Impression 3D par dépôt de fil fondu

La technique d'impression 3D par dépôt de fil fondu (FDM : Fused Deposition Modeling) repose sur 3 éléments principaux : un plateau d'impression sur lequel est imprimée la pièce, une bobine de filament qui sert de matériau d'impression et une tête d'extrusion également appelée extrudeur. Le filament est entraîné et fondu par l'extrudeur de l'imprimante 3D : celui-ci dépose le matériau de manière précise couche par couche sur le plateau. L'impression 3D commence par la conception d'un modèle 3D à partir d'un logiciel de CAO (SolidWork dans notre cas).

Le fichier 3D obtenu, le plus souvent au format .STL, est découpé en plusieurs couches 2D via un logiciel dénommé "slicer" (Repetier dans notre cas), dans lequel il est possible de sélectionner les divers paramètres de l'impression (taille de buse, hauteur de couche, taux de remplissage, vitesse d'impression...). Un fichier dit « G-code » contenant l'ensemble des lignes de calcul nécessaires à la réalisation de la pièce est généré. L'imprimante par dépôt de fil chaud utilisée lors de la thèse est disponible au Fablab de Bordeaux (Coh@bit) (Figure 2.3).

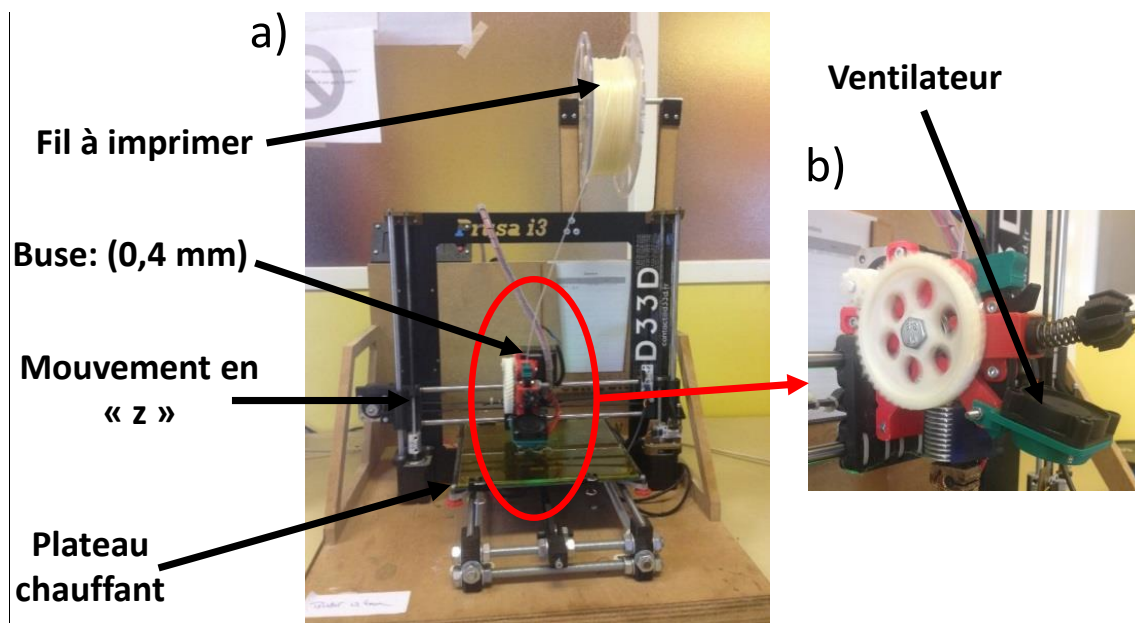


Figure 2.3 - (a) imprimante 3D (FDM) utilisée, (b) agrandissement sur le système de ventilateur.

Elle est pourvue d'une buse de 0,4 mm, d'un plateau chauffant de dimensions : 20 mm x 27 mm. La hauteur maximale de l'objet est de 26 mm. Il est possible d'imprimer soit du PLA

(acide poly-lactique), de l'ABS (acrylonitrile butadiène styrène), ou des matériaux microporeux issus de mélanges moins conventionnels (PORO-LAY : mélange de PVA et d'élastomère). Dans tous les cas, le diamètre du fil à imprimer est de 1,75 mm. Selon le type de matériau imprimé, il est nécessaire d'optimiser la température du plateau chauffant ainsi que celle de la buse d'impression.

Des ventilateurs permettent de durcir le polymère en sortie de buse. Pour cette technique d'impression 3D, la première couche est cruciale. En effet, c'est elle qui va supporter l'ensemble de la pièce. Un film de Kapton est placé sur le plateau chauffant afin d'accroître l'adhérence du matériau déposé. Le temps d'impression est fonction de la taille de la buse, de l'épaisseur des couches, de la vitesse d'impression et bien sûr aussi de la taille de l'objet à imprimer. Au cours de cette thèse, cette technique va permettre d'élaborer des structures tridimensionnelles (type gyroïdes) de différentes tailles, soit en PLA, soit à base d'un polymères microporeux (PORO-LAY) (voir [chapitre 5](#)).

1.2.2. Impression 3D par projection de liant

La projection de liant appartient à la famille des impressions indirectes **[ZOCCA15]**. Son principal avantage est qu'elle n'utilise pas de supports, quelle que soit la morphologie de l'objet à imprimer. En revanche, elle ne permet pas de fabriquer des pièces avec des pores fermés. L'imprimante utilisée dans le cadre de la thèse est une Zprinter 310+ de chez ZCorporation, dont le principe de fonctionnement est illustré en [figure 2.4](#). Cette imprimante est composée de deux bacs juxtaposés, tous deux équipés d'un plateau piloté par un piston. Le premier bac est surnommé le bac de construction et l'autre, le bac de fabrication. Initialement, le bac de construction est rempli de poudre avec le plateau en position basse, tandis que le plateau du bac de fabrication est en position haute ([Figure 2.4.a](#)).

Pour imprimer une couche, le plateau du bac de construction se surélève de quelques microns et, simultanément, celui du bac de fabrication s'abaisse de 100 microns, hauteur correspondant à l'épaisseur d'une couche. Un rouleau permet ensuite d'étaler la surépaisseur de poudre sortant du bac de construction sur le lit de poudre du bac de fabrication. Le liant (ProBinder 20, composé à plus de 95 % d'eau) est alors projeté par une tête d'impression sur la poudre fraîchement étalée suivant la forme indiquée par le fichier CAO ([Figure 2.4.b](#)). Lorsque l'impression est finie, la pièce reste enfouie dans la poudre non

liée. Il faut donc la retirer délicatement pour obtenir la pièce brute d'impression (Figure 2.4.c). Afin que la cohésion entre la poudre et le liant soit satisfaisante, l'impression se déroule à une température d'environ 40 °C et une heure d'attente est recommandée entre l'impression de la dernière couche et le retrait de la pièce du bac de poudre (voir chapitre 4).

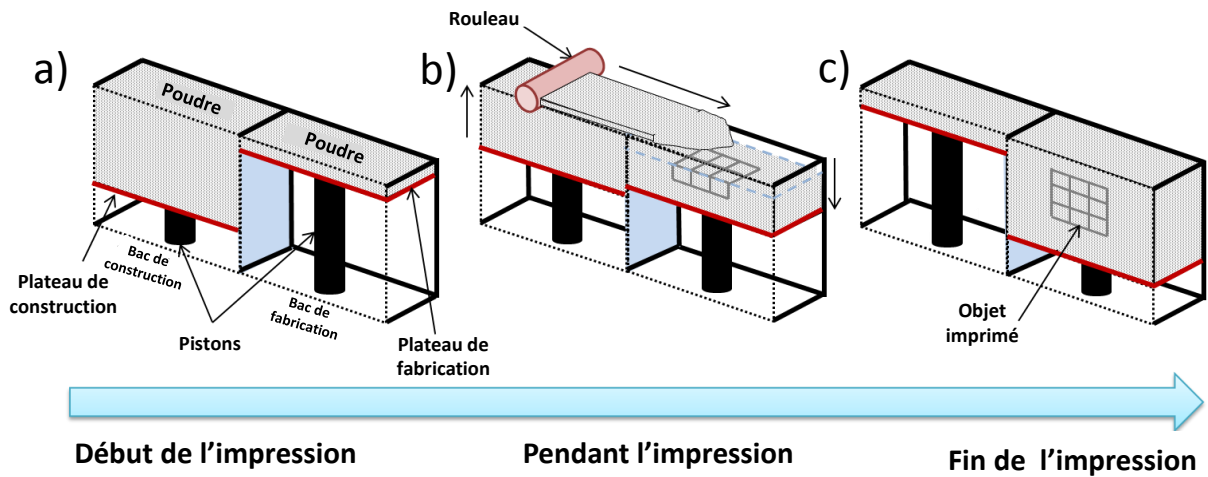


Figure 2.4 - Schéma d'une coupe transversale du procédé d'impression 3D par projection de liant, (a) début de l'impression, (b) pendant l'impression, (c) fin de l'impression.

2. Dispositifs expérimentaux d'élaboration

2.1. Four tubulaire : traitement thermique haute température

Pour réaliser la pyrolyse d'échantillons de balsa et de la résine d'imprégnation des structures 3D à haute température (aux alentours de 900 °C), on utilise un four tubulaire horizontal (Cerhec, 1150 °C) doté de deux zones chaudes dont la température peut être contrôlée séparément (Figure 2.5). L'avantage est de pouvoir réaliser des gradients de température au sein du four tubulaire (ce qui n'a pas été recherché ici). L'atmosphère utilisée est l'argon pur en balayage à P_{atm} . Le four est équipé d'un tube isolant, rectiligne et uniformisant la température, en alumine disposé autour du tube de travail. Ce dernier est en silice pure. Une interface de type eurotherm 2408 permet de programmer le cycle thermique. La température est contrôlée grâce à un thermocouple de type K disposé à l'extérieur du tube de travail. La température maximale recommandée est de 1100 °C. Une pompe à palette permet de faire le vide avant le remplissage du tube avec le gaz inerte (le débit est fixé à 130 cm³/min).

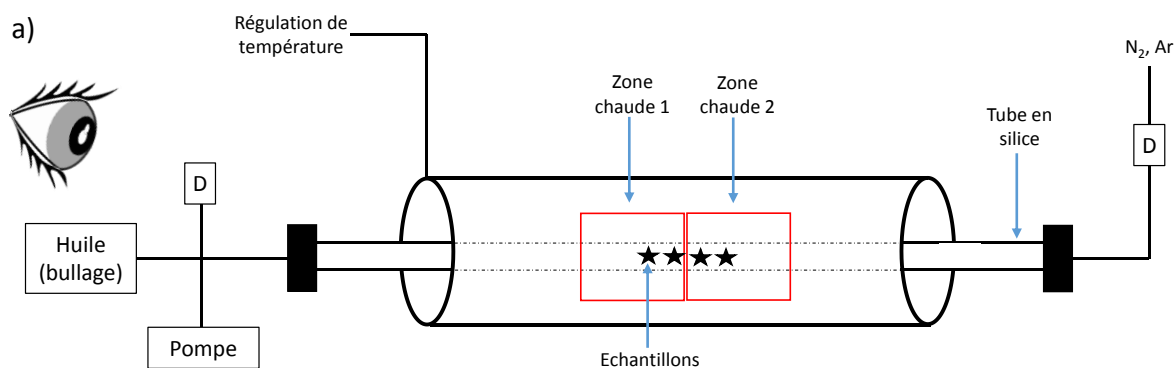


Figure 2.5 - (a) schéma légendé du four tubulaire de traitement thermique (la lettre « D » correspond à des débitmètres), (b) photographie selon l'angle de vision représenté par l'œil.

2.2. Réacteur CVD/RCVD haute température

2.2.1. Le réacteur et son système de pompage

2.2.1.1. Description du réacteur

Le réacteur choisi pour les traitements RCVD et CVD est composé de quatre parties indépendantes :

- Un système d'introduction des gaz réactifs au sein du réacteur.
- Un système de chauffage du réacteur (température maximale de 1500 °C).
- Un réacteur de dépôt.
- Un système de pompage en aval du réacteur ainsi que des pièges cryogéniques.

Le réacteur permet donc l'injection du mélange gazeux, la mise en place d'un substrat de taille et de géométrie désirées et la réalisation de dépôt de carbures par CVD ou RCVD (Figure 2.6). La différence entre ces deux techniques dépendant essentiellement du type de précurseurs et de substrats utilisés. Par rapport à des procédés de frittage classiques, plusieurs avantages de la CVD peuvent être cités :

- Grande pureté des matériaux déposés.
- Contrôle de la stœchiométrie et de la composition des dépôts et par conséquent de leurs propriétés.
- Possibilité d'obtenir des dépôts sur des pièces de formes complexes.

Un four résistif vertical dont la température maximale est de 1500 °C permet le chauffage des échantillons au sein du réacteur. La montée en température est relativement lente pour préserver les éléments chauffants en SiC. Il est donc nécessaire de débiter le chauffage 12 h avant la réalisation du dépôt.

Le dépôt par voie gazeuse se produit dans un tube en SiC, de longueur 140 cm et de diamètre intérieur 6,35 cm (l'intérieur du tube est revêtu de Papyex). Les deux extrémités sont munies de flasques à joints toriques refroidies par de l'eau et des ventilateurs, assurant l'étanchéité du réacteur.

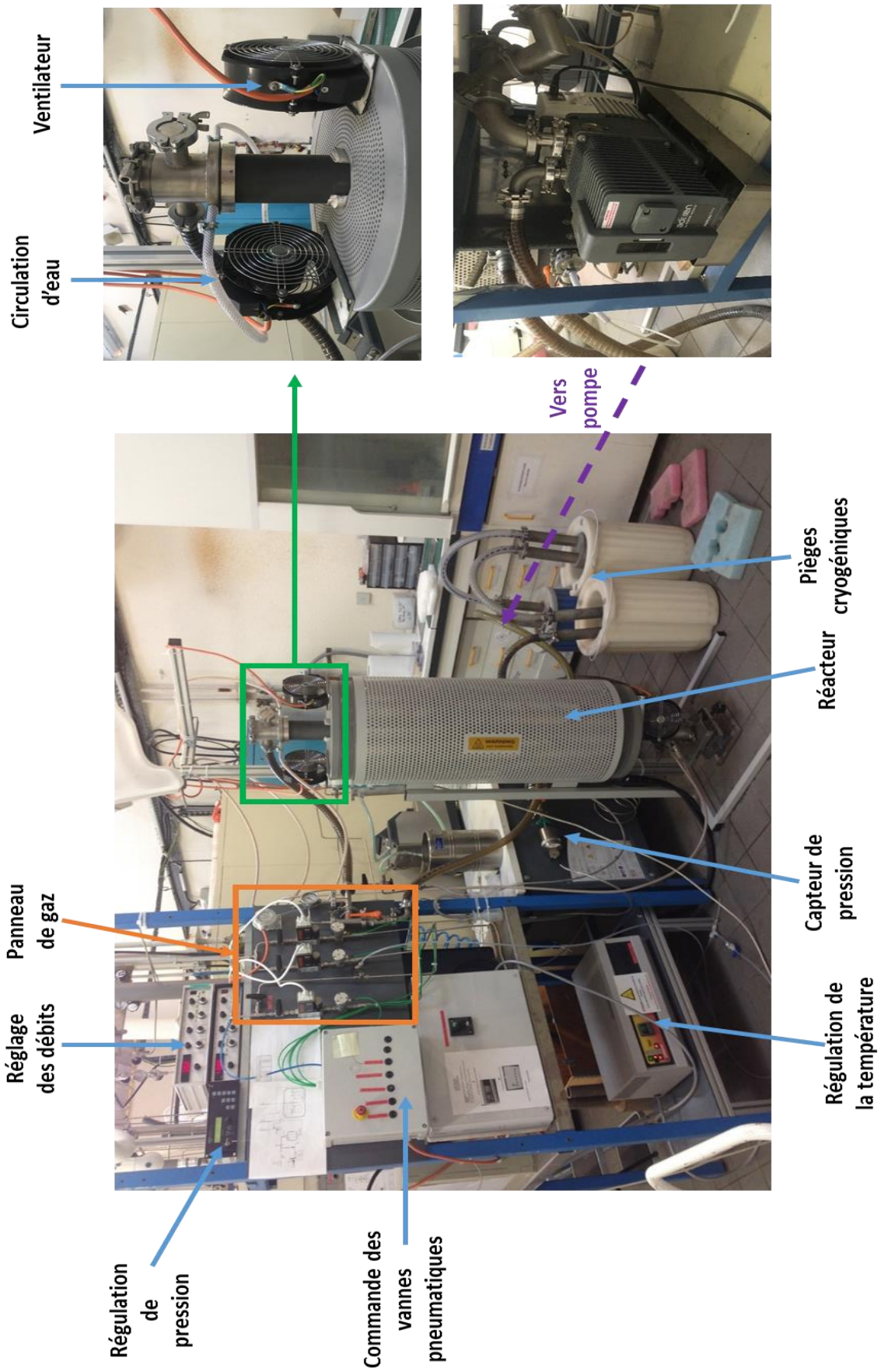


Figure 2.6 - Réacteur CVD/RCVD haute température.

Un four résistif a été préféré à un four inductif pour des raisons économiques et pratiques. Dans les gammes de températures visées (1000 – 1500 °C), deux matériaux étaient envisageables pour le tube constituant l'enceinte réactive ; l'alumine et SiC. En raison de son meilleur comportement sous atmosphère réductrice et sa résistance mécanique et au choc thermique (due à sa faible dilatation thermique : $4,02 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'alumine), le tube en SiC fritté (Saint Gobain) a été préféré. Bien que l'installation permette de travailler à pression atmosphérique, cette condition n'a pas été retenue. En effet, si augmenter les pressions partielles des gaz précurseurs a généralement pour effet d'accélérer la cinétique de réaction, travailler à P_{atm} entraîne un risque dû à la présence de H_2 à haute température (auto-inflammation à 560 °C), en cas de rupture du tube de SiC. Pour réduire le risque d'explosion ou d'incendie, les traitements sont réalisés à basse pression. En cas de remontée accidentelle de la pression, un dispositif de sécurité relié au capteur de pression coupe immédiatement l'arrivée des gaz. Afin de maintenir une bonne étanchéité, des tubes de diamètre externe $\frac{1}{4}$ de pouce et des systèmes de raccordement en acier inoxydable 304L ont été installés aux entrées et sorties du réacteur.

L'alimentation en gaz comporte des débitmètres massiques. Ceux de H_2 ont une gamme de débits qui s'étend de 0 à 300 sccm (standard cubic centimeters per minute). Le débit de MTS s'étend de 0 à 258 sccm. Une ligne d'argon est ajoutée afin de réaliser la purge du débitmètre de MTS après chaque expérience. La CVD de SiC est contrôlée principalement par les conditions de température, de pression totale au sein du réacteur, de composition du mélange de gaz ainsi que par le débit total. Dans le cas d'un précurseur de SiC constitué d'une molécule contenant à la fois silicium et carbone, il est usuel de définir le paramètre α correspondant à la dilution du précurseur (débit $Q_{\text{pré}}$) dans l'hydrogène (débit Q_{H_2}) (Eq. 2.1.).

$$\alpha = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{pré}}} \quad (2.1)$$

Avant chaque traitement, un test de tenue au vide est réalisé pour s'assurer de l'absence de fuite sur les lignes de gaz (la variation de pression ne doit pas dépasser 1 Pa/min). Afin d'éliminer les gaz corrosifs produits, la sortie du réacteur est raccordée à l'aide d'un tube flexible à des pièges cryogéniques en acier inoxydable (refroidis en cours d'expérience par de l'azote liquide). Selon le gaz réactif utilisé (notamment TiCl_4 qui est très agressif), il est nécessaire d'utiliser deux ou trois pièges cryogéniques en série (Figure 2.7).

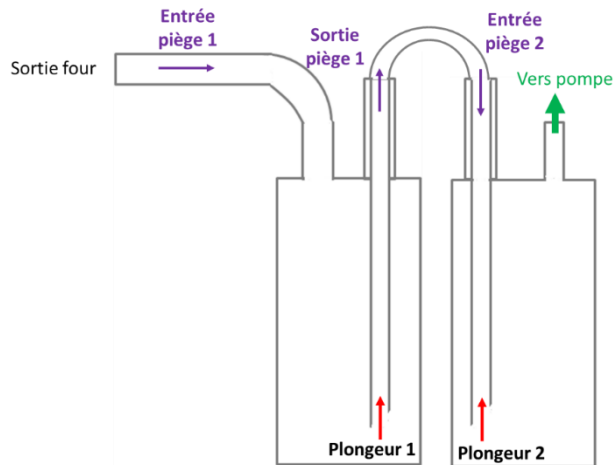


Figure 2.7 - Mise en place de pièges cryogéniques dans le cas d'un traitement CVD ou RCVD.

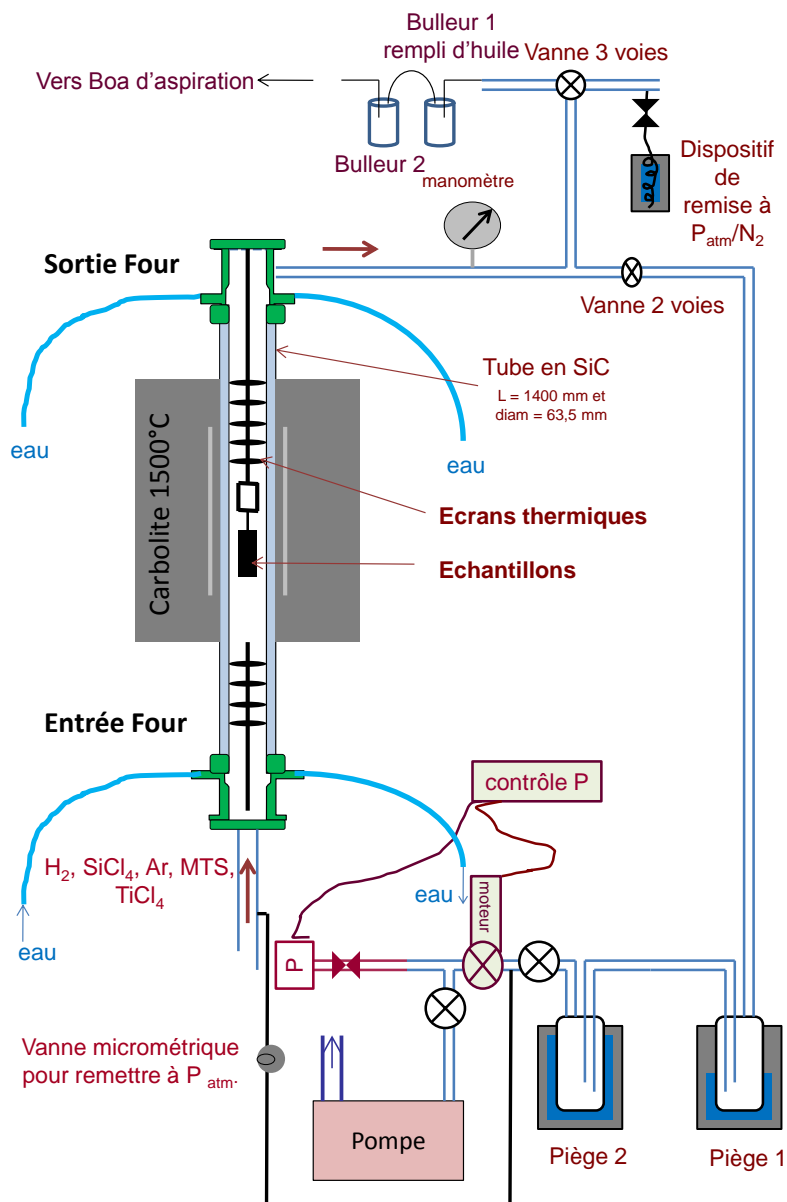


Figure 2.8 - Schéma détaillé du dispositif de RCVD/CVD.

Le raccordement entre les pièges et la pompe se fait à l'aide d'un tuyau en polymère armé. La pompe à palettes (Pompe Adixen 2021 C2) placée en aval des pièges cryogéniques est munie d'une vanne motorisée qui permet de réguler la pression du réacteur (Servo vanne et capteur de pression MKS 600 series®). Un schéma détaillé du dispositif est donné en [figure 2.8](#). La durée de l'expérience peut varier de quelques minutes à plusieurs heures. La durée maximale de dépôt sans interruption est de 6 h.

2.2.1.2. Etude des profils thermiques du four

La zone isotherme la plus chaude ($\pm 5^\circ\text{C}$), dans laquelle les échantillons sont placés au cours des expériences de CVD/RCVD mesure environ 20 cm de long pour une température de consigne de 950°C . La taille de cette zone a été déterminée à partir de profils thermiques réalisés sous H_2 . L'un d'entre eux est représenté sur la [figure 2.9](#) pour une température de consigne de 950°C . Le thermocouple est placé au centre du réacteur et translaté à l'aide d'un passage étanche.

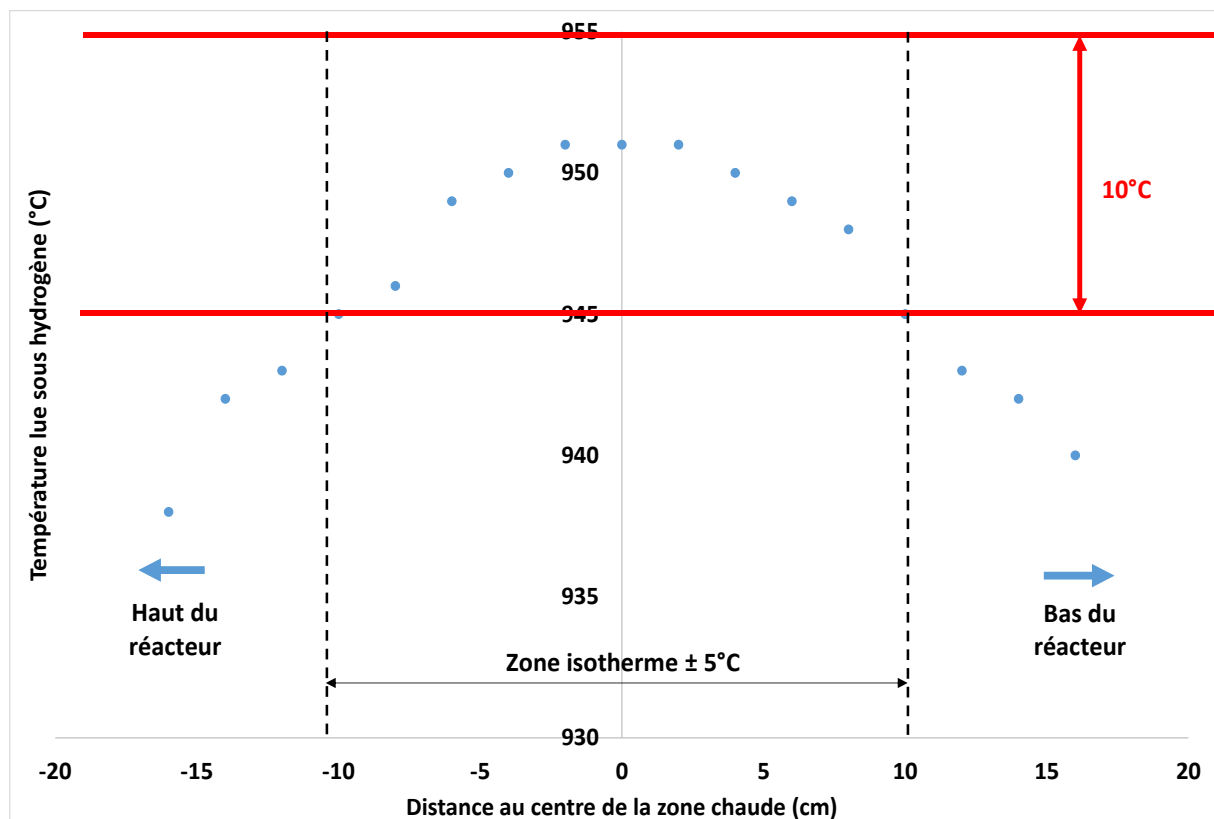


Figure 2.9 - Profil thermique du réacteur CVD/RCVD haute température autour du centre de la zone chaude sous un balayage à 300 sccm. La pression totale est de 50 mbar.

Le profil thermique du réacteur est réalisé dans des conditions typiques de débit et de pression utilisées au cours de la thèse (pression totale de 50 mbar, débit d'hydrogène pur de 300 sccm). Le porte-échantillon est conçu de sorte que les échantillons soient placés au centre de la zone chaude isotherme.

2.2.2. Dispositif d'introduction des gaz au sein du réacteur

2.2.2.1. Généralités

L'introduction des gaz au sein du réacteur vertical se fait par le bas. Les expériences de CVD et de RCVD nécessitent des réactifs chimiques différents. Pour la CVD, le methyltrichlorosilane (MTS) est utilisé alors que pour les traitements RCVD, le tétrachlorure de silicium (SiCl_4) ou tétrachlorure de titane (TiCl_4) sont employés. Pour chaque expérience, les gaz réactifs sont dilués dans l'hydrogène en proportions prédéfinies. Un schéma complet des lignes de gaz est présenté en [figure 2.10](#).

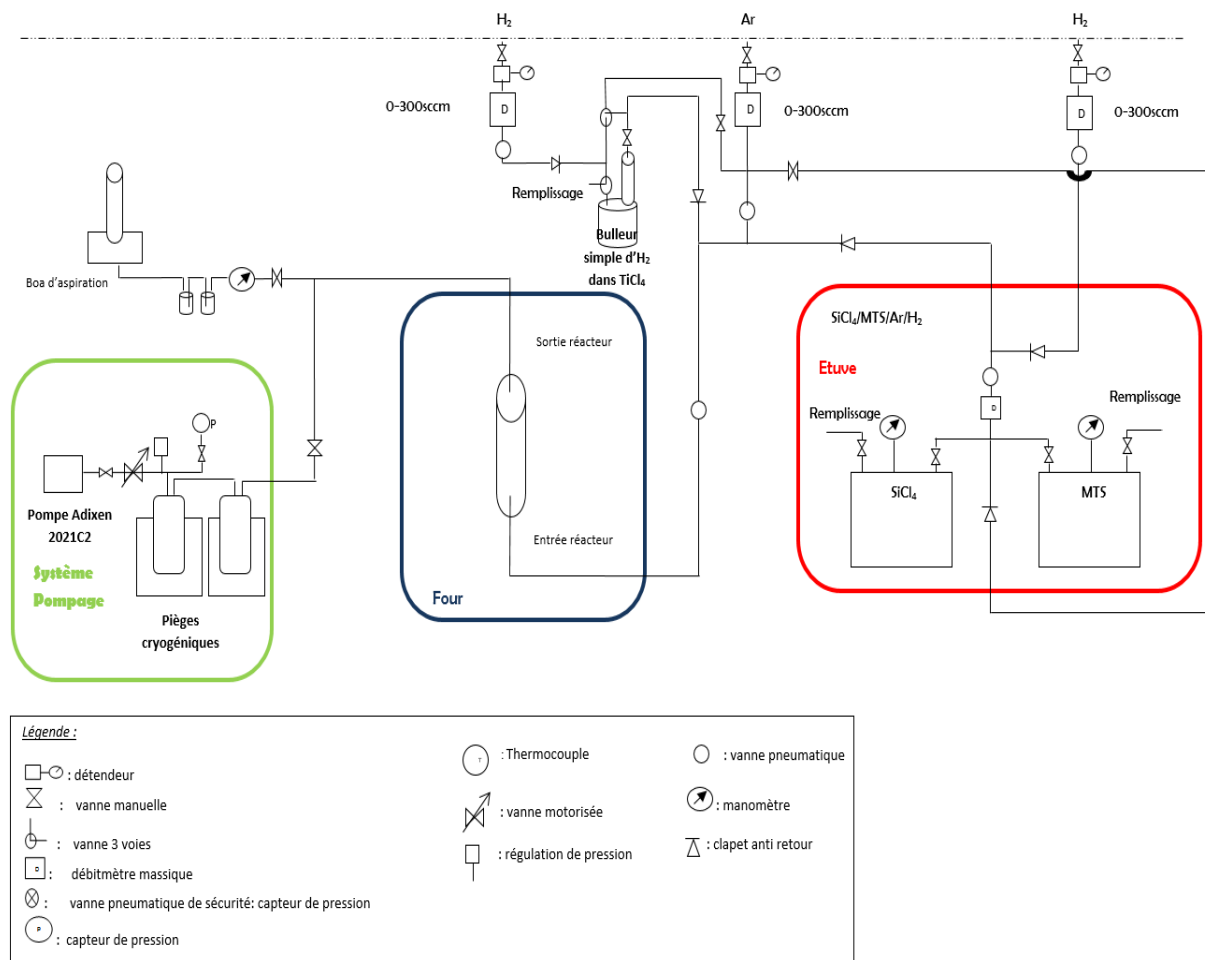


Figure 2.10 - Schéma des lignes de gaz du réacteur RCVD/CVD haute température.

2.2.2.2. MTS et SiCl_4

Le MTS est le précurseur le plus utilisé dans le cadre de la thèse pour déposer SiC par CVD sur des substrats en carbone ou en céramique. SiCl_4 a été utilisé ponctuellement pour la transformation de carbone en SiC par RCVD. Ces deux précurseurs sont stockés sous forme liquide dans des cuves en acier inoxydable situées dans une étuve. En considérant à la fois la pression de vapeur (Figure 2.14) et la pression désirée au sein du réacteur, la température de l'étuve est optimisée pour le bon fonctionnement du débitmètre massique (commun à MTS et SiCl_4). Pour chaque cuve, un système de jauge en verre permet de vérifier la quantité de réactif disponible, afin de suivre la consommation du liquide (Figure 2.11).



Figure 2.11 - Cuve de MTS et de SiCl_4 au sein de l'étuve.

2.2.2.3. Tétrachlorure de titane TiCl_4

TiCl_4 est un des précurseurs les plus utilisés comme source de titane pour l'élaboration par CVD de revêtements contenant cet élément. Dans le cas de la thèse, il est utilisé comme précurseur pour la plupart des traitements RCVD. La méthode d'entraînement de la vapeur de TiCl_4 par barbotage avec l'hydrogène a été adoptée [TOUANEN93]. H_2 est à la fois un gaz vecteur et un agent réducteur (formation de HCl) lors de la réaction globale de dépôt des carbures par RCVD.

A l'ambiante, TiCl_4 est liquide et sa pression de vapeur saturante (P_{TiCl_4}) est plus faible que la pression de travail (P_{tot}) dans le réacteur ($P_{\text{TiCl}_4} = 1,278 \text{ kPa}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Le barbotage de H_2 dans

TiCl₄ se fait à l'aide d'une buse d'introduction de l'hydrogène (en quantité n_{H_2} ou avec un débit Q_{H_2}) dont l'extrémité est proche du fond de la cuve afin de prolonger le séjour du gaz dans TiCl₄ liquide et donc favoriser l'entraînement gazeux. Le bulleur est chauffé à une température de 35 °C afin d'évaporer en excès le TiCl₄. La proportion de TiCl₄ dans le mélange (en quantité n_{TiCl_4} ou avec un débit Q_{TiCl_4}) ne dépend pas de la température de la cuve mais de celle de re-condensation du précurseur au sein d'une colonne à point de rosée (favorisée par une surface d'échange thermique importante).

La colonne est maintenue à 20 °C (température inférieure à celle du bulleur) par un circuit de refroidissement contrôlé par un Ministat®. Cette technique permet de s'assurer que la saturation du gaz vecteur en TiCl₄ est bien atteinte en sortie de la colonne. La quantité de TiCl₄ introduite dépend à la fois de la température de la colonne à point de rosée et de la pression de travail en haut de la colonne, assimilée à la pression de travail P_{tot} . Le taux de dilution r_{tot} de TiCl₄ dans l'hydrogène en sortie de colonne est alors donné par l'Eq. 2.2.

$$r_{tot} = \frac{n_{H_2}}{n_{TiCl_4}} = \frac{Q_{H_2}}{Q_{TiCl_4}} = \frac{P_{tot} - P_{TiCl_4}}{P_{TiCl_4}} \quad (2.2)$$

Pour les conditions de RCVD utilisées au cours la thèse, la pression dans le réacteur est fixée à 50 mbar, soit un taux de dilution de 2,91. C'est la dilution minimale qu'il est possible d'atteindre dans ces conditions. Le taux de dilution de TiCl₄ dans l'hydrogène peut être augmenté par ajout d'hydrogène pur à l'aide d'une ligne d'alimentation en H₂ supplémentaire, parallèle à celle passant par le système du bulleur (Q_{H_2}'). Le taux de dilution r_{tot}' est alors défini par l'Eq. 2.3.

$$r_{tot}' = \frac{n_{H_2} + n_{H_2}'}{n_{TiCl_4}} = \frac{Q_{H_2} + Q_{H_2}'}{Q_{TiCl_4}} \quad (2.3)$$

Pour une valeur désirée de r_{tot}' ($> r_{tot}$) et un débit total Q_{tot} (Eq. 2.4) fixé, le débit d'hydrogène supplémentaire Q_{H_2}' à injecter dans la ligne parallèle est alors donné par l'Eq. 2.5.

$$Q_{tot} = Q_{H_2} + Q_{H_2}' + Q_{TiCl_4} \quad (2.4)$$

$$Q_{H_2}' = \frac{r_{tot}' - r_{tot}}{r_{tot}' + 1} \cdot Q_{tot} \quad (2.5)$$

Le dispositif expérimental mis en œuvre est présenté en figure 2.12.

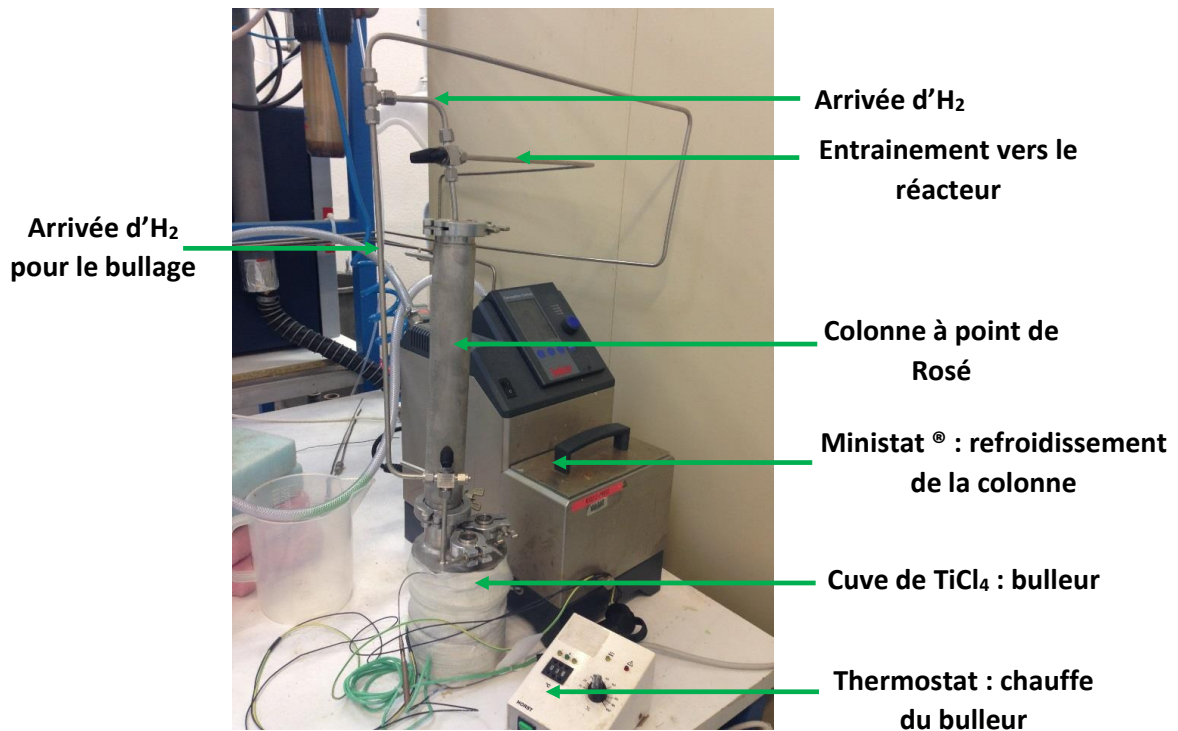


Figure 2.12 - Système complet d'entraînement de TiCl₄.

2.2.2.4. Diclorométhylsilane (DCMS)

Un dispositif différent a été utilisé pour entraîner le diclorométhylsilane (DCMS, SiCl₂CH₃) dans le four de traitement CVD. Le système est basé sur le principe simple de bullage (sans colonne à point de rosée) (Figure 2.13).

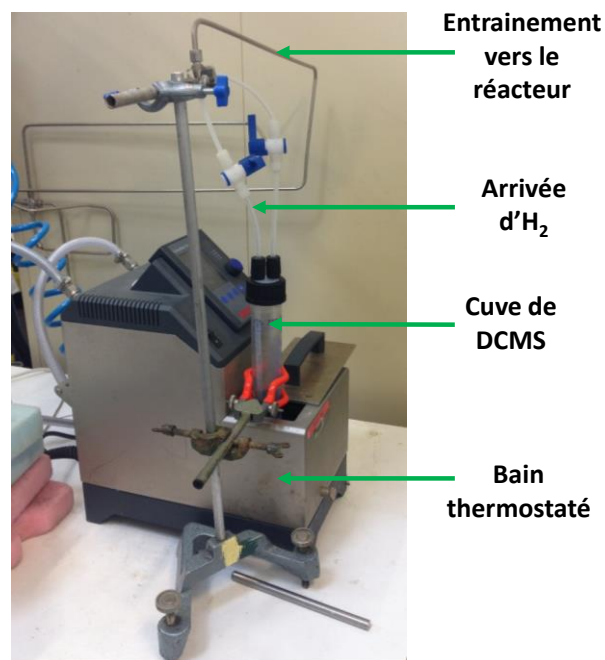


Figure 2.13 - Système complet d'entraînement de DCMS.

Un bain thermostaté permet de réguler la température du DCMS liquide, ce dernier étant transféré sous la hotte aspirante dans une éprouvette graduée de 250 mL. Les tuyaux entraînant les gaz sont dans ce cas en téflon.

2.2.2.5. Courbes de vapeur des précurseurs

Les courbes de pression de vapeur saturante (obtenues expérimentalement) des quatre précurseurs utilisés sont présentés en [figure 2.14](#).

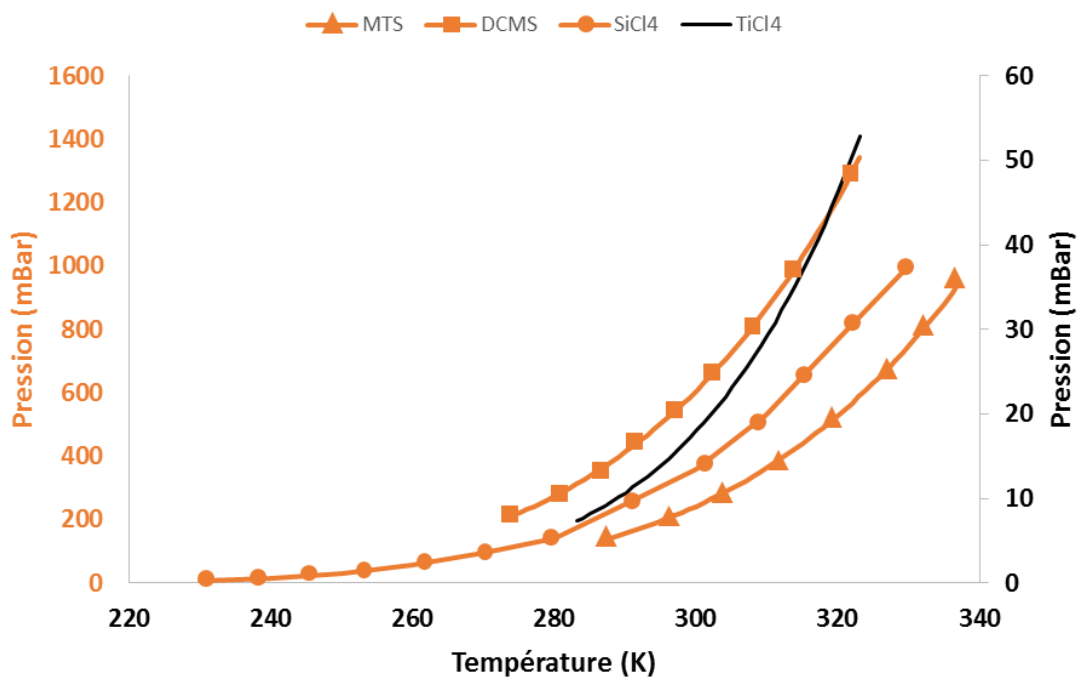


Figure 2.14 – Courbes de pression de vapeur saturante des précurseurs utilisés au cours de la thèse.

2.2.3. Différentes configurations de porte-échantillons pour les traitements RCVD/CVD

Selon le type de traitement réalisé dans le réacteur présenté précédemment, deux configurations de porte-échantillons ont été utilisées.

- (i) traitement CVD/RCVD sur balsa pyrolysé (échantillons de forme circulaire avec un diamètre maximal de 28 mm et une épaisseur maximale de 16 mm).
- (ii) traitement CVD sur préformes 3D en carbone ou en SiC (dimensions maximales : cube de 30 mm de côté).

Pour l'étude des préformes 3D (structures cubiques ou gyroïdes), des traitements de longue durée conduisant à des dépôts relativement épais sont réalisés.

2.2.3.1. Porte-échantillon pour traitement CVD/RCVD sur balsa pyrolysé

Cette configuration, présentée sur la [figure 2.15](#), consiste à introduire de 2 à 8 échantillons (selon la taille de chacun) cylindriques percés par laser ou par jet d'eau (voir [chapitre 3](#)). L'entrée des gaz réactifs se faisant par le bas, les échantillons ont été suspendus afin de limiter la perturbation de l'écoulement des gaz en amont. Le système a été conçu pour placer les échantillons au centre de la zone chaude. Un système en graphite souple (Papyex®) permet d'ajuster la longueur du porte-échantillon pour atteindre la zone isotherme. Des écrans thermiques attachés à un tube en graphite souple sont fixés en haut du réacteur grâce à un crochet en acier inoxydable. Les échantillons sont suspendus à une tresse de carbone traversant le tube de papyex et les écrans thermiques.

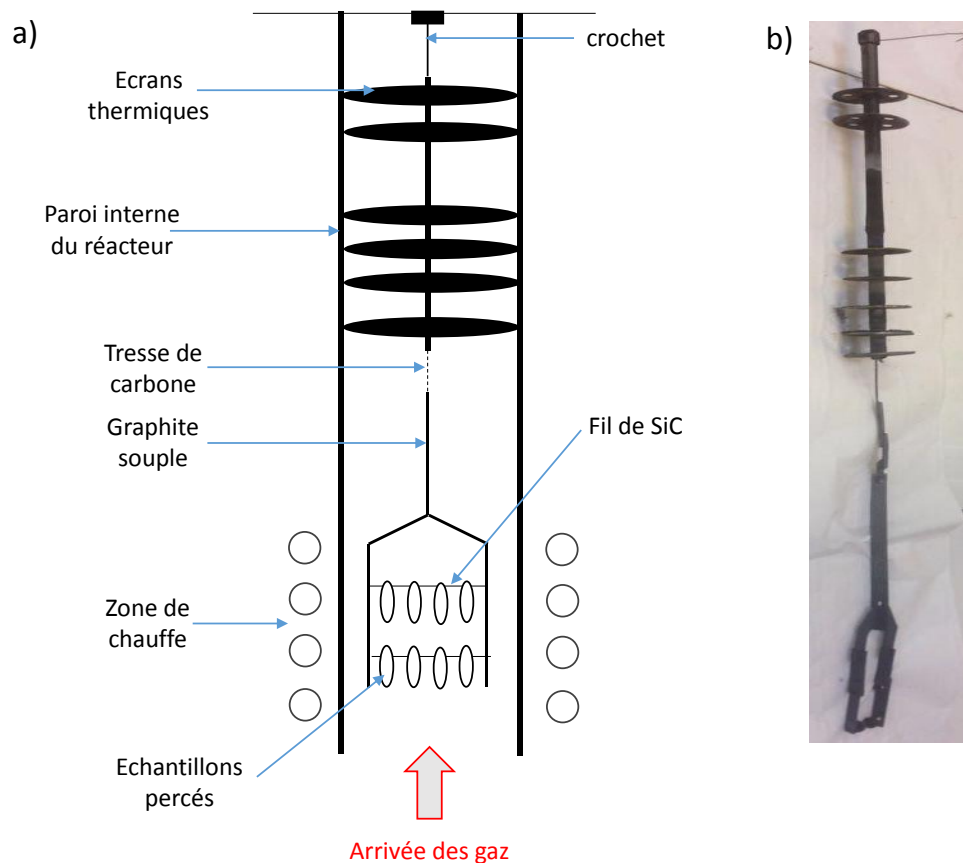


Figure 2.15 - (a) schéma de la première configuration pour les échantillons de balsa, (b) dispositif expérimental utilisé.

Au niveau de la zone chaude, les échantillons sont maintenus par un fil de SiC de 140 μm de diamètre (fibre SCS6), lui-même maintenu par de la colle carbone. Ces fibres ont une bonne tenue en température. Leur diamètre est idéal pour être suffisamment rigide, ne pas trop se fragiliser au cours des traitements et limiter la surface de réaction.

2.2.3.2. Porte-échantillon pour traitement CVD sur préforme 3D

Afin de limiter le dépôt sur les parois du tube en SiC fritté, ce dernier a été protégé. Un dispositif comprenant un tube en silice de 50 cm de long et de 50 mm de diamètre a été utilisé. Du papyex® est plaqué à l'intérieur du tube et de la colle carbone est appliquée à chaque extrémité pour empêcher le passage des gaz. Une traverse en graphite en haut du tube permet de suspendre l'échantillon au centre de la zone isotherme à l'aide d'un fil de molybdène (Figure 2.16). Des joints circulaires en papyex situés aux extrémités du tube de silice permettent de forcer le passage des gaz à l'intérieur du tube (la surface du tube de SiC au niveau de la zone chaude est ainsi protégée).

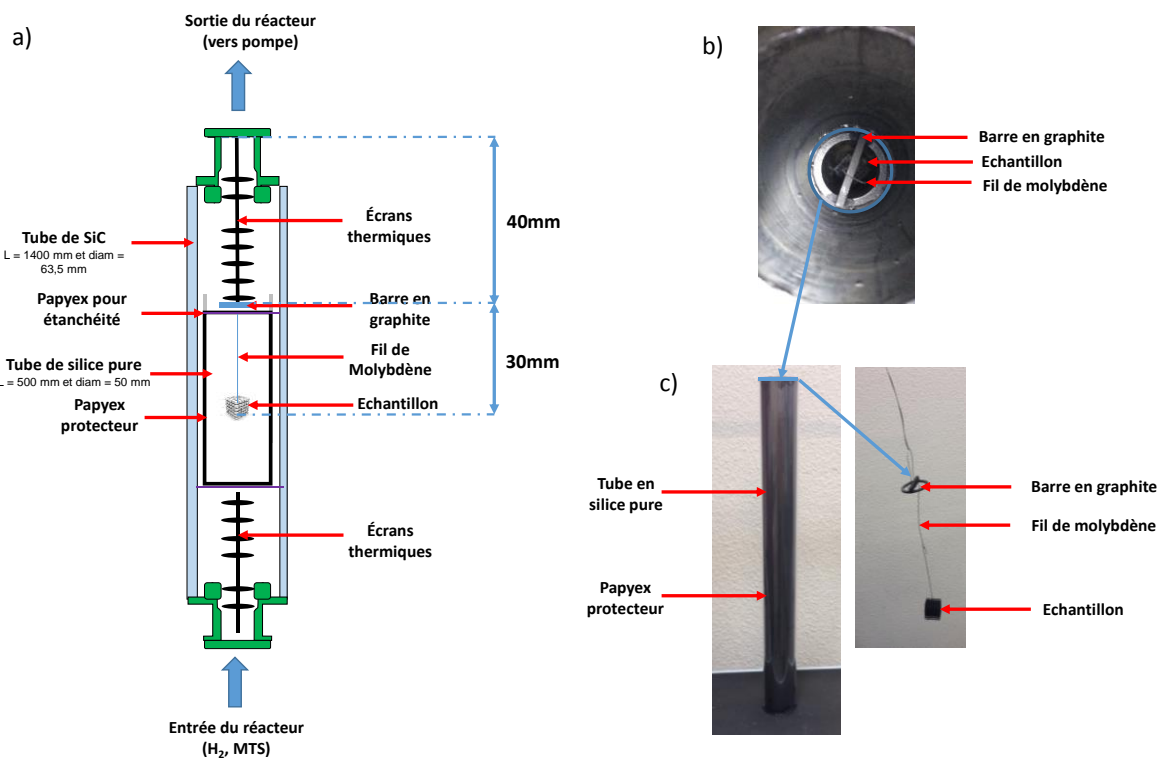


Figure 2.16 - (a) schéma légendé du dispositif d'introduction des préformes 3D, (b) vue du porteur au sein du réacteur, (c) dispositif expérimental détaillé.

Avant chaque traitement CVD, le tube en silice est positionné au-dessus des écrans thermiques situés au bas du réacteur. L'échantillon est ensuite placé au centre de la zone chaude et les écrans thermiques supérieurs sont ajoutés en dernier. L'ensemble peut être facilement retiré du four afin de pouvoir remplacer régulièrement le papyex® protecteur du tube de silice. Ce dispositif a été utilisé pour le renforcement des structures cubiques en SiC, mais aussi des structures gyroïdes en carbone vitreux ou en SiC (voir chapitres 4 et 5).

3. Caractérisations des matériaux

3.1. Préparation des échantillons : découpe, enrobage et polissage

Afin de pouvoir caractériser (par microscopie optique ou par spectroscopie Raman par exemple) les différents échantillons élaborés, ces derniers doivent généralement être découpés puis polis. Certains échantillons friables (généralement à l'état carbone) peuvent être découpés au scalpel. Pour les autres (typiquement après renforcement par CVD/RCVD), une scie à fil diamanté ESCIL a été utilisée. Les échantillons sont ensuite enrobés dans une résine époxyde Epofix Stuers. Après enrobage, les échantillons sont polis avec une polisseuse à pistons Tegra (Stuers[®]). Les conditions de polissage mécanique sont présentées dans le [tableau 2.1](#).

Tableau 2.1 - Conditions de polissage mécanique.

Disque utilisé	Temps (min)	Force (N)	Apport
Grille grain 220	6	20	Eau
Grille grain 660	5	20	Eau
Grille grain 1200	5	20	Eau
Drap 9 μm	5	20	Liquide diamanté
Drap 3 μm	7	20	Liquide diamanté
Drap 1 μm	3	20	Liquide diamanté

Afin d'éliminer les impuretés en surface, les échantillons sont recouverts d'éthanol et placés dans un bain à ultrason. La résine d'enrobage étant isolante, il est primordial d'assurer la conduction électrique le long de la surface polie pour évacuer les charges lors des analyses MEB. La surface, excepté la zone intéressante de l'échantillon est donc recouverte de laque d'argent. Une couche fine d'Au/Pd est ensuite déposée sur la totalité de la surface (l'échantillon compris) par pulvérisation cathodique.

3.2. Analyse de la morphologie des échantillons

3.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse élémentaire (EDS)

La microscopie électronique à balayage permet de produire des images jusqu'à de forts agrandissements de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif. Elle permet également, à partir des interactions électrons-matière, d'obtenir des informations complémentaires sur la composition élémentaire, la structure cristallographique et éventuellement les propriétés magnétiques ou électriques. L'appareil utilisé est un MEB Quanta 400F[®] de FEI. Il permet d'obtenir des images par analyse des électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE). La spectroscopie d'électrons par sélection d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry) donne accès à la composition élémentaire. De par leur faible énergie (≈ 50 eV), les électrons secondaires sont émis depuis les couches superficielles proches de la surface de l'échantillon (profondeur inférieure à 10 nm). Les images obtenues en mode SE représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon (peu de contraste de phase).

Les électrons rétrodiffusés, plus énergétiques (≈ 30 keV) proviennent des couches plus profondes et sont produits en quantité d'autant plus grande que les éléments chimiques du matériau ont un numéro atomique élevé. Les zones de l'échantillon avec un numéro atomique moyen élevé paraissent donc plus claires que celles ayant un numéro atomique faible. Ce contraste permet notamment d'évaluer l'homogénéité chimique d'un échantillon. L'impact d'un électron primaire de haute énergie peut ainsi ioniser un atome d'une couche interne. La désexcitation se produit avec émission de rayons X, dont l'énergie (ou la longueur d'onde) permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. Ces photons X sont analysés en énergie par EDS. Pour la plupart des observations MEB, la tension d'accélération est fixée à 5 kV. Elle est augmentée à 10 kV pour les analyses EDS.

3.2.2. Microscopie Optique (MO)

Pour des observations de routine des matériaux en coupe polie, deux microscopes optiques métallographiques ont été utilisés (LEICA wild VM3Z et Reichert-Jung MF3).

3.2.3. Tomographie-X

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images « en coupe » d'un objet en 3D. Son principe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, par enregistrement (par un détecteur 2D) du rayonnement transmis après traversée d'un objet. Les données acquises lors de la prise de mesure sont collectées suivant des orientations multiples dont le nombre est fonction du type d'appareil et de la finesse de la résolution. À l'aide de ces données, une image numérique 3D est calculée et reconstruite mathématiquement en niveaux de gris. Ces niveaux traduisent point par point le coefficient d'atténuation local du faisceau incident. La tomographie à rayons X permet donc de localiser finement toute hétérogénéité, singularité, vide ou inclusion présents dans tout le volume d'un objet. Le tomographe utilisé, basé à PLACAMAT (PLateforme Aquitaine de CARactérisation des MATériaux), est un tomographe de type industriel, modèle GE v|tome|xs research edition (Figure 2.17) (voir chapitres 4 et 5).

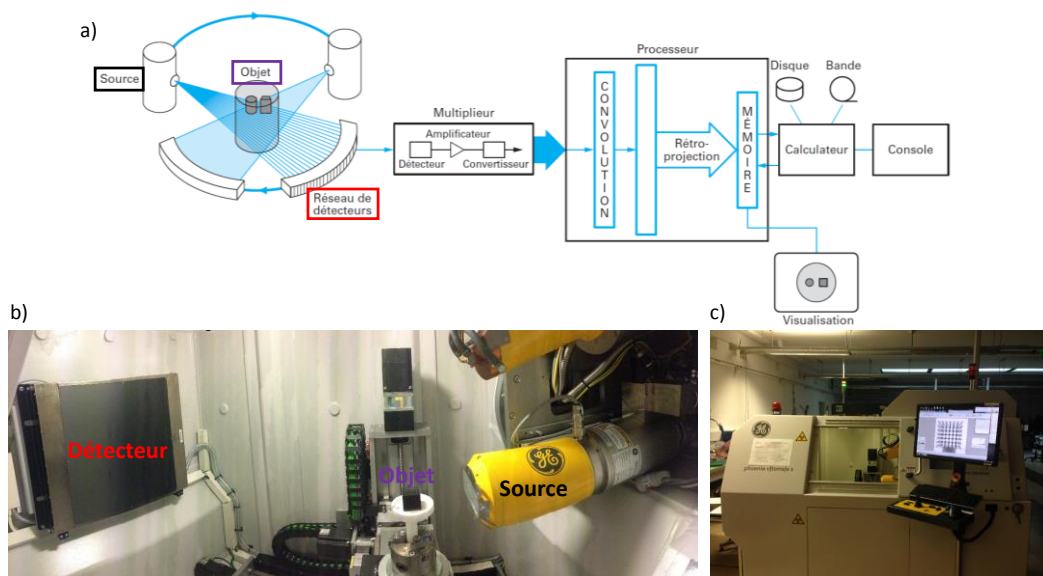


Figure 2.17 - (a) schéma global d'un tomographe, (b) et (c) photographies du dispositif utilisé pour la thèse.

Il est équipé de deux tubes à rayons X (une première source directionnelle de 240 kV, 320 W avec une taille de foyer minimale de 6 μm et une seconde source en transmission, de 15 W avec une taille de foyer minimale de 1 μm), d'un large détecteur flat panel (40 cm x 40 cm, taille de pixel de 200 μm , 14 bit) et d'une platine de rotation d'une capacité de 10 kg. Les échantillons étudiés lors de ces travaux de thèse ont été scannés à l'aide de la source

directionnelle avec une tension accélératrice de 200 kV, une intensité de 300 μA et un temps d'exposition de 500 ms. Pour analyser un échantillon, un ensemble de 2000 radiographies a été enregistré sur 360°. Le temps total de scan est alors d'environ 1 h et la résolution (taille de voxel) est comprise entre 2 μm et 23 μm . La reconstruction 3D de la structure se fait par la méthode de rétroprojection filtrée. Le théorème de projection de Radon établit la possibilité de reconstituer une fonction réelle à deux variables (assimilable à une image) à l'aide de la totalité de ses projections. La transformée inverse de Radon consiste à filtrer toutes les projections et à les propager sur toute l'image dans la même direction où elles avaient été projetées ; d'où le nom de « reconstruction par rétroprojection filtrée » [HORSIN-MOLINARO14]. Une fois le volume reconstitué, il est possible de faire un traitement numérique des images (logiciels « Avizo » et « Image-J »). L'objectif est d'une part de visualiser et caractériser les structures 3D (épaisseur et longueur des ligaments, porosité, rugosité...), mais aussi de simuler leurs propriétés (mécaniques, transport thermique...).

3.2.4. Mesures de surface spécifique (méthode BET)

Des mesures de surface spécifique ont été réalisées par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Elle consiste à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une couche mono-moléculaire autour de l'échantillon solide. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz (qui a été développée par Braunauer Emmett et Teller en 1938). Cette théorie est une extension de celle de Langmuir sur l'adsorption moléculaire monocouche. La section des molécules étant une caractéristique propre pour chaque gaz, il est alors possible de déterminer la surface totale de l'échantillon (produit du nombre de molécules de gaz adsorbées par la surface d'une molécule de gaz) en se basant sur la loi des gaz parfaits (Eq. 2.6.).

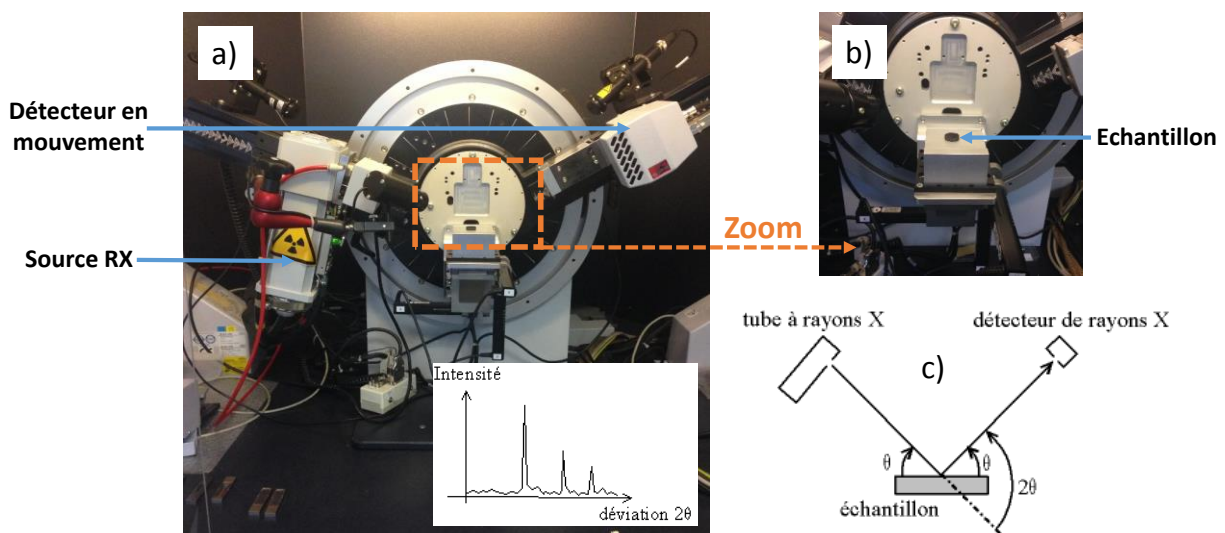
$$P \cdot V = N_{\text{ads}} \cdot R \cdot T \quad (2.6)$$

Où P est la pression totale du gaz, V son volume, N_{ads} la quantité de matière de gaz adsorbée sur la surface, R la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K) et T la température. La mesure a été réalisée par adsorption d'azote (micromeritics Tristar 3000). La limite de mesure de la machine est estimée à 0,3 m^2/g . Cette méthode a notamment permis de déterminer la surface spécifique des treillis cubiques après impression 3D (projection de liant) et après traitement CVI/CVD (voir chapitre 4).

3.3. Analyse de la structure et de la composition

3.3.1. Diffraction des rayons-X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse de la matière cristalline (métaux, céramiques...). L'échantillon est bombardé avec des rayons-X et on analyse l'intensité du faisceau diffusé selon une orientation précise dans l'espace. Un cristal est formé d'un empilement périodique d'atomes. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons-X, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions. Les ondes issues des différents atomes interfèrent; l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions conduisant aux pics de diffraction (interférences constructives). Pour observer le phénomène de diffraction, la longueur d'onde (λ) du faisceau doit être du même ordre de grandeur que les distances entre les atomes. Les résultats sont présentés sous forme de diffractogrammes où l'intensité diffractée est représentée en fonction de l'angle de déviation 2θ . Pour chaque structure cristalline, la position et l'intensité des pics seront différentes. Les positions des pics sont déterminées par la loi de Bragg (Eq. 2.7.). Le dispositif utilisé est un diffractomètre θ/θ D8 Advance[®] de Bruker (CuK α) où $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,15419 \text{ nm}$ (Figure 2.18). Les paramètres utilisés lors des analyses sont présentés dans le tableau 2.2.



$$2 d_{hkl} \sin (\theta) = n \lambda \quad (2.7)$$

- d_{hkl} : distance entre les plans cristallographiques (distance réticulaire) d'indices hkl.

- θ : demi-angle de déviation du faisceau de rayons-X.
- n : ordre de la réflexion.

Tableau 2.2 - Paramètres utilisés lors des analyses DRX.

Gamme Angulaire (°)	Pas d'angle (°)	Temps pour un pas (s)
10 - 90	0,01	0,35

La DRX permet de vérifier la nature, la pureté et la composition des phases cristallisées dans les échantillons analysés. Les diffractogrammes obtenus expérimentalement sont généralement comparés avec ceux d'une base de données (généralement obtenue par modélisation des structures ou expérimentalement). Dans un mélange, plus les pics correspondant à une phase sont intenses, plus la proportion de cette phase est importante. Au cours de la thèse, ce dispositif est utilisé pour vérifier la structure et la pureté de TiC obtenu par RCVD et des dépôts de SiC obtenus par CVD (voir [chapitre 3](#)).

3.3.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la surface d'un matériau. L'analyse se fait par excitation lumineuse du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source monochromatique (laser de longueur d'onde connue), le solide réémet une radiation lumineuse qui est collectée puis analysée en longueur d'onde. Cette radiation comporte deux composantes. La première, très majoritaire, correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement de longueur d'onde (diffusion élastique). Toutefois, un nombre très limité de photons peut interagir avec la matière et donner lieu à une diffusion inélastique (Stokes ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon diffusé nous renseigne alors sur les fréquences de vibration du réseau cristallin (phonon) ([Figure 2.19](#)). Le faisceau laser incident et le faisceau diffusé sont acheminés au travers de l'objectif d'un microscope (x10, x50 ou x100) focalisé sur l'échantillon. Le faisceau diffusé est dispersé à l'aide d'un réseau et analysé à l'aide d'une caméra CCD. On obtient alors un spectre représentant l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du nombre d'onde. Le dispositif utilisé est un microspectromètre Raman Horiba Jobin Yvon[®] de type Labram

HR800. Une source laser He/Ne de 632,8 nm a été utilisée. La puissance du spot sur l'échantillon est inférieure à 1 mW.

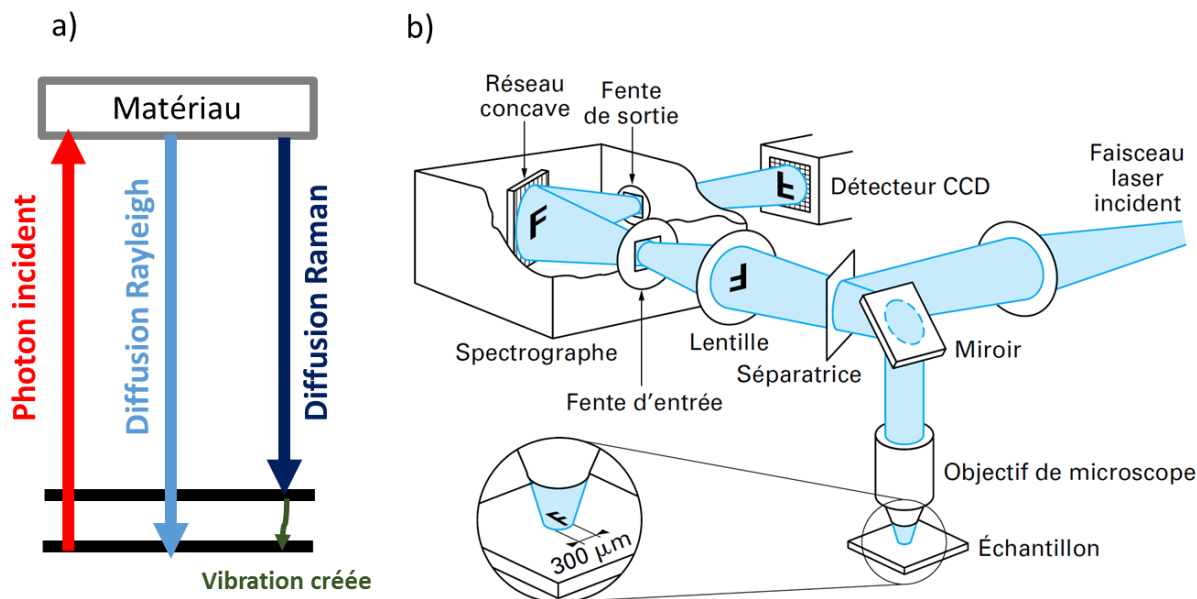


Figure 2.19 - (a) principe général de la diffusion Raman, (b) schéma légendé d'un spectromètre Raman.

Pour la thèse, la spectroscopie Raman a été utilisée pour déterminer la nature des phases et l'organisation structurale des dépôts (amorphes ou cristallins). Elle donne accès à la structure de SiC (3C, 2H, 4H, ...) mais pas à celle de TiC (structure NaCl, voir [chapitre 3](#)) inactive en Raman. Elle permet aussi de montrer facilement la présence de carbone sp^2 graphite ou désordonné (C libre de la PDC par exemple dans les [chapitres 4 et 5](#)).

3.3.3. Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing est une méthode d'analyse élémentaire analogue à l'EDS (canon à électron, émission des rayons-X caractéristiques des éléments), mais l'analyse des RX est effectuée cette fois-ci en longueur d'onde (WDS). Les photons X émis par l'échantillon sont analysés par des spectromètres munis de cristaux analyseurs et de détecteur à RX à ionisation de gaz. Le principe est celui de la diffraction de Bragg. Cette technique permet une meilleure résolution spectrale que l'EDS. Elle est aussi plus précise pour le dosage des éléments légers et permet une analyse quantitative (avec l'utilisation de standards de composition connue). Le dispositif utilisé est une microsonde SX 100 CAMECA, située à PLACAMAT ([Figure 2.20](#)). La source d'électrons est de type LaB_6 (15 kV, 20 nA). Les principaux éléments analysés sont l'oxygène (émission $O K_{\alpha}$, cristal analyseur : pseudo-

cristal, 2D = 60 nm), le silicium (Si $K\alpha$, Pentaerythritol) et le carbone (C $K\alpha$, pseudo-cristal, 2D = 95 nm). Les mesures sont obtenues en pourcentage massique pour chaque élément.

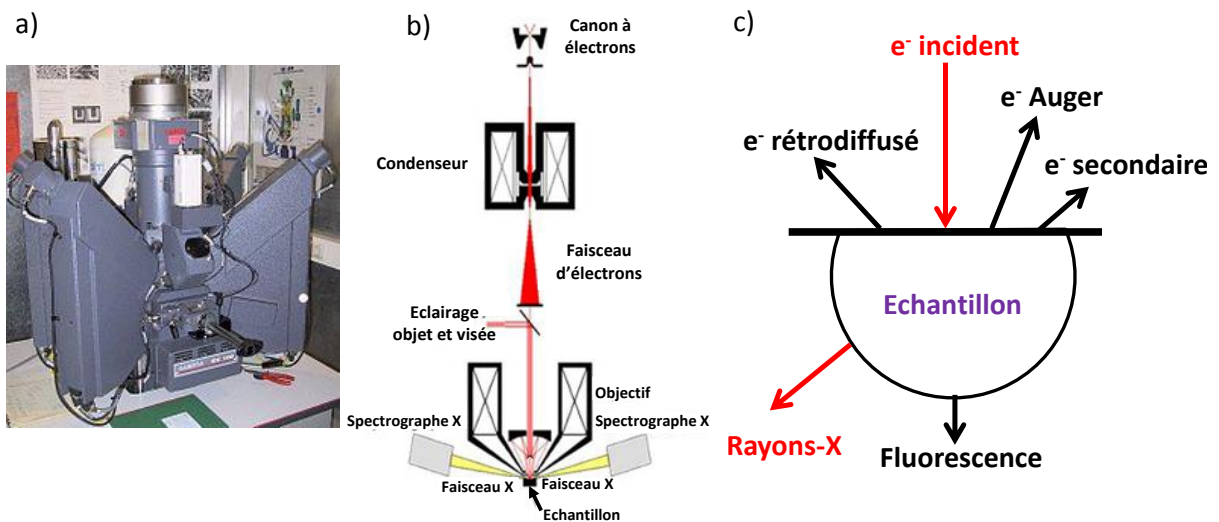


Figure 2.20 - (a) dispositif expérimental utilisé, (b) schéma descriptif d'une microsonde de Castaing, (c) différentes interactions entre les électrons et la matière.

Au cours de la thèse, cette technique est utilisée pour vérifier la pureté des dépôts de SiC élaborés par CVD (stœchiométrie, oxygène résiduel). Elle permet aussi de doser le silicium, le carbone et l'oxygène dans la résine précéramique (SMP-10) utilisée lors des cycles d'imprégnation/pyrolyse des structures 3D (voir [chapitres 4 et 5](#)).

3.4. Mesures de porosité

Trois différentes techniques permettent de déterminer la porosité ouverte microscopique des matériaux : (i) la pycnométrie à l'hélium, (ii) la mesure de densité à l'eau, (iii) la porosimétrie au mercure. La connaissance du volume géométrique (V_g) ainsi que du volume vrai (V_V) correspondant au volume solide du matériau, permettent de déterminer le taux de porosité ($P^{\text{pycno}}_{\%}$) selon l'Eq. 2.8.

$$P^{\text{pycno}}_{\%} = \left(1 - \frac{V_V}{V_g}\right) \times 100 \quad (2.8)$$

3.4.1. La pycnométrie à l'hélium

La pycnométrie à l'hélium permet de déterminer la densité vraie (ρ_V^{He}) d'une poudre ou d'un matériau massif d'après la mesure de son volume et connaissant sa masse totale. Le pycnomètre est constitué de deux enceintes ; une cellule de référence de volume $V_{\text{référence}}$ et une cellule de mesure de volume V_{mesure} (Figure 2.21). On injecte de l'hélium à une pression donnée dans l'enceinte de référence vide (P_1). L'hélium est ensuite détendu dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon. La variation de pression ($P_2 - P_1$) permet de déterminer le volume réel (V_V) de la phase solide (hors porosité fermée non accessible) par application de la loi de Mariotte (découlant de la loi des gaz parfaits) selon l' Eq. 2.9.

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot (V_{\text{référence}} + V_{\text{mesure}} - V_V)$$

Soit :

$$V_V = V_{\text{mesure}} - V_{\text{référence}} \cdot \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right) \quad (2.9)$$

Connaissant la masse de l'échantillon (m_E), on détermine la densité vraie par l'Eq. 2.10.

$$\rho_V^{\text{He}} = \frac{m_E}{V_V} \quad (2.10)$$

En pratique, l'échantillon de volume géométrique V_g connu (par exemple déterminé par mesure au pied à coulisse), est introduit dans la cellule de mesure. Différents volumes de cellule de mesure (1 cm³, 3,5 cm³ ou 10 cm³) permettent de minimiser le volume mort. Le volume vrai de l'échantillon est obtenu à partir d'une moyenne de 10 mesures.

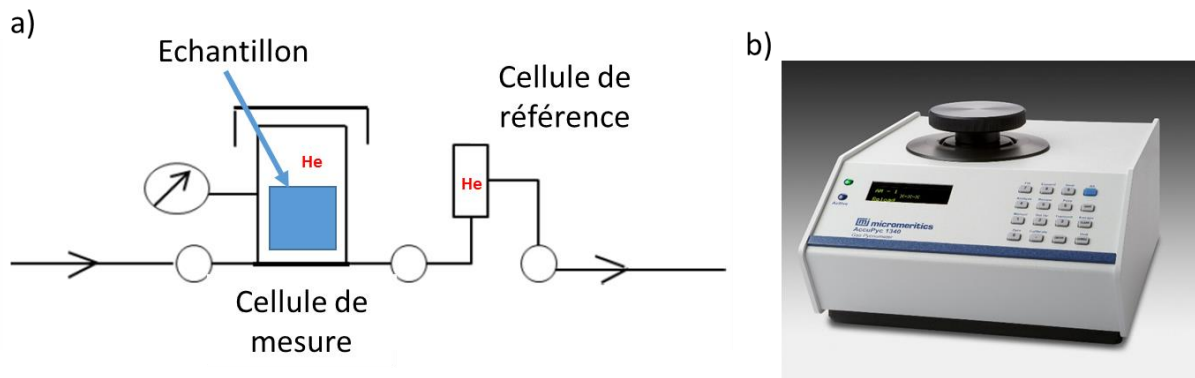


Figure 2.21 - (a) schéma simplifié du pycnomètre à Hélium, (b) photographie du pycnomètre utilisé.

Le dispositif utilisé est le pycnomètre Accupyc 1340® de Micromeritics. En raison de son faible diamètre atomique, l'hélium permet d'accéder à l'ensemble des porosités ouvertes du matériau, ce qui donne une valeur précise de son volume vrai. Cependant, la détermination du volume géométrique par mesure au pied à coulisse est impossible pour des formes complexes. D'autres techniques vont donc être utilisées.

3.4.2. Mesure de densité à l'eau

La technique de mesure de densité à l'eau (Figure 2.22) est un moyen rapide de déterminer la densité apparente (ρ_{app}^{eau}), caractérisant la masse de matériau contenu dans un volume comprenant le volume d'air interstitiel, ainsi que le taux de porosité accessible à l'eau ($P^{eau\%}$).

La détermination de la porosité se fait à partir de trois mesures de masse :

- La masse de l'échantillon sec (m_{sec}).
- La masse de l'échantillon imprégné d'eau sous vide (dans un dessiccateur) et immergé dans l'eau (m_{imm}).
- La masse de l'échantillon imprégné d'eau puis égoutté (m_{tot}).

On démontre que la densité apparente (ρ_{app}^{eau}) et le taux de porosité ($P^{eau\%}$) peuvent être respectivement déterminés par les Eq. 2.11. et 2.12.

$$\rho_{app}^{eau} = \frac{m_{sec}}{m_{tot} - m_{imm}} \quad (2.11)$$

$$P^{eau\%} = \frac{m_{tot} - m_{sec}}{m_{tot} - m_{imm}} \quad (2.12)$$

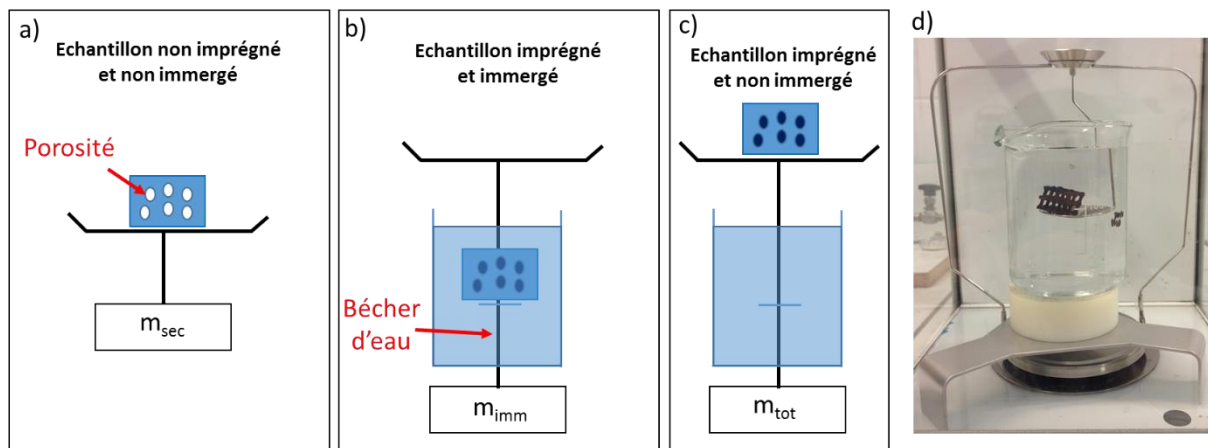


Figure 2.22 - Schéma de mesure des différentes masses par densité à l'eau, (a) masse de l'échantillon sec, (b) masse de l'échantillon immergé, (c) masse de l'échantillon imprégné, et (d) dispositif expérimental utilisé.

La technique est simple de mise en œuvre. Elle nécessite d'effectuer des pesées et imprégnations sous vide pendant au moins 1h30. La difficulté principale est liée à la reproductibilité de l'étape d'égouttage du matériau pour déterminer m_{tot} .

3.4.3. Porosimétrie au mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique destructive, qui permet d'obtenir les caractéristiques des matériaux solides poreux suivantes : porosité, distribution de la taille des pores et densité. Les volumes géométriques (V_g) et vrais (V_V) des échantillons sont déterminés grâce aux Eq. 2.13. et 2.14. L'échantillon est placé dans un pénétromètre en verre comportant un capillaire calibré dont la partie externe est métallisée. V_{bulbe} est le volume du bulbe vide dans lequel est introduit l'échantillon, V_{Hg}^{vide} est la somme des volumes de mercure introduits dans le bulbe et dans la tige du pénétromètre aux premiers instants de l'expérience, V_{tige} est le volume de la tige et $\tau_{tige}^{fin} = h_{Hg}^{fin} / h_{tige}$ est la proportion du volume de la tige qui a été introduit dans le bulbe au cours de l'expérience.

$$V_g = V_{bulbe} + V_{tige} - V_{Hg}^{vide} \quad (2.13)$$

$$V_V = V_{tige} \cdot \tau_{tige}^{fin} \quad (2.14)$$

Les configurations schématisant ces volumes sont montrées en figure 2.23. Le mercure ne mouille pas la surface et ne dissout pas les solides. Avant d'injecter le mercure, le vide est réalisé dans le pénétromètre. Il faut exercer une pression pour le faire pénétrer dans les pores. Tandis que l'intrusion de mercure dans les macropores se produit dès les basses

pressions, une pression plus élevée est nécessaire pour forcer l'intrusion du mercure dans les pores plus petits. De cette façon, une large étendue de la taille des pores peut être mesurée (entre 4 nm et 800 μm).

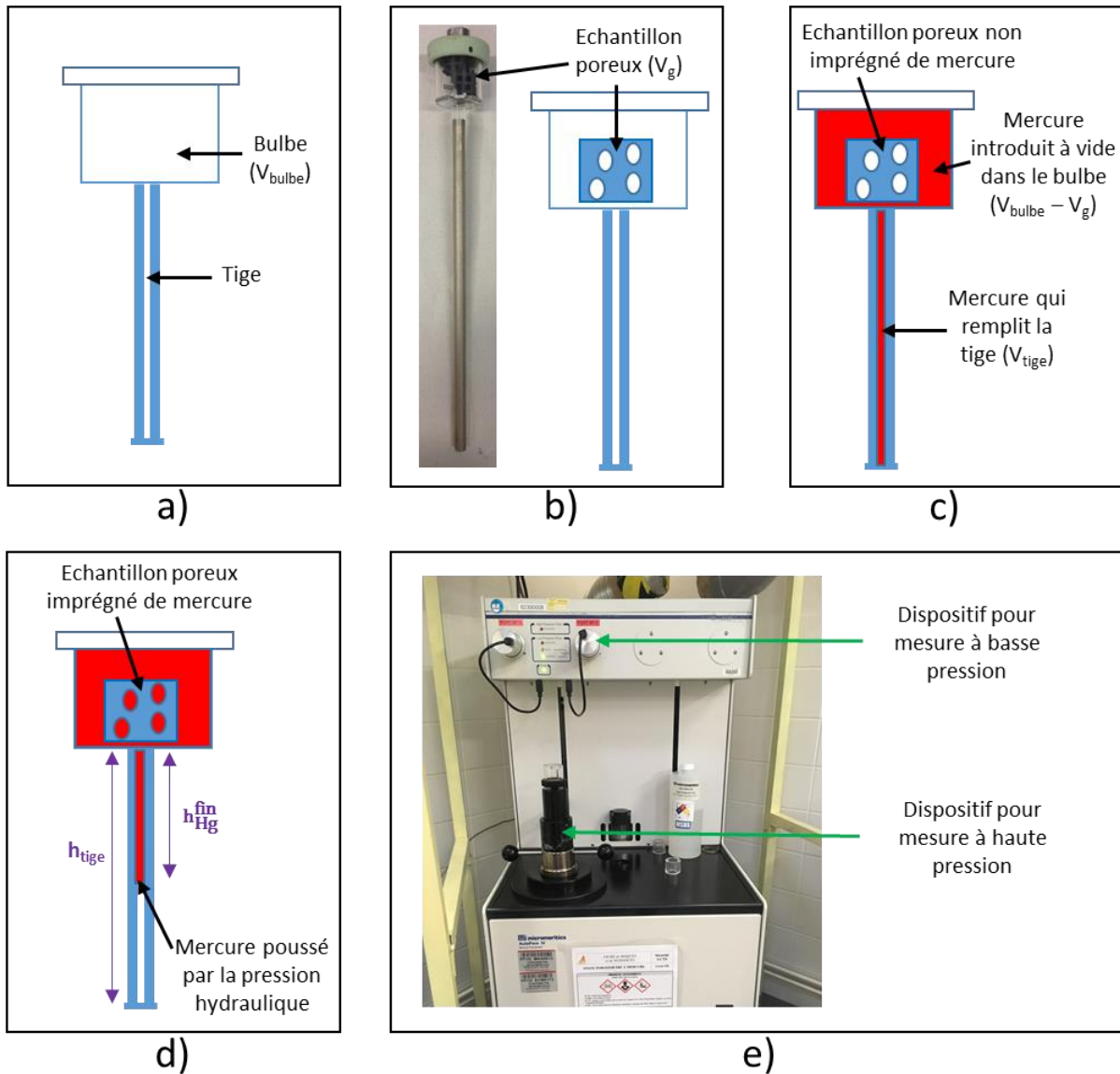


Figure 2.23 - (a) pénétromètre vide, (b) photographie et schéma du pénétromètre avant introduction dans le dispositif, (c) pénétromètre avant l'application du cycle de pression, (d) pénétromètre lorsque la pression maximale est générée, (e) photographie du dispositif utilisé.

La théorie de Washburn [WASHBURN21] permet de déterminer la taille des pores (Eq. 2.15.), supposés de géométrie cylindrique.

$$r_n = \frac{2 A_{\text{Hg}} \cos \theta}{P_n} \quad (2.15)$$

avec :

- r_n : rayon du pore considéré comme cylindrique.
- A_{Hg} : tension de surface du mercure (0,48 N/m²).
- θ : angle de mouillage du mercure avec un solide (135° - 140°).
- P_n : pression d'intrusion du mercure.

Les pressions générées pour la pénétration du mercure au sein des pores sont importantes et peuvent modifier le matériau si ce dernier est souple. Le diagramme de distribution de taille de pores ainsi généré permet d'observer les différentes familles de pores (classées selon leur taille) et de connaître la proportion de pores dans chacune de ces familles. Le dispositif expérimental utilisé est l'AutoPore IV® de Micromeritics. Les gammes de pressions utilisées pour l'ensemble des échantillons sont les suivantes :

- De la pression atmosphérique à 30 psi (2 bars) pour la mesure basse pression.
- De 30 psi (2 bars) à 60 000 psi (4000 bars) pour la mesure haute pression.

Au cours de cette thèse, ce dispositif est utilisé pour déterminer la densité apparente (ρ_{app}^{Hg}) et la distribution de taille de pores des structures 3D cubiques avant et après renforcement (voir [chapitre 4](#)).

3.4.4. Conclusion sur les mesures de porosité

Trois techniques ont été présentées pour déterminer la densité ainsi que la porosité des structures. La pycnométrie hélium donne une valeur précise de la densité vraie (ρ_V^{He}) du matériau. La porosimétrie au mercure donne une valeur précise de la densité apparente (ρ_{app}^{Hg}) de la structure. Il est donc judicieux de combiner les deux techniques pour minimiser l'erreur sur la détermination de la porosité ouverte ($P^{pycno\%}$), en utilisant l'Eq. 2.16.

$$P^{pycno\%} = \frac{\rho_V^{He} - \rho_{app}^{Hg}}{\rho_V^{He}} \quad (2.16)$$

La mesure de densité à l'eau est une technique alternative plus simple mais moins précise que la porosimétrie mercure.

3.5. Etude du comportement thermique des structures

3.5.1. Analyses ThermoGravimétriques (ATG) et calorimétrie différentielle (DSC)

L'ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une micro balance en fonction du temps et/ou de la température. Le milieu peut être inerte (azote ou argon) ou oxydant (air reconstitué). Cette technique peut être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément comme par exemple la calorimétrie différentielle (DSC – Differential Scanning Calorimetry). Cette dernière permet de déterminer les transitions de phase d'un matériau ainsi que les valeurs de capacités calorifiques associées (Figure 2.24). Pour la thèse, deux appareils sont utilisés :

- Un TGA, Setaram TAG 24 pour les mesures ATG. La température maximale de fonctionnement de l'appareil est 2400 °C sous vide ou sous Ar et 1600 °C sous air.
- Une ATG/DSC (Setaram) dont la température maximale de fonctionnement est de 1600 °C.



b)

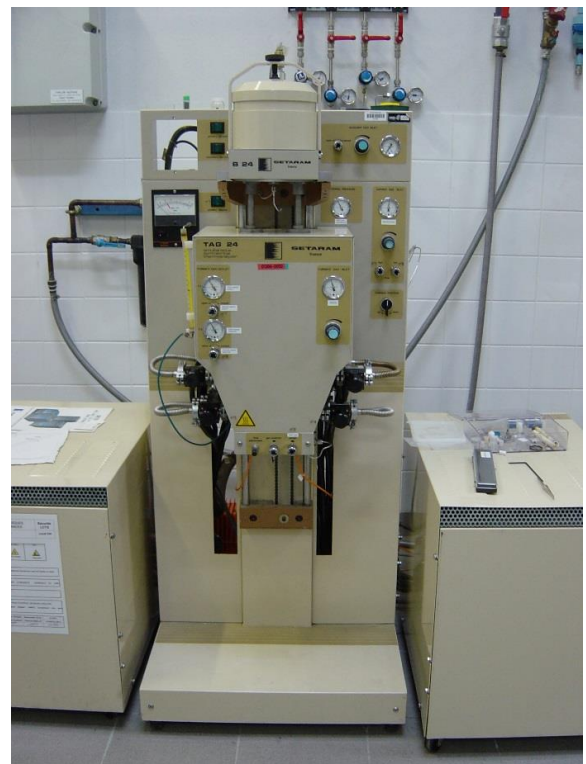


Figure 2.24 - (a) dispositif utilisé pour les mesures ATG, (b) dispositif utilisé pour les mesures DSC.

Pour déterminer plus précisément les variations de masse, la dérivée par rapport au temps (DTG) de la courbe d'ATG est tracée. Chaque maximum (ou minimum) de cette courbe représente une variation massique (perte ou gain de masse) du matériau, due à sa décomposition ou son oxydation. Au cours de la thèse, l'ATG est utilisée pour étudier le comportement des matériaux vis-à-vis de l'oxydation sous air reconstitué (structures en TiC et TiC-SiC issues de la transformation du balsa : voir [chapitre 3](#), structures 3D cubiques avant et après renforcement par CVD : voir [chapitre 4](#)). L'ATG/DSC est utilisée pour étudier la pyrolyse des résines (voir [chapitre 5](#)) ou la décomposition des polymères utilisés (PLA ou PORO-LAY) pour l'impression 3D par dépôt de matière fondue.

3.5.2. Diffusivité thermique

3.5.2.1. Mesure photo-thermique microscopique – onde thermique

Les techniques photo-thermiques consistent à mesurer l'un des nombreux effets secondaires qui se produisent après l'absorption non stable de l'énergie lumineuse par l'échantillon analysé. Ces effets sont généralement utilisés pour détecter une augmentation de la température du milieu étudié et ainsi caractériser les propriétés thermiques locales. Parmi les différentes techniques photo-thermiques, la photo-réflectance a la résolution spatiale la plus élevée ($\approx 1 \mu\text{m}$). Elle permet des mesures à une échelle très locale (quelques μm^3) et consiste à détecter les variations du coefficient de réflexion de l'échantillon, induites par son excitation thermique. Lorsqu'un faisceau laser (faisceau pompe) de puissance Q et modulé en intensité à la fréquence $f = \omega / 2\pi$, est focalisé sur la surface d'un échantillon épais et isotrope, l'augmentation de température périodique $\delta T(r, t)$ observée dans le milieu à une distance r de la source de chaleur supposée infinie est déterminée par l'Eq. 2.17.

$$\delta T(r, t) = \frac{Q}{4\pi\lambda r} \exp\left(-\frac{r}{\mu}\right) \cos\left(-\omega t \frac{r}{\mu}\right) \text{ où } \mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (2.17)$$

λ représente la conductivité thermique du matériau, α sa diffusivité thermique et t le temps. L' Eq. 2.17. montre que la diminution de l'échauffement périodique est exponentielle. L'élévation de température est limitée à un volume de dimension caractéristique μ (longueur de diffusion thermique) qui diminue à mesure que la diffusivité thermique du milieu diminue ou que la fréquence de modulation f augmente. Une source de chaleur concentrée (c'est-à-

dire un faisceau laser fortement localisé) associée à une fréquence de fonctionnement élevée (plusieurs centaines de kHz) limitera donc l'augmentation de la température à l'échelle microscopique. De plus, on observe que le déphasage entre l'échauffement local et le chauffage périodique diminue linéairement avec r . La pente de cette variation linéaire est égale à $-1/\mu$.

Ce comportement de propagation explique pourquoi le terme «vague thermique» est utilisé pour décrire le phénomène. Il permet d'utiliser simplement les mesures de température obtenues par microscopie photo-thermique. La diffusivité thermique des matériaux homogènes isotropes est dérivée de la pente du déphasage en utilisant l'Eq. 2.17. Pratiquement, pour atteindre la résolution spatiale requise, les effets de convolution dus aux distributions d'énergie des faisceaux sonde et pompe doivent être pris en compte dans notre analyse.

En supposant des profils énergétiques gaussiens, des calculs numériques sont nécessaires pour estimer l'augmentation de température périodique exacte, c'est-à-dire pour convoluer la solution de l'Eq. 2.17. avec la distribution d'énergie des faisceaux laser. Les données expérimentales sont analysées en utilisant une procédure de minimisation des moindres carrés, c.-à-d. en ajustant à la fois la diffusivité thermique de l'échantillon et les rayons gaussiens des faisceaux de pompe et sonde.

3.5.2.2. Principe de mesure par photo-réfectance

Pour effectuer un test de photo-réfectance, le flux lumineux d'un faisceau laser continu (faisceau sonde d'intensité I_0) doit être mesuré avec une photodiode, après réflexion sur la surface de l'échantillon dans la zone chauffée périodiquement. Si la variation de température est faible, on peut supposer que le coefficient de réflexion R de la surface varie linéairement avec la température selon l'Eq. 2.18.

$$\delta R (r, t) = R_0 \left[1 + \frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial T} \delta T(r, t) \right] \quad (2.18)$$

Après réflexion, la composante alternative de l'intensité du faisceau de la sonde est directement proportionnelle à l'augmentation de la température (Eq. 2.19.).

$$\delta I (r, t) = R_0 I_0 \left[\frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial T} \delta T(r, t) \right] \quad (2.19)$$

Ces variations d'intensité peuvent être détectées avec une photodiode dont le signal est filtré par un amplificateur à verrouillage. Si l'amplitude du signal dépend à la fois des paramètres thermiques et optiques, le terme de phase est indépendant des artefacts optiques et ne dépend que de la diffusivité thermique du matériau.

3.5.2.3. Dispositif expérimental

Afin de déterminer la diffusivité thermique à l'échelle microscopique, un microscope photoréfecteur a été utilisé (Figure 2.25). Ce dernier doit assurer trois fonctions: (i) positionner et focaliser le faisceau pompe, (ii) mesurer les variations du coefficient de réflexion, (iii) contrôler l'automatisation des mesures et le stockage des données. Le faisceau pompe est produit par un laser Coherent Verdi 2 W (longueur d'onde 532 nm). Sa puissance est modulée par un modulateur acousto-optique. Le faisceau est d'abord réfléchi sur un miroir dont l'orientation est contrôlée par deux moteurs, puis sur une plaque dichroïque. Il traverse ensuite un microscope métallographique qui le concentre sur la surface de l'échantillon étudié. Le miroir motorisé peut être tourné pour déplacer la source de chaleur sur la surface de l'échantillon.

Le faisceau sonde est produit par un laser Coherent Sapphire de 20 mW (longueur d'onde 488 nm). Il passe successivement à travers un cube séparateur de polarisation et une lame quart d'onde. Un filtre est ajouté pour s'assurer qu'aucune réflexion parasite du faisceau pompe n'est absorbée par la photodiode. Un amplificateur avec une bande passante de 2 MHz est utilisé pour extraire l'amplitude et la phase de la composante périodique du signal photo-thermique.

L'échantillon est placé sur une plaque de translation micrométrique motorisée pour obtenir des images ou des profils photo-thermiques. Un ordinateur connecté à tous les instruments de mesure contrôle l'acquisition et le stockage des données. Nous choisissons d'utiliser la méthode en utilisant un signal de déphasage, une distance variable et une fréquence fixe plutôt qu'une distance fixe avec une fréquence variable. En effet, cette approche est mieux adaptée pour révéler les effets d'anisotropie thermique et pour estimer la diffusivité effective des matériaux de microstructures complexes.

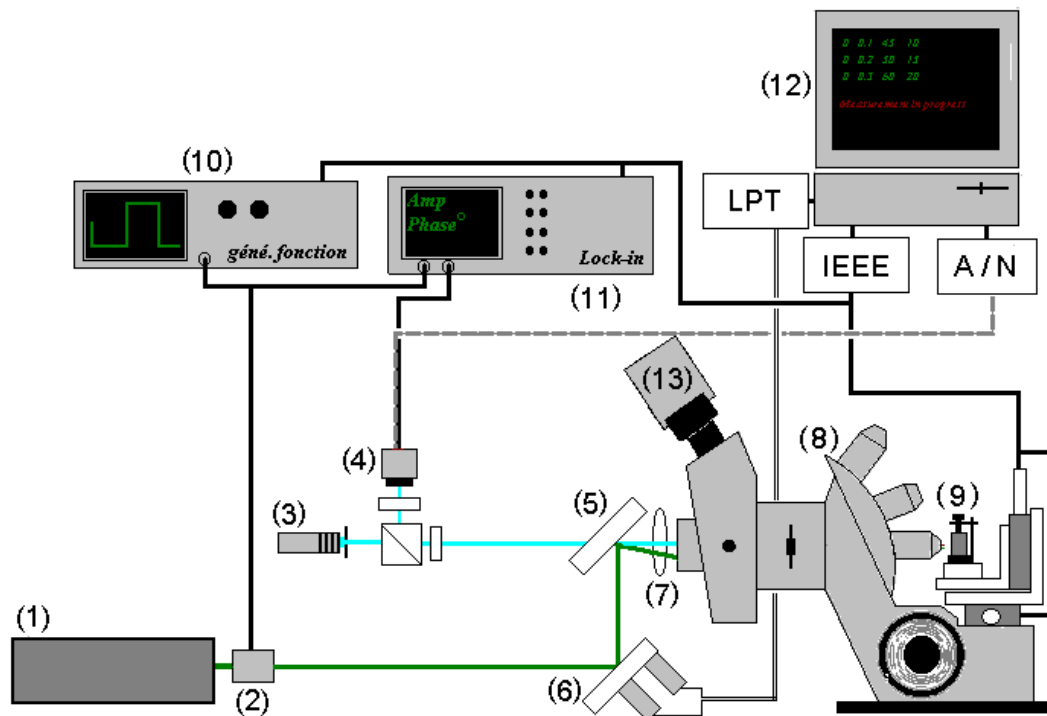


Figure 2.25 - Schéma de la configuration expérimentale: (1) laser Verdi Cohérent, (2) modulateur photo-acoustique, (3) laser Cohérent Sapphire, (4) photodiode, (5) plaque dichroïque, (6) miroir motorisé réglable, (7) lentille oculaire, (8) microscope métallographique, (9) table de translation XY, (10) générateur, (11) amplificateur Lock-in, (12) PC, (13) caméra CCD.

Au cours de la thèse, cette technique est utilisée pour étudier les valeurs de diffusivité thermique à l'échelle microscopique des différentes phases des structures 3D cubiques (Chapitre 4), ainsi que des échantillons de balsa transformés en TiC et TiC-SiC (Chapitre 3).

3.5.3. Analyse ThermoMécanique (TMA)

L'analyse thermomécanique mesure de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température, du temps et de la force appliquée. L'appareil utilisé (TMA Setsys 2400, de Setaram, France) enregistre en continu la déformation du matériau, sous charge fixe, pendant qu'il est soumis à un programme de température contrôlé (Figure 2.26). Il est donc aussi possible de faire de la thermo-dilatométrie ; on mesure les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température T , sans appliquer de force. La courbe dérivée de la fonction $\Delta L/L_0 = f(T)$ permet de déterminer le coefficient de dilatation thermique linéaire $\alpha_{th} = \Delta L / (L_0 \cdot \Delta T)$, avec ΔL la variation de longueur de l'échantillon, L_0 sa longueur à T_{amb} , et ΔT la variation de température. La température maximale du dispositif utilisé est de 1600 °C. Un capteur électrique passif de déplacement linéaire de type LVDT (Linear Variable Differential Transformer) est utilisé. La déformation réelle de l'échantillon est calculée en soustrayant le déplacement du dispositif

de mesure (tube support, palpeur) au déplacement brut. Pour cela il est nécessaire de réaliser une expérience sans échantillon, dans les mêmes conditions que pour la mesure.

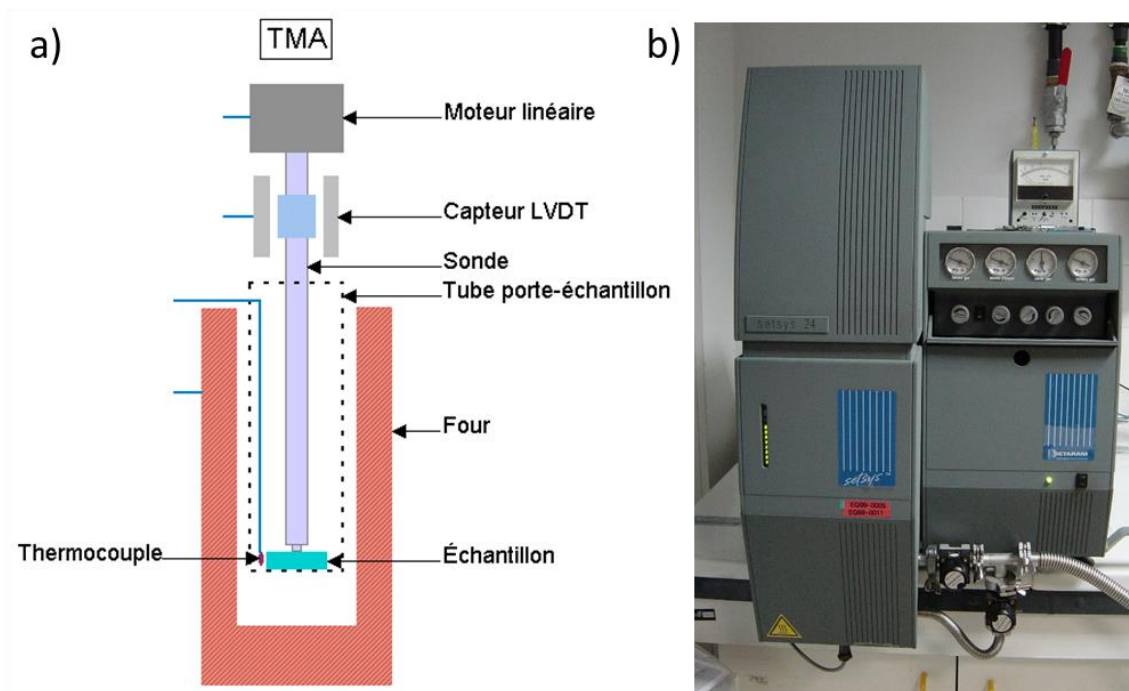


Figure 2.26 - (a) schéma de principe d'une analyse thermomécanique, (b) dispositif expérimental utilisé.

Les analyses thermomécaniques ont été utiles pour déterminer les coefficients de dilatation thermique des échantillons de balsa transformés en TiC et TiC-SiC (voir chapitre 3) ainsi que des structures 3D cubiques en SiC avant et après renforcement CVD (voir chapitre 4).

3.5.4. Tests aux chocs et gradients thermiques

Pour simuler un choc thermique (variation brève de la température de surface en fonction du temps) et un gradient thermique (variation spatiale de température) au sein des baguettes de SiC imprimées en projection de liant, un dispositif expérimental a été mis en place (Figure 2.27.a) (voir chapitre 4). Une résistance de Pt est enroulée autour d'une baguette de SiC (Figure 2.27.b). La bobine de Pt est reliée à une alimentation électrique (courant/intensité) pouvant délivrer une puissance permettant de chauffer le Pt au-delà de 1200 °C (Figure 2.27.c). L'acquisition de la température se fait d'une part avec un pyromètre optique qui permet la détermination de la température au-delà de 700 °C. La mesure se fait sur un spot de quelques millimètres de diamètre. Il est donc difficile de différencier la température entre une spire de fil de platine et l'échantillon. Une caméra thermique IR permet d'autre part d'enregistrer la température de la baguette de SiC ainsi que de la

bobine de Pt pour une gamme de température comprise entre 300 °C et 1500 °C. Pour obtenir une mesure de température fiable, il est nécessaire de préciser l'émissivité du matériau analysé ($\epsilon_{Pt} (0,1) \ll \epsilon_{SiC} (0,9)$).

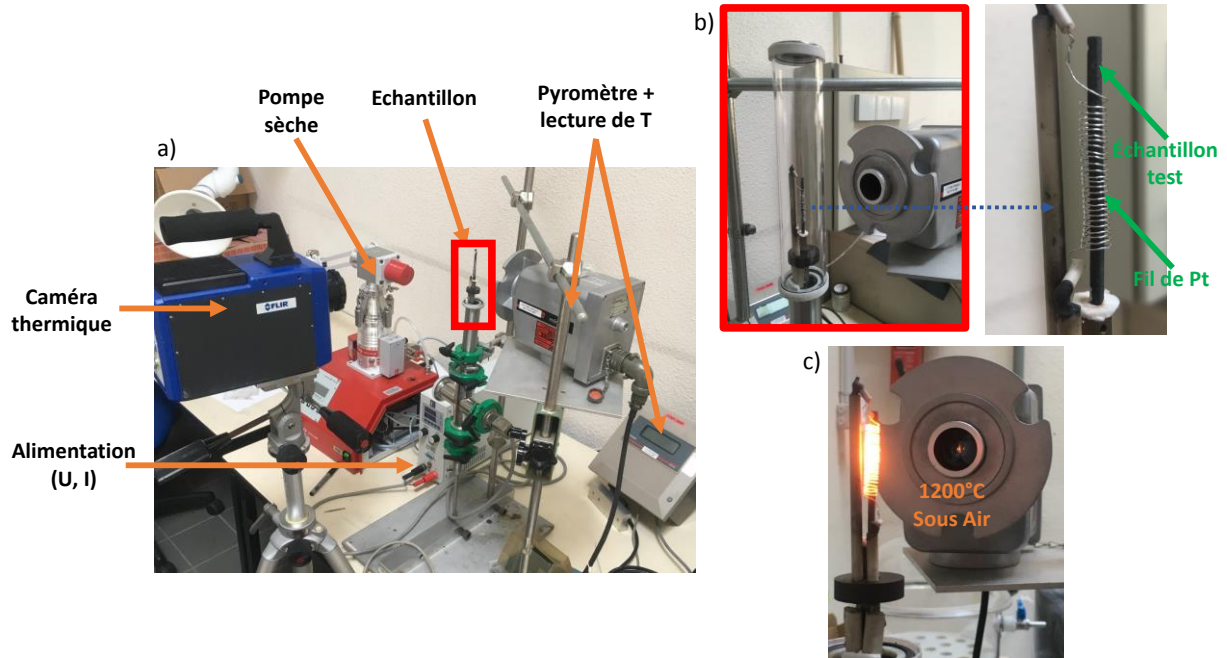


Figure 2.27 - (a) photographie du dispositif, (b) agrandissement sur l'échantillon, (c) fil de Pt chauffé à 1200 °C sous air.

La mesure de la température du fil de platine et de l'échantillon se fait donc sur des expériences bien distinctes. Les différents tests peuvent être faits sous vide poussé (afin de s'affranchir des phénomènes d'oxydation), grâce à la mise en place d'une pompe turbomoléculaire, ou sous air. Dans notre cas, les échantillons ont subi des cycles thermiques sous air (montées et descentes brutales en températures jusqu'à environ 1000 °C). L'acquisition des données consiste à enregistrer soit le profil de température en pixel le long de l'échantillon, soit l'évolution de température en fonction du temps sur un point fixe.

3.6. Etude des propriétés mécaniques

3.6.1. Essais de compression

L'essai de compression consiste à appliquer un effort à l'aide d'un indenteur plat sur la surface d'un échantillon reposant sur une surface indéformable. Cette sollicitation provoque un écrasement du matériau sous l'indenteur. On mesure simultanément la force appliquée par l'indenteur (F) et le déplacement relatif (Δl) au cours de l'essai. Une machine électromécanique Instron 4505 est utilisée (Figure 2.28). Selon la rigidité de l'échantillon, différents capteurs de force peuvent être choisis : 1, 5, 10 et 50 kN. Le déplacement de l'indenteur est mesuré par un extensomètre. Dans ce cas précis, le calcul de la complaisance n'est pas nécessaire. Le signal d'émission acoustique (libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques) est également enregistré au cours de l'essai pour suivre l'endommagement de l'échantillon.

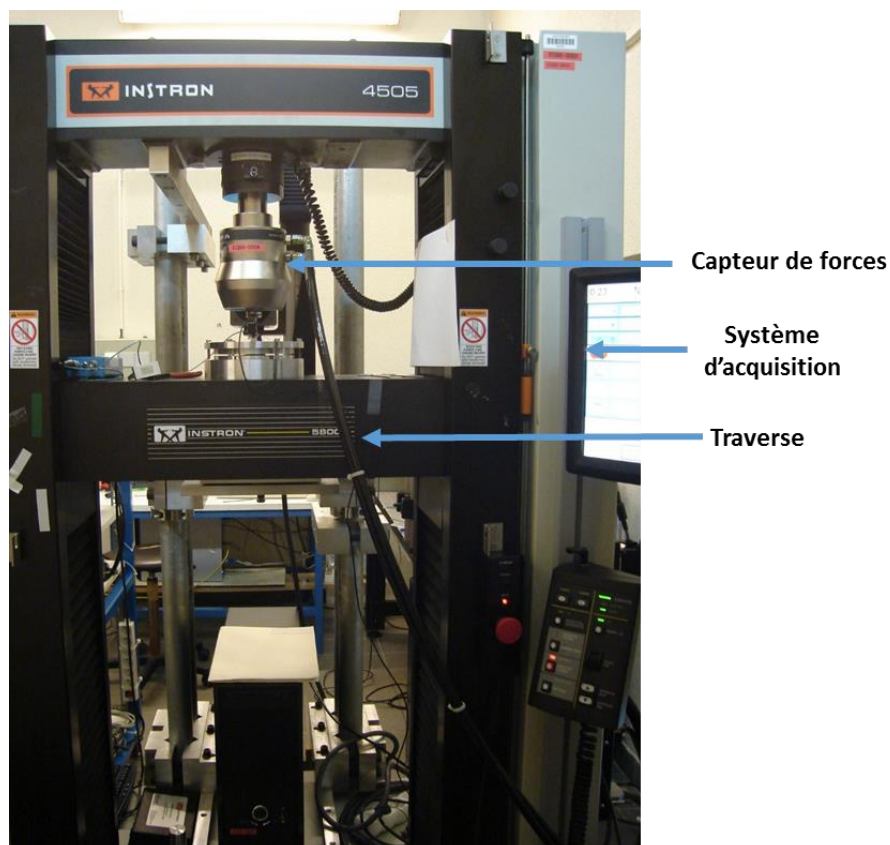


Figure 2.28 - Dispositif pour les essais de compression mécanique.

Le capteur de force de 5000 N a été utilisé pour les essais mécaniques menés au cours de la thèse. L'indenteur est un cylindre en titane de 10 mm de diamètre. La vitesse de

déplacement de la traverse est fixée à 0,2 mm/min. Il est possible de déterminer la contrainte (σ) ainsi que l'enfoncement (ε), respectivement grâce aux Eq. 2.20 et 2.21.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2.20)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{d_0} \times 100 \quad (2.21)$$

Où S et d_0 sont respectivement la surface l'indenteur et l'épaisseur initiale de l'échantillon. Ce protocole est utilisé pour tester les propriétés mécaniques des échantillons de balsa à toutes les étapes de sa transformation (balsa brut et pyrolysé, structure céramisée en TiC par RCVD, échantillons TiC-SiC après renforcement par CVD de SiC, voir chapitre 3).

3.6.2. Essai de résistance ligamentaire

Un dispositif a été conçu (Figure 2.29) pour réaliser des essais mécaniques d'arrachement de ligament des structures 3D cubiques (avant et après renforcement) (voir chapitre 4). Deux plaques en aluminium sont fixées avec des tiges filetées. La plaque supérieure est percée d'un trou d'un centimètre de diamètre (supérieure à la longueur d'un ligament) permettant le passage d'un fil de nylon tressé. Ce dernier est placé autour d'un des ligaments de la structure. Sur la partie supérieure du dispositif, le fil de nylon est attaché à un crochet en acier lequel est accroché à la traverse de la machine de traction.

Pendant l'essai, la traverse se déplace verticalement et vers le haut. Pour un déplacement donné, l'échantillon entre en contact avec la plaque d'aluminium supérieure, au niveau des deux nœuds voisins du ligament testé (une mousse amortissante est ajoutée pour éviter de détériorer le matériau au niveau des points de contact). L'échantillon est alors bloqué, tandis que la traverse continue son déplacement et qu'une force de flexion est appliquée au milieu du ligament par le fil de nylon.

On enregistre simultanément la force appliquée ainsi que le déplacement de la traverse. La force maximale permettant la rupture du ligament est la caractéristique retenue (F_{\max}). Une machine électromécanique MTS Synergie 200 est utilisée à l'ambiante et sous air (Figure 2.29). La force (capteur de 500 N) ainsi que le déplacement (± 1 mm) sont enregistrés pendant l'essai. Le déplacement de la traverse est fixé à 1 mm/min pour les échantillons ex-impulsion 3D, particulièrement fragiles et à 5 mm/min pour les structures ex-CVD.

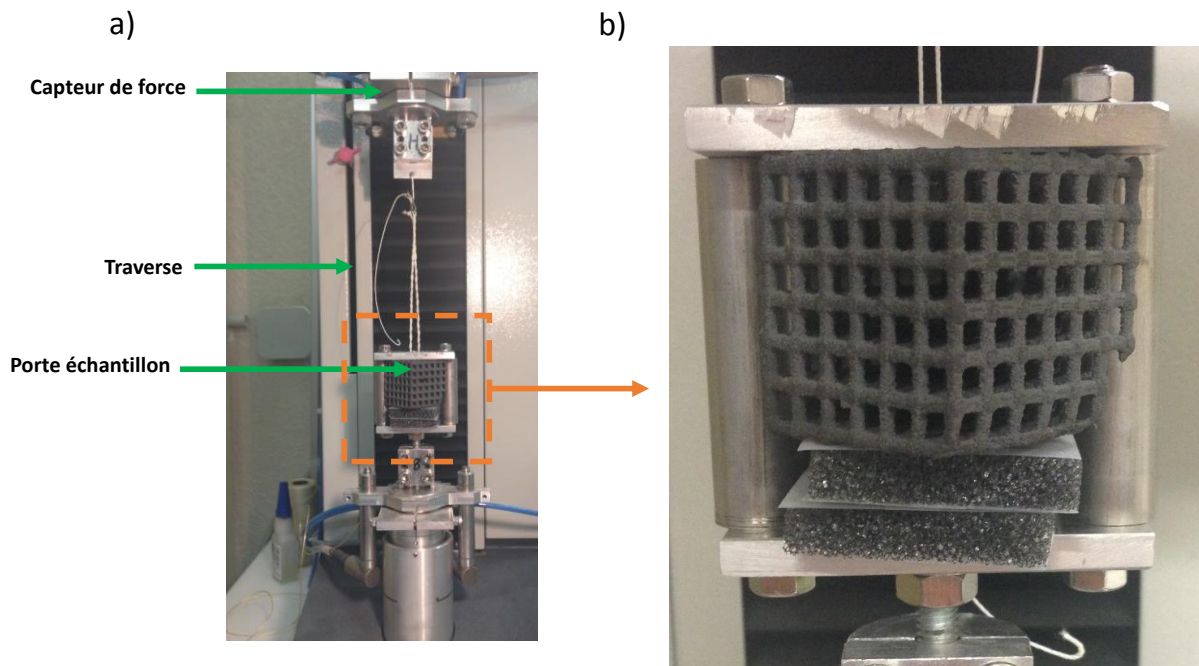


Figure 2.29 - (a) machine utilisée pour les essais de résistance des ligaments, (b) agrandissement sur la zone de l'échantillon cubique.

3.6.3. Tests de flexion 4-points

Selon la norme ASTM-C1684-13 [ASTM C1684-13], la configuration de l'essai de flexion 4-points est présentée en figure 2.30.a. Le dispositif complet est photographié en figure 2.30.b,c. Les caractéristiques des différents éléments sont les suivants : machine Instron 4505, extensomètre Instron avec une amplitude de +/- 5 mm, cellule de force Instron 1000 N, caméra numérique Hamamatsu. La vitesse de la traverse est de 0,05 mm/min. Afin de valider l'essai et le traitement des données, des tests sur barreaux d'alumine (Degussit AL23 et de module de Young de 380 GPa) sont réalisés. Deux méthodes sont utilisées pour calculer le déplacement entre les appuis intérieurs et extérieurs Δ : la corrélation d'images (qui utilise le logiciel CorreliSTC® développé par HOLO3) et les données machines issues de l'extensomètre. Pour la corrélation d'images, la position des différents appuis est enregistrée toutes les dix secondes. Chacune des images est alors comparée à l'image de référence, prise avant la déformation. Le logiciel calcule le déplacement d'un point considéré entre les images successives et l'image de référence (Figure 2.30.d). La zone étudiée, du fait de la profondeur de champs de l'appareil, nécessite d'être plane. La corrélation se fait donc entre les appuis du dispositif de flexion. Un mouchetis (peinture noire tachetée de blanc) est

fait sur chaque appui pour améliorer le contraste de l'image. C'est la traverse du bas qui se déplace. Le déplacement est donc calculé au niveau d'un des appuis du bas. Bien que la traverse du haut soit immobile en translation, le mouvement est libre en rotation. La machine ayant une rigidité finie, il est nécessaire de prendre en compte le déplacement des appuis du haut sous l'effet de la contrainte. Δ est alors calculé (Eq. 2.22) :

$$\text{Déplacement appuis bas} - \left(\frac{\text{déplacement appui haut gauche} + \text{déplacement appui haut droite}}{2} \right) = \Delta \quad (2.22)$$

La rigidité de la machine étant finie, le déplacement mesuré par l'extensomètre est donc surestimé. Afin de déduire le déplacement dû à l'échantillon seul, le déplacement dû à la machine (Δ_{machine}) est retranché. Δ_{machine} est alors calculé pour chaque valeur de force P à partir de la complaisance C de l'appareil (Eq. 2.23).

$$\Delta_{\text{machine}}(F) = C \cdot P \quad (2.23)$$

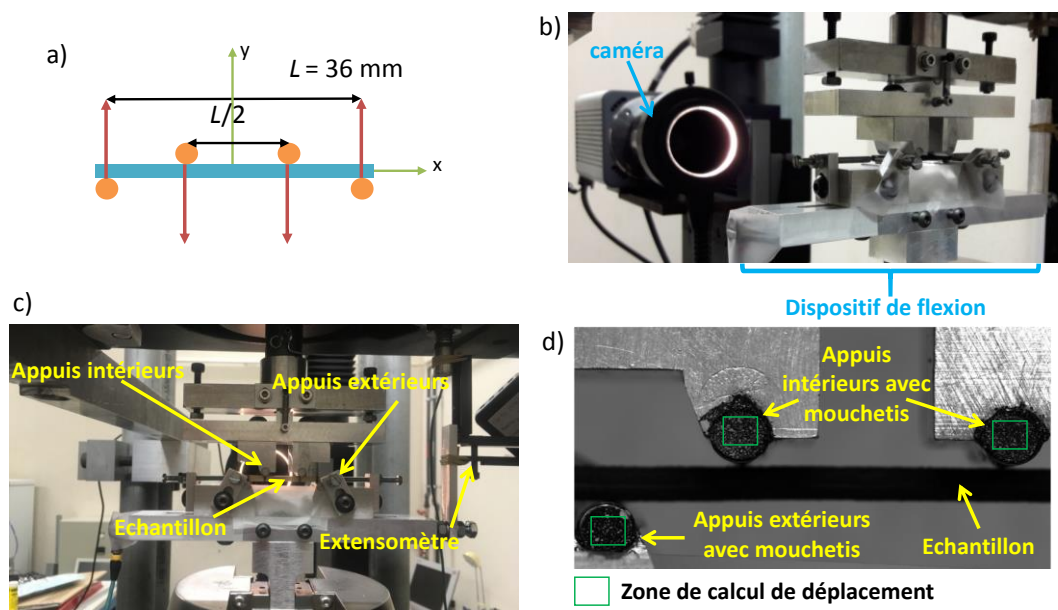


Figure 2.30 - (a) configuration de l'essai de flexion donnée par la norme, (b) et (c) dispositif expérimental utilisé, (d) exemple d'image utilisée pour calculer le déplacement par la méthode de la corrélation d'images.

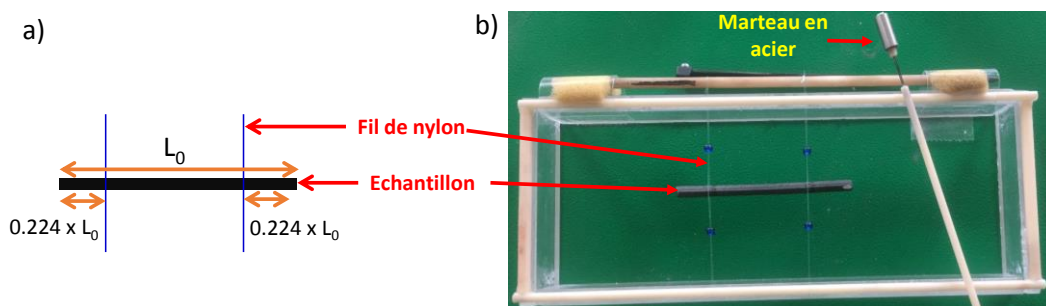
Afin de déterminer la complaisance du système, un essai de flexion est réalisé en utilisant un échantillon suffisamment épais (un parallélépipède rectangle d'acier) considéré indéformable. Les équations permettant le calcul du module de Young E_{ben} et de la contrainte à la rupture σ_{ben} sont données dans le [tableau 2.3](#) pour des sections circulaires et elliptiques [DUPEUX09]. La flexion 4-points est utilisée pour tester les propriétés mécaniques des baguettes en SiC (renforcées par CVD ou non) imprimées en projection de liant (voir [chapitre 4](#)).

Tableau 2.3 - Formules utilisées pour déterminer le module de Young et la contrainte à la rupture pour un essai de flexion 4-points normé. Avec P la force appliquée par la machine, Δ le déplacement des appuis extérieurs par rapport aux appuis intérieurs et D le diamètre de la section cylindrique de l'éprouvette. D_V et D_H sont respectivement les diamètres verticaux et horizontaux de la section elliptique de l'éprouvette.

	Module de Young	Contrainte
Section circulaire	$E = \frac{2PL_0^3}{3\Delta D^4\pi}$	$\sigma_{max} = \frac{4P_{max}L_0}{\pi D^3}$
Section elliptique	$E = \frac{2PL_0^3}{3\Delta D_V^3 D_H \pi}$	$\sigma_{max} = \frac{4P_{max}L_0}{\pi D_V^2 D_H}$

3.6.4. Analyse vibrationnelle

Des méthodes non destructives permettent également d'accéder aux valeurs de modules de Young. La norme ASTM-E1876-01 donne notamment une procédure pour des essais acoustiques [ASTM-E1876-01]. Les échantillons doivent être maintenus de façon précise entre deux fils de nylon placés aux nœuds de vibration (Figure 2.31). Grâce à un marteau, une vibration sonore est créée en frappant le centre de l'échantillon.



L'acquisition du signal se fait grâce à un microphone. Pour une section cylindrique, la norme précise comment déterminer la fréquence propre du matériau (f_f) ainsi que le module de Young (E) de l'échantillon testé (Eq. 2.24).

$$E = 1,6067 \frac{L^3}{D^4} m f_f^2 T_1' \tag{2.24}$$

Où L est la longueur de la baguette, D son diamètre, m sa masse et T_1' un coefficient prenant en compte la forme et le coefficient de Poisson du matériau. Lorsque la section est elliptique, il est nécessaire de réaliser un calcul par éléments finis pour déterminer le module de Young. Ce dispositif permet la mesure du module de Young de baguettes de SiC, imprimées en projection de liant et renforcées par CVD. Il est alors possible de comparer les résultats avec ceux obtenus par flexion 4-points (voir chapitre 4).

3.7. Etudes des propriétés optiques : mesure d'émissivité à T_{amb}

Afin de déterminer l'émissivité ε_t à température ambiante (Eq. 2.25) des échantillons imprimés en projection de liant (avant et après renforcement), des mesures de réflectivités r et de transmissivité w ont été réalisées au laboratoire PROMES (PROcédés, Matériaux et Energie Solaire) (voir chapitre 4).

$$\varepsilon_t = 1 - r - w \quad (2.25)$$

Le spectrophotomètre UV/Vis Lambda 950 (Perkin Elmer) de PROMATSOL (Figure 2.32.b) est pourvu de 2 accessoires qui permettent les mesures de réflectivité et transmission normale hémisphérique (8° sphère intégrante) et angulaire avec l'accessoire TAMS (Total Absolute Measurement System) pour une gamme de 250 nm à 2500 nm. Cet équipement de mesures permet d'obtenir : (i) la réflectance totale spéculaire et diffuse de l'échantillon, (ii) la réflectance spéculaire et diffuse en fonction de l'angle d'incidence de l'échantillon, (iii) la transmission directe totale, normale et diffuse en fonction de l'angle d'incidence de l'échantillon.

Le réflectomètre SOC 100HDR (Figure 2.32.a) est associé à un spectromètre Thermo Electron (Nicolet 6700) pour effectuer la mesure de la réflectivité hémisphérique normale et angulaire. Ainsi les résultats permettent de déduire l'émissivité et l'absorptivité ξ_t de l'échantillon. Cet appareil fonctionne sur une gamme spectrale de 2000 nm à 25 000 nm et une gamme de réflexion de 10° à 80° . Les mesures sont aussi possibles en transmission.

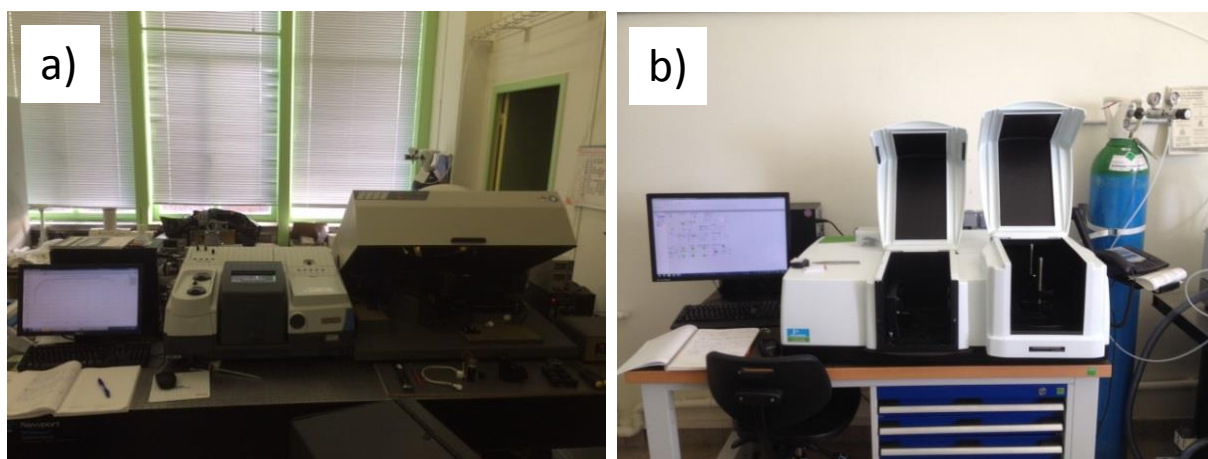


Figure 2.32 - Photographies du (a) réflectomètre SOC 100HDR, (b) spectrophotomètre UV/Vis Lambda 950.

Références bibliographiques

[ASTM C1684-13e1] ASTM C1684-13e1, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature-Cylindrical Rod Strength.

[ASTM E1876-01] ASTM E1876-01, Standard Test Method for Dynamic Young Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration.

[DUPEUX09] M. Dupeux, Introduction à la mécanique des structures, 2009. Paris: Dunod.

[HORSIN-MOLINARO14] H. Horsin Molinaro, F. Hild, S. Roux, La tomographie en sciences et mécanique des matériaux : voyage aux centre des matériaux, ENS Cachan, édité le 17/12/2014. <http://eduscol.education.fr/sti/sites/eduscol.education.fr/sti/files/ressources/techniques/5469/5469-la-tomographie-en-sm-et-mm-ens.pdf>

[TOUANEN93] M. Touanen, F. Teyssandier, M. Ducarroir, M. Maline, R. Hillel, Microcomposite and nanocomposite structures from Chemical Vapor Deposition in the Silicon-Titanium-Carbon System, J. Am. Ceram. Soc, 1993, 76, 1473-1481. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03928.x>

[WASHBURN21] W. Washburn, The dynamics of capillary flow, Physical Review, 1921, 17, 3. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.17.273>

[ZOCCA15] A. Zocca, Additive Manufacturing of porous ceramic structures, Doctoral Thesis, 2015.

Chapitre 3

Transformation d'essence de balsa

Sommaire

1. Rappel des intérêts et objectifs de l'utilisation du balsa	143
2. Elaboration des échantillons issus du balsa.....	145
2.1. Création de la macroporosité par découpe laser ou découpe jet d'eau	145
2.2. Pyrolyse et carbonisation	147
2.3. Transformation des échantillons de balsa pyrolysé en TiC par RCVD	150
2.3.1. Etude des conditions optimisées	150
2.3.2. Etude de la cinétique de la réaction de RCVD.....	153
2.4. Renforcement des échantillons de TiC par CVI de SiC	156
2.5. Conclusion partielle sur la transformation des échantillons de balsa	159
3.1. Résistance à l'oxydation des échantillons de TiC et TiC-SiC.....	161
3.2. Comportement mécanique des échantillons TiC et TiC-SiC.....	167
3.3. Propriétés de transport des gaz	174
3.4. Comportement thermique des échantillons TiC et TiC-SiC.....	176
3.4.1. Dilatation thermique	176
3.4.2. Diffusivité thermique	177
4. Conclusion sur l'utilisation de préformes de Balsa.....	178
Références bibliographiques.....	181

1. Rappel des intérêts et objectifs de l'utilisation du balsa

Dans la plupart des cas, les absorbeurs solaires sont constitués de mousses alvéolaires isotropes ou de structures type nid d'abeilles. Une alternative est l'utilisation de céramiques poreuses directement dérivées ou inspirées des structures naturelles, souvent appelées céramiques cellulaires biomorphiques [GREIL98-1] [GREIL01] [SIEBER05]. Le bois possède une structure cellulaire naturelle ; certaines espèces telles que le balsa, le pin ou le liège présentent des structures en nid d'abeilles presque idéales. La synthèse de céramiques biomorphiques à base de SiC à partir du bois a fait pendant des années l'objet de recherches actives [GREIL98-1] [GREIL01] [QIAN04] [SIEBER00] [SIEBER05] [SINGH04] [STREIWIESER05] [VOGLI01] [VOGLI02-1] [VOGLI02-2] [ZOLLFRANK04]. Le procédé consiste essentiellement à carboniser le matériau ligno-cellulosique et à convertir le matériau carboné résultant en SiC. Lors de la transformation, la structure des pores est préservée à toutes les échelles (seule une variation de volume est notable). L'essence de balsa a été choisie comme matériau de départ pour sa porosité élevée à l'échelle micrométrique (appelée par la suite microporisté). Le balsa est un matériau très peu dense (densité d'environ $0,05 \text{ g/cm}^3$) avec une forte porosité ouverte d'environ 74 %. Le diamètre moyen des pores du balsa est d'environ de 40 μm . Le balsa possède une résistance mécanique élevée lors d'une compression axiale parallèlement au sens des fibres. Pendant les étapes de conversion en céramique, la microporosité intrinsèque du bois (conservée après la conversion en carbone) permet le transport des gaz réactifs au sein de l'échantillon et favorise ainsi la céramisation de toute la structure. La transformation de ces précurseurs organiques poreux en céramiques biomorphiques peut s'effectuer via différentes voies de synthèse. Parmi elles, la combinaison pyrolyse + dépôt réactif par voie chimique (RCVD) se situe dans le domaine de compétence maîtrisé par le LCTS et a été pour l'instant peu utilisée. Le carbone réagit avec un gaz halogénure (SiCl_4 , TiCl_4 ...) en présence de H_2 pour former une couche superficielle de carbure (SiC , TiC ...) [VINCENT89] [VINCENT90] [BOUIX89] [BAKLANOVA06] [BAKLANOVA08] [LEDAIN13]. La réaction commence significativement à 1200 °C pour SiC et seulement à 1000 °C pour TiC. La vitesse de croissance initiale de la couche de carbure est activée thermiquement et dépend de la structure du carbone. La cinétique est généralement parabolique car la réaction est rapidement limitée par la diffusion à l'état solide à travers la couche de carbure en croissance [VINCENT89]. Les épaisseurs résultantes se limitent en

pratique à environ 1 μm pour SiC et à quelques microns pour TiC, du fait de la diffusion plus rapide du carbone dans ce dernier [VAN-LOO89] [HON79]. C'est donc TiC plutôt que SiC qui a été choisi comme carbure produit par RCVD au cours de la thèse. La RCVD a été successivement appliquée aux fibres de carbone [BOUIX89] [BAKLANOVA06] [BAKLANOVA08] et aux matériaux carbonés poreux [VINCENT90], mais la conversion est souvent partielle en raison des épaisseurs de carbure maximales atteignables. Cela signifie que la conversion complète d'une structure de carbone poreuse en TiC par RCVD nécessite une porosité ouverte (pour laisser diffuser les gaz réactifs) et des épaisseurs de paroi cellulaire ne dépassant pas quelques microns. Une telle condition n'est apparemment pas remplie dans le cas de tailles de pores d'échelle millimétrique telles que celles requises pour les récepteurs solaires. Les épaisseurs de parois requises seraient en effet de plusieurs centaines de microns, c'est-à-dire inadaptées au procédé RCVD. Les parois cellulaires du balsa pyrolysé sont, elles, beaucoup plus minces (d'environ deux ordres de grandeur) et semblent donc compatibles avec une conversion complète en TiC par RCVD. Le premier aspect original de ce travail est de créer au sein des échantillons de balsa une macroporosité par découpe au laser ou au jet d'eau, en plus de la microporosité naturelle. Le but est en effet de combiner différents niveaux de porosité dans le même matériau pour permettre la conversion carbone-céramique par RCVD et obtenir des propriétés d'écoulement de l'air qui conviennent pour une utilisation en tant que récepteurs solaires volumiques. La céramique à base de TiC obtenue par RCVD étant encore trop fragile et sensible à l'oxydation, le deuxième aspect original consiste en un renfort et une protection avec un revêtement de SiC par Infiltration Chimique en phase Vapeur (CVI). Les différentes étapes du procédé sont résumées en [figure 3.1](#).

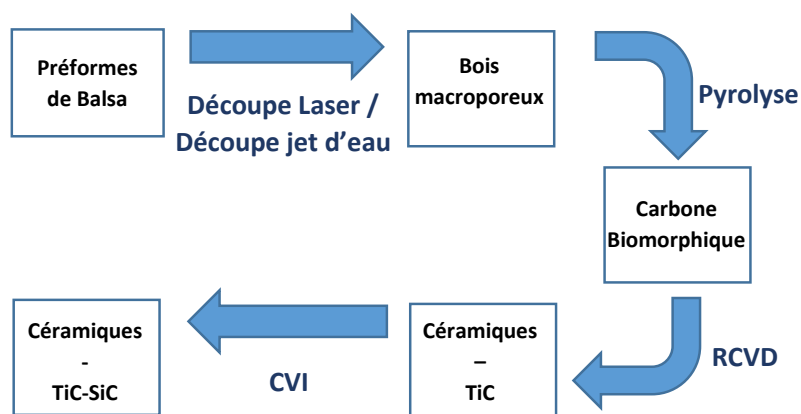


Figure 3.1 - Différentes étapes de transformation du balsa.

La composition et la microstructure du solide, la structure poreuse et les propriétés du matériau cellulaire (densité, résistance à l'oxydation, résistance à l'écrasement, dilatation thermique et diffusivité thermique) sont caractérisées à chaque étape du procédé.

2. Elaboration des échantillons issus du balsa

2.1. Création de la macroporosité par découpe laser ou découpe jet d'eau

Les échantillons de départ sont des plaquettes de balsa qui ont été découpées perpendiculairement aux fibres du bois dans une planche de dimension 30 x 100 x 1 000 mm. Pour ces travaux, la densité du balsa utilisé est de 0,13 g/cm³ et la porosité ouverte initiale est de 74 %. La structure poreuse est relativement complexe et consiste en un arrangement de fibres, de rayons et de vaisseaux [BORREGA15]. La disposition des fibres (la fraction volumique majeure) elle-même ressemble à une structure en nid d'abeilles, avec un diamètre cellulaire moyen ($2l$) d'environ 40 μm et une épaisseur de paroi cellulaire (t) d'environ 1 μm [BORREGA15] (Figure 3.2).

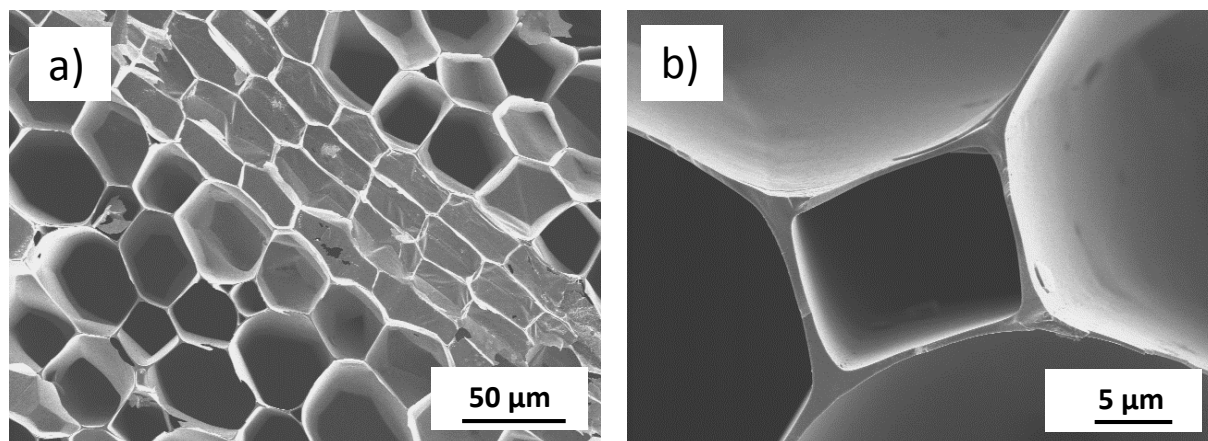


Figure 3.2 - Micrographies MEB (SE) d'un échantillon de balsa, (a) coupe transversale, (b) parois cellulaires.

Une machine de découpe laser a été utilisée pour créer la macroporosité dans les plaquettes de balsa. Le laser génère des macropores en forant des canaux parallèles de géométrie contrôlée. La vitesse de coupe a été fixée à une valeur de 3,3 cm/s. Une structure hexagonale en nid d'abeilles a été choisie comme motif géométrique pour les canaux (Figure 3.3.a). Elle a été conçue avec le logiciel CorelDraw qui a ensuite été utilisé pour créer des fichiers spécifiques compatibles avec le système de découpe laser. Les plaquettes de balsa,

d'une épaisseur totale initiale $d = 5 \text{ mm}$ ont été polies sur les deux faces et découpées en hexagones d'environ 10 mm de côté. Les canaux ont été percés en utilisant deux principaux paramètres: h , le côté des hexagones et w , l'épaisseur de la double paroi hexagonale (Figure 3.3.a). La plaque de balsa étant initialement coupée perpendiculairement aux fibres du bois, le perçage au laser a été effectué parallèlement à la direction des fibres. Les différentes propriétés du matériau final ont été étudiées en fonction de ces deux paramètres. Pour cela, six échantillons de géométries différentes ont été préparés (Tableau 3.1). Pour chaque échantillon, la densité relative à l'échelle macroscopique ($\rho_r = \rho^*/\rho_s$, où ρ^* est la densité apparente et ρ_s la densité des parois du balsa) dépend de h et w et est calculée à partir de l'Eq. 3.1.

$$\rho_r = \rho^*/\rho_s = \frac{\left(\frac{w}{h}\right)^2 + \left(\frac{w}{h}\right) \times 2\sqrt{3}}{3 + \left(\frac{w}{h}\right)^2 + \left(\frac{w}{h}\right) \times 2\sqrt{3}} \quad (3.1)$$

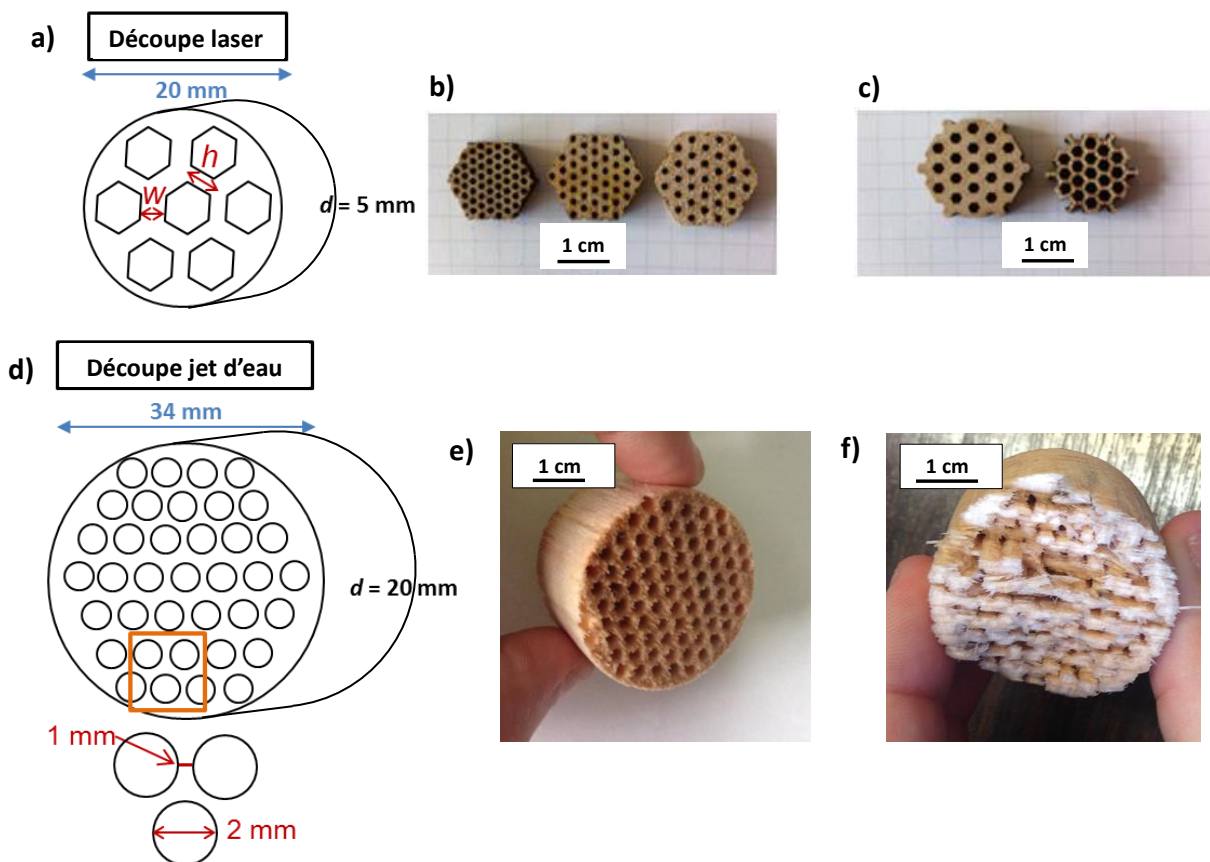


Figure 3.3 - Schéma montrant la porosité macroscopique créée par (a) découpe laser, (d) découpe jet d'eau. Echantillon final percé dans le sens des fibres par (b) et (c) découpe laser, (e) découpe jet d'eau, (f) tentative de découpe de l'échantillon perpendiculairement au sens des fibres par jet d'eau.

Pour étudier la cinétique de RCVD et évaluer si la méthode de synthèse convient à l'application finale, des échantillons de plus grande dimension ont également été étudiés. La découpe au laser n'a pas pu être utilisée dans ce cas car le balsa s'enflamme pendant l'opération de découpe pour des épaisseurs supérieures à 5 mm. La découpe au jet d'eau a donc été utilisée à la place. Des cylindres de 34 mm de diamètre ont été perforés avec des canaux circulaires d'un diamètre de 2 mm (le jet d'eau est trop large pour couper des trous hexagonaux de 1 mm de côté). Les canaux ont été séparés avec une épaisseur de paroi minimale de 1 mm. Pour cette méthode, l'épaisseur des échantillons de balsa est $d = 20$ mm (Figure 3.3.d,e). La découpe jet d'eau sur une direction perpendiculaire au sens des fibres a été testée. Dans ce cas-là, il est beaucoup plus complexe de percer l'échantillon car le jet d'eau tend à élargir le canal formé en sortie de découpe. De ce fait, la partie supérieure de l'échantillon est correctement découpée mais la partie inférieure est très endommagée (pour une épaisseur de 2 cm, la figure 3.3.f représente la face en sortie de jet d'eau). On rappelle que l'objectif de la découpe de l'échantillon est de créer une porosité macroscopique dans la matière afin de permettre le passage d'un flux d'air au travers lors de l'application. Les échantillons de balsa possèdent donc plusieurs niveaux de porosité. Un à l'échelle microscopique, intrinsèque au matériau initial, et un à l'échelle macroscopique dont la géométrie dépend de la découpe. Cette porosité multi-échelle devrait permettre de favoriser la transformation en céramique par RCVD et d'améliorer l'étape finale de CVI.

Tableau 3.1 - Différentes géométries des échantillons de balsa bruts avec densité relative associée.

h (mm)	0,5	0,5	0,5	1	1	1
w (mm)	1	1,5	2	1	1,5	2
ρ^*/ρ_s	0,78	0,87	0,90	0,59	0,71	0,78

2.2. Pyrolyse et carbonisation

Les échantillons de balsa obtenus par découpe laser ou jet d'eau ont ensuite été pyrolysés pour être convertis en carbone. La pyrolyse a été réalisée sous un flux d'azote à pression ambiante. Des études antérieures ont montré que la pyrolyse des matériaux cellulosiques s'accompagne d'une forte perte de masse et d'un retrait volumique essentiellement entre 200 et 600 °C [GREIL13]. Le programme de montée en température a donc dû être optimisé.

Une vitesse de chauffe faible (entre 150 °C et 600 °C) est notamment nécessaire pour réduire au maximum les pertes de masse et de volume et éviter la formation de fissures. Une analyse ATG a été réalisée avec une rampe thermique constante (2 °C/min) sous argon sur un petit morceau de balsa pour mettre en évidence les étapes les plus critiques de la pyrolyse et optimiser le programme de température final. Un plateau isotherme de 2 h à 20 °C a tout d'abord été appliqué pour éliminer l'humidité adsorbée (non pris en compte sur la [figure 3.4.b](#)). La perte de masse correspondante a été soustraite à la masse initiale. La variation massique $\Delta m/m_0$ observée jusqu'à 150 °C est due à l'évaporation de l'eau libre et liée (la courbe ATG est corrigée pour représenter le comportement du balsa anhydre : $\Delta m/m_0 = 0$ à 150 °C).

Entre 150 et 600 °C, on note la plus grande perte de masse, correspondant à la dégradation thermique des bio-polymères ou "dépolymérisation" ([Figure 3.4.b](#)). Dans les matériaux celluloseux, la dépolymérisation est soudaine et se produit entre 240 et 400 °C [TANG64]. La perte de masse correspondante est liée à la libération de H₂O, CO₂ ou CO. La dépolymérisation est plus progressive dans le bois en raison des domaines de température de dégradation distincts de l'hémicellulose (200-260 °C), la cellulose (240-350 °C) et la lignine (280-500 °C) [BYRNE97] [GREIL13]. La carbonisation a lieu au-delà de 600 °C. Des structures poly-aromatiques sont formées avec une libération d'H₂ et de CO, et se condensent pour constituer le réseau de carbone tridimensionnel. Compte tenu du comportement au cours de la pyrolyse du balsa, une vitesse de chauffe de 1 °C/min a donc été appliquée dans le domaine de température le plus critique (150 à 600 °C), comprenant notamment la dépolymérisation. Les échantillons ont donc d'abord été chauffés jusqu'à 150 °C à une vitesse de 5 °C/min. La vitesse de chauffe a ensuite été réduite à 1 °C/min jusqu'à 600 °C. La rampe de montée en température a ensuite été réajustée à 5 °C/min jusqu'à 850 °C, avant un refroidissement jusqu'à la température ambiante à 5 °C/min. Les étapes de pyrolyse et de carbonisation doivent être soigneusement contrôlées pour préserver la structure cellulaire naturelle et artificielle (obtenue par découpe laser ou jet d'eau) des échantillons de balsa. Le rendement en carbone de la matière non séchée est similaire aux valeurs de la littérature ($\approx 24\%$) [GREIL98-1]. Le retrait volumique macroscopique est environ de 20 % le long de l'axe des fibres et de 30 % dans la direction perpendiculaire, conduisant à un rétrécissement global d'environ 60 % et à une diminution de près de 40 % de la densité apparente.

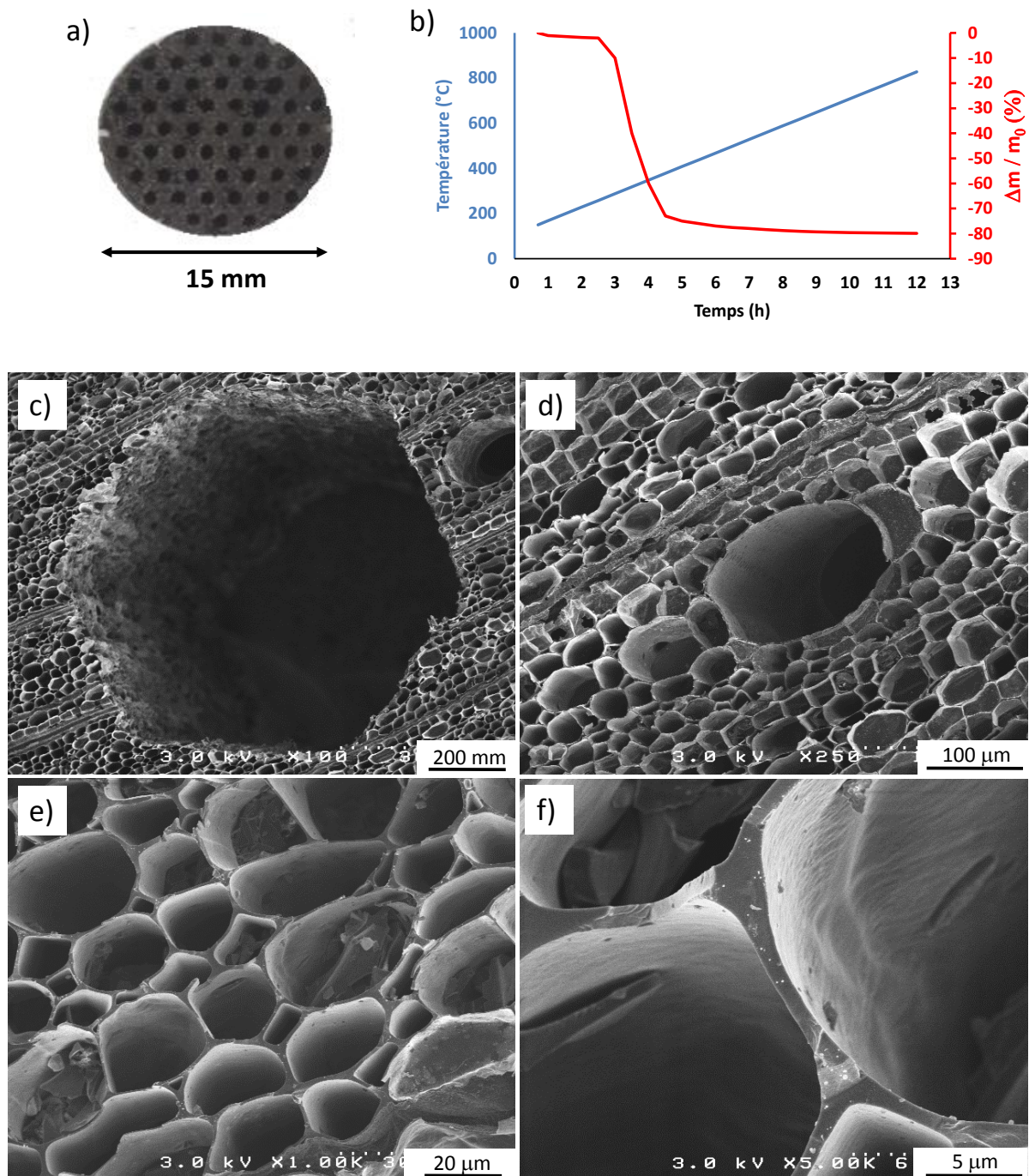


Figure 3.4 - (a) image en microscopie optique d'un échantillon de balsa coupé au laser ($h = 0,5$ mm, $w = 1,5$ mm) et pyrolysé. (b) variation massique en fonction du temps pendant la pyrolyse de l'échantillon de balsa, micrographies MEB (mode SE) (c) du canal hexagonal usiné initialement par laser, (d, e) de la microporosité, et (f) d'une paroi.

Malgré la forte perte de masse et le rétrécissement anisotrope observé au cours de cette étape [GREIL13], la microstructure du matériau est remarquablement préservée à toutes les échelles (Figure 3.4.c-f). Des analyses par DRX (Figure 3.5) des résidus de pyrolyse (C_b) ont mis en évidence une structure fortement désordonnée typique du carbone vitreux [ZICKLER06]. Les échantillons de balsa pyrolysés ont ensuite été céramisés par RCVD.

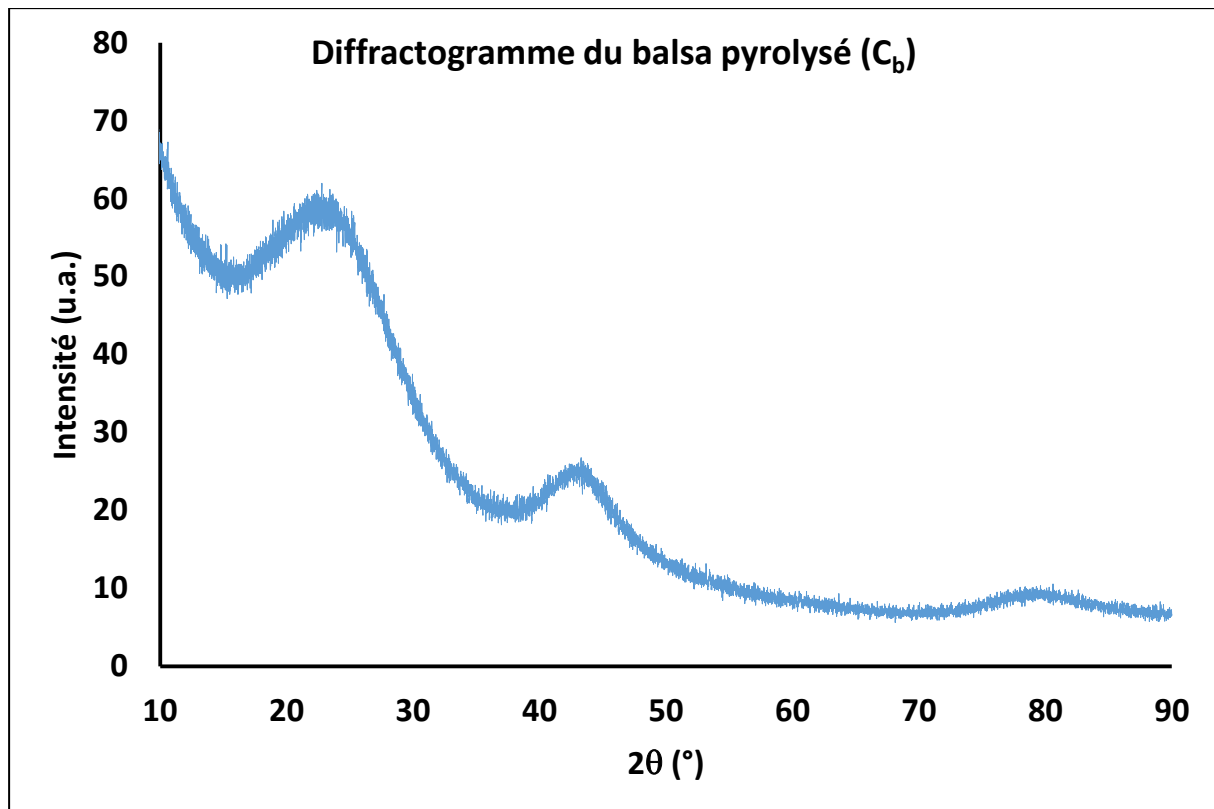
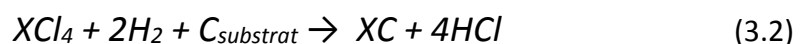


Figure 3.5 - Diffractogramme RX du charbon obtenu après pyrolyse du balsa.

2.3. Transformation des échantillons de balsa pyrolysé en TiC par RCVD

2.3.1. Etude des conditions optimisées

L'injection de gaz de type halogénure, comme XCl_4 ($X = Ti$ ou Si), en présence d'hydrogène, conduit à la formation de carbure par transformation de substrats carbonés. Il s'agit du traitement de RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition). Des tests ont été faits pour transformer le balsa pyrolysé en carbure. L'équation globale de la réaction est la suivante (Eq. 3.2.) :



Du fait de la limitation par la diffusion en phase solide des atomes de carbone dans le réseau de carbure en croissance, il est beaucoup plus difficile de transformer le carbone en SiC plutôt qu'en TiC. La réaction avec $TiCl_4$ est donc cinétiquement plus aisée qu'avec $SiCl_4$. La figure 3.6 représente un schéma de principe de la réaction de RCVD de TiC, qui a été utilisée pour transformer les échantillons de balsa pyrolysés.

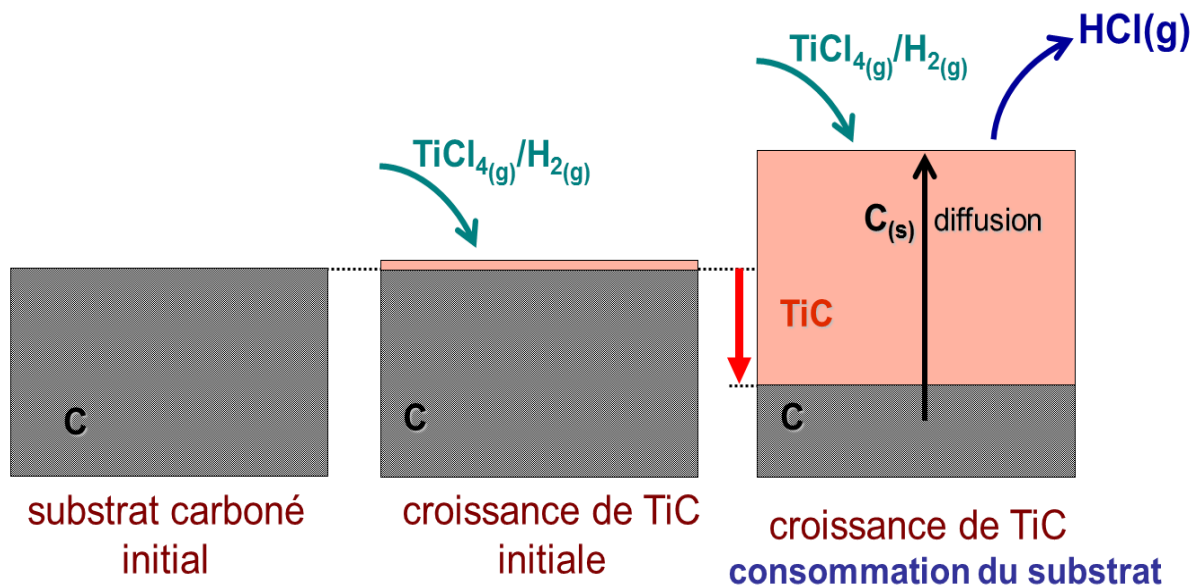


Figure 3.6 - Principe général de la réaction de RCVD de TiC.

Les substrats carbonés, dont la découpe des macro-canaux est initialement réalisée dans le sens des fibres, sont traités à l’aide d’un mélange $TiCl_4/H_2$. Les conditions opératoires (utilisées pour tous les tests de RCVD) sont celles proposées par Arnaud [ARNAUD14] et Nouvian [NOUVIAN15] au cours de stages précédant la thèse (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 - Conditions opératoires optimisées pour la transformation en TiC.

Température du four	Pression totale	Température de la cuve ($TiCl_4$)	Température colonne à point de rosée	Débit de $TiCl_4$	Débit de H_2 dilution	Débit de H_2 (entraînement $TiCl_4$)
°C	mbar	°C	°C	sccm*	sccm*	sccm*
1300	50	35	20	50	289	161

* sccm = débit en cm^3/min à 20 °C et 1013 mBar

Le taux de dilution de $TiCl_4$ (Q_{H_2}/Q_{TiCl_4}) dans l’hydrogène est fixé à 9. Le temps de traitement est de 4 h pour les petits échantillons découpés au laser. Différents temps de réaction ont été appliqués pour les échantillons plus gros, découpés par jet d’eau (4 h, 6 h et 10 h). La masse des échantillons est mesurée avant et après les traitements RCVD (respectivement m_0 et m_{RCVD}). Le taux de conversion τ est calculé à partir de l' Eq. 3.3, où M_{TiC} et M_C sont respectivement la masse molaire de TiC et C.

$$\tau = \frac{m_{\text{RCVD}}}{\frac{M_{\text{TiC}}}{M_{\text{C}}} m_0} \quad (3.3)$$

La durabilité des céramiques à haute température et sous air nécessite évidemment de limiter la quantité de carbone résiduel dans la structure finale. Après un traitement RCVD de 4 h, le gain massique expérimental de l'échantillon préparé par découpe laser est de 475 %. D'après l' Eq. 3.3, la valeur théorique attendue après une conversion totale étant de 499 % ($M_{\text{TiC}} / M_{\text{C}}$), le taux de conversion est estimé à environ 95 %. La transformation est donc quasi-totale dans tout le volume de l'échantillon. Les observations MEB des parois des cellules du matériau (Figure 3.7.d) confirment la conversion presque complète du carbone en TiC.

La densité de $4,8 \text{ g.cm}^{-3}$, mesurée par pycnométrie-He, est très proche de $4,9 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur théorique attendue pour TiC stœchiométrique. Ceci montre que le matériau est constitué de TiC presque pur (confirmé par analyses EDS en figure 3.7.e) indiquant une très faible porosité fermée. La porosité du matériau après RCVD (à l'exclusion des canaux macroscopiques découpés au laser) est estimée à environ 80 %. Les observations MEB à fort grossissement révèlent que la microstructure des grains de TiC est formée de colonnes perpendiculaires à la surface (Figure 3.7.d). Certains pores peuvent également être repérés entre les grains ainsi qu'à la jonction de deux fronts de couche de TiC en croissance, à l'intérieur des parois des cellules. Cette microstructure suggère que la croissance des cristaux se fait principalement par diffusion du carbone, probablement le long des joints de grains où elle est facilitée.

Après l'étape de RCVD, le retrait volumique macroscopique des échantillons est négligeable. D'autre part, comme dans le matériau carboné initial, aucune fissure n'est visible dans le matériau après RCVD.

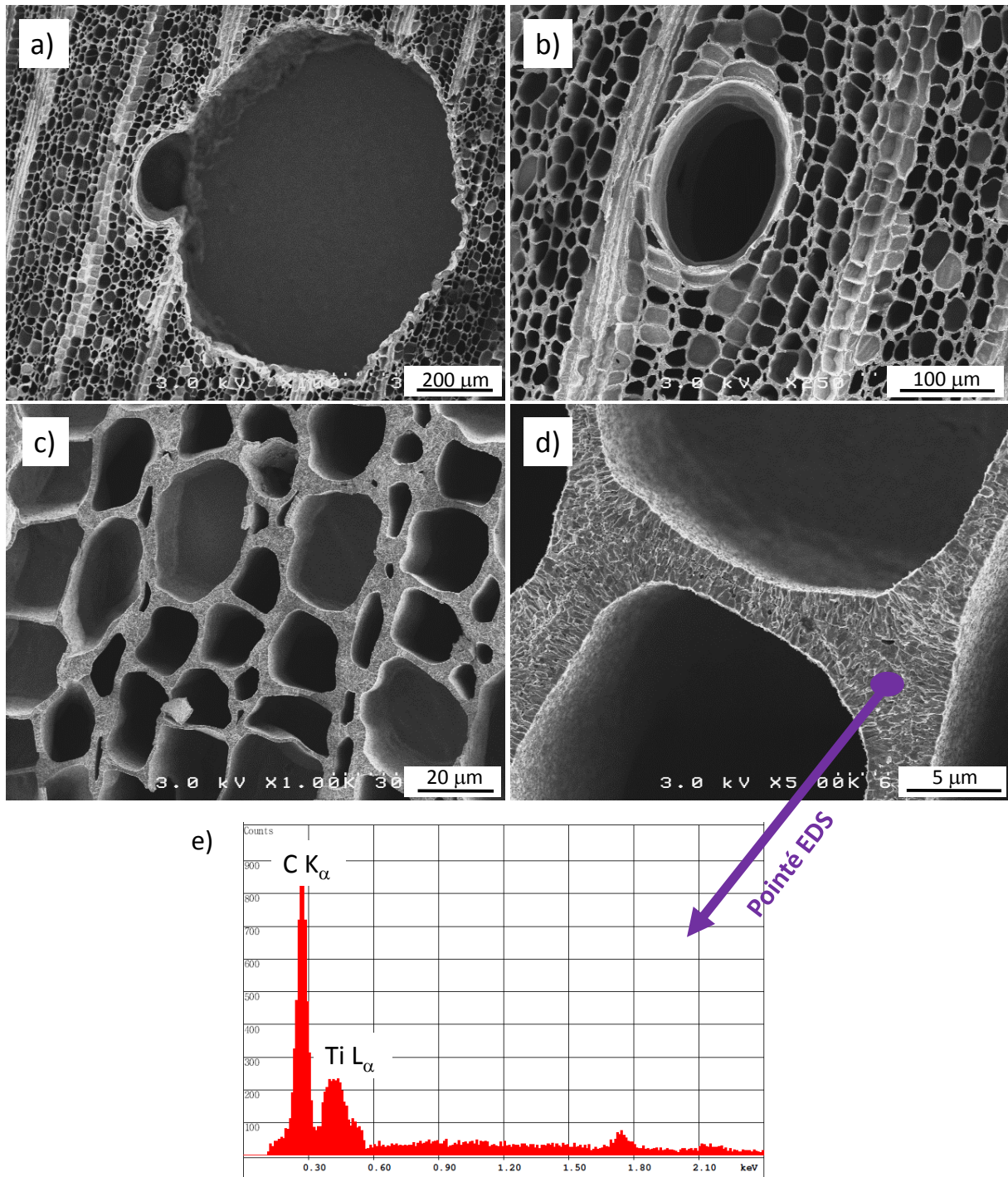


Figure 3.7 - Micrographies MEB (SE) à différents grossissements d'un échantillon préparé par découpe laser, après un traitement RCVD de 4 h, (a) canal hexagonal usiné initialement par laser, (b, c) microporosité, et (d) détail d'une paroi. (e) spectre EDS dans la zone mentionnée sur l'image (d).

2.3.2. Etude de la cinétique de la réaction de RCVD

Pour les traitements RCVD et CVI, la diffusion en phase gazeuse du précurseur et des sous-produits à travers le milieu poreux peut limiter la cinétique. Dans le cas plus spécifique de la

CVI, la vitesse de croissance du carbure est habituellement plus faible à l'intérieur du matériau poreux qu'à la surface. En raison de l'appauvrissement des espèces réactives et de la concentration de produits inhibiteurs tels que HCl, un gradient de vitesse de croissance de dépôt apparaît rapidement, ce qui peut conduire à obstruer les pores en surface en CVI et ainsi accentuer encore le gradient voire arrêter complètement l'infiltration des gaz et donc la croissance du dépôt solide dans le matériau poreux. La situation est différente dans le cas de la RCVD. Seule une diminution mineure de la taille des pores est attendue au cours de la réaction. S'il n'y a pas de retrait macroscopique, le volume des parois des cellules peut au maximum être doublé lors de la conversion du carbone en TiC. Le rapport volumique « paroi cellulaire / pores » reste néanmoins très faible. Une fois que les endroits les plus accessibles aux gaz réactifs sont entièrement transformés en TiC, la croissance du carbure s'arrête naturellement en raison du manque de carbone. Cette croissance auto-limitée ne conduit pas au bouchage des pores et permet aux gaz réactifs de pénétrer davantage la porosité et convertir ainsi davantage de carbone en TiC. Cependant, pour les échantillons de grande taille (découpés par jet d'eau), la diffusion des gaz vers l'intérieur devient de plus en plus difficile et le temps nécessaire pour convertir entièrement la pièce est plus grand que pour les échantillons plus petits, découpés par laser. Pour évaluer cet effet de taille sur la cinétique apparente, le taux de conversion τ des échantillons de balsa pyrolysé de plus grandes dimensions (découpés au jet d'eau) a été analysé en fonction du temps (Figure 3.8).

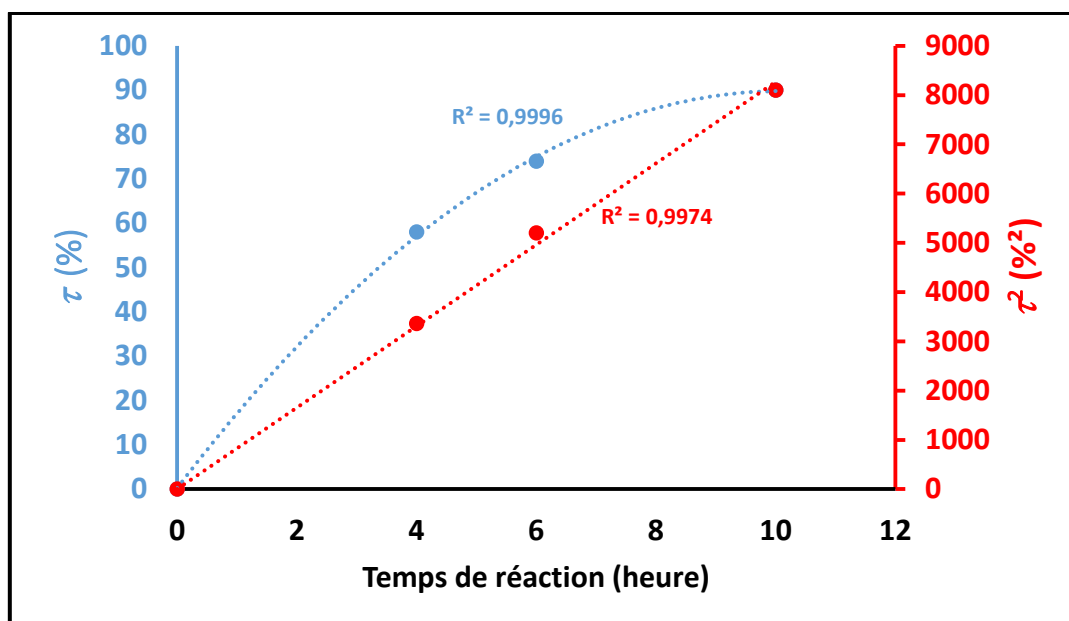


Figure 3.8 - Taux de conversion en TiC (τ) et carré du taux de conversion (τ^2) en fonction du temps de réaction pour un traitement RCVD d'un échantillon de C_b préparé à partir de balsa découpé au jet d'eau et pyrolysé.

Le taux de conversion augmente avec le temps, mais la cinétique apparente diminue. Pour ces échantillons, la diffusion à l'état solide n'est pas le paramètre limitant la formation de TiC comme indiqué pour les substrats denses pour $T \leq 1000 \text{ °C}$ [TAKAHASHI67] [LEDAIN13]. Ici à 1300 °C et pour les couches minces de TiC ($\approx 1 \text{ }\mu\text{m}$), la diffusion à l'état solide est un processus rapide et la cinétique apparente est donc limitée par le transport de gaz à travers la microporosité. Les parties les plus accessibles étant totalement converties, c'est l'accès vers la région interne et la conversion de cette dernière qui limitent la vitesse de transformation apparente de l'échantillon global. Les échantillons traités pendant 4 h et 10 h ont été découpés le long de l'axe macroporeux, enrobés dans de la résine et polis afin d'analyser la progression de la transformation en céramique en fonction du temps (Figure 3.9).

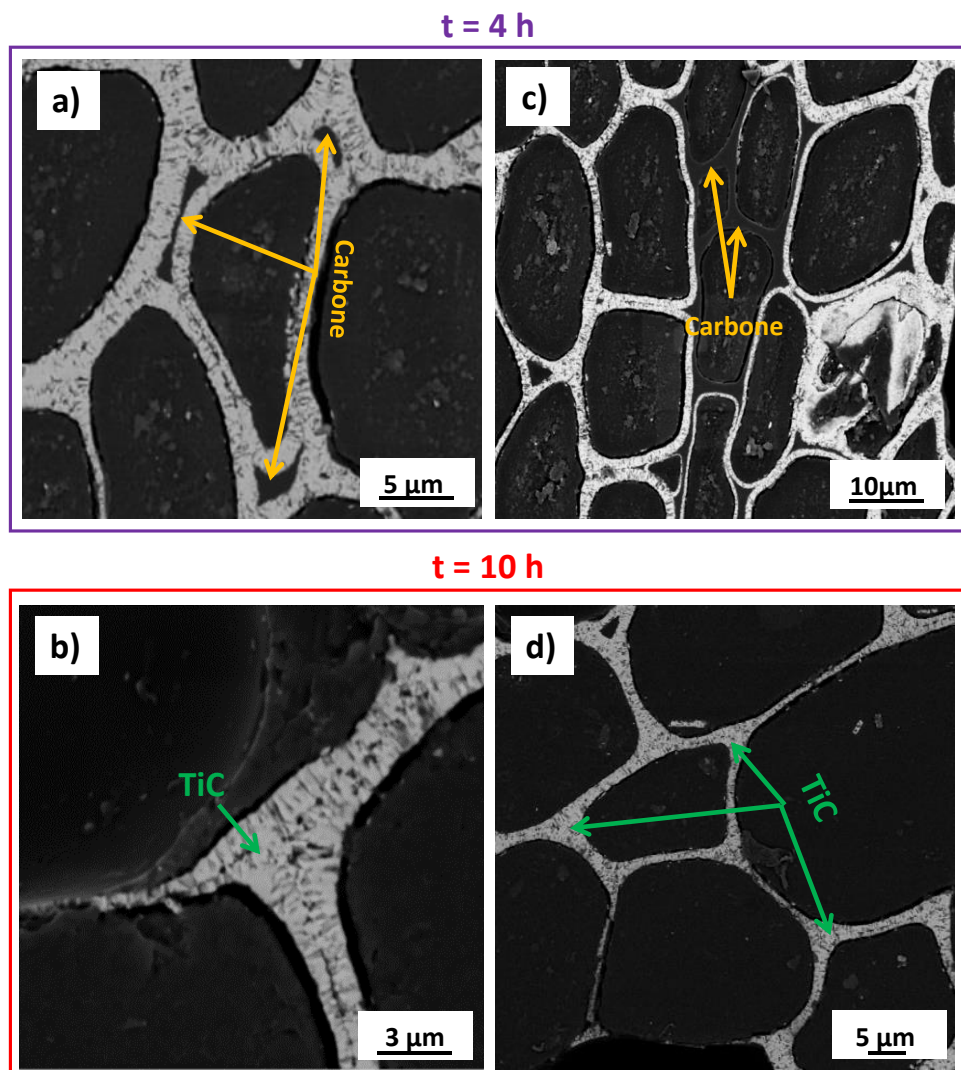


Figure 3.9 - Micrographies MEB (SE) mettant en évidence la transformation en TiC par RCVD pour deux temps de réaction. Parois des cellules pour (a) et (c) 4 h de réaction, (b) et (d) 10 h de réaction.

Les observations MEB montrent que pour 4 h de réaction, les parois cellulaires les plus épaisses ne sont pas encore entièrement transformées en carbure. Certaines zones situées loin des macropores sont toujours exemptes de TiC. De telles hétérogénéités indiquent que la diffusion des gaz est rapide près des macropores et beaucoup plus lente dans la microporosité naturelle dérivée du balsa. En revanche, la transformation est quasi complète après 10 h de réaction. Seules quelques zones éloignées des macropores ne sont pas converties. Ces caractéristiques microstructurales peuvent être liées au taux élevé de conversion, proche de 100 %.

2.4. Renforcement des échantillons de TiC par CVI de SiC

Un dépôt de SiC épais a été déposé par CVI après RCVD afin de renforcer les échantillons de TiC et les protéger de l'oxydation. Le dépôt de SiC a été élaboré à partir d'un mélange de méthyltrichlorosilane (MTS) et d'hydrogène. Le mécanisme de croissance est complexe et implique de nombreuses étapes élémentaires homogènes et hétérogènes [ALLENDORF93] [LOUMAGNE95]. Pourtant, la réaction globale peut être représentée par l'Eq. 3.4.



Le MTS est à l'état liquide dans les conditions de pression et de température standards, c'est pourquoi il convient de l'évaporer dans une étuve. Il est ensuite dilué dans l'hydrogène lors de l'injection dans le four. Le rapport des débits de H₂ et de MTS est maintenu à 3. Les conditions opératoires optimisées pour ce traitement sont décrites dans le [tableau 3.3](#).

Tableau 3.3 - Conditions expérimentales pour le traitement CVD.

Température du four	Temps	Pression totale	Débit de MTS	Débit de H ₂
°C	h	mbar	sccm*	sccm*
950	4	50	60	180

*sccm = débit en cm³/min à 20 °C et 1013 mbar

Après 4 h de CVI, les échantillons de TiC sont revêtus d'un dépôt de SiC_β dense, pur et polycristallin. Ce dépôt consiste en une couche mince et homogène de SiC sur la surface externe de l'échantillon et dans les macropores. Le gain massique varie entre 15 % et 30 %, en fonction de la macroporosité ouverte de l'échantillon (c'est à dire des valeurs de *h* et *w* selon

l’Eq. 3.1). Les échantillons ayant une densité relative faible offre une plus grande surface spécifique. En effet, plus les macropores sont petits (h faible) et rapprochés (w faible), plus la surface spécifique développée est importante. De ce fait, il y a davantage de surface disponible pour le dépôt de SiC et donc le gain massique attendu est plus grand. Des observations au MEB (Figure 3.10.a,b), et des analyses par spectroscopie Raman, DRX (à l’état de poudre, après broyage) et EDS confirment la nature du dépôt. Le spectre Raman (Figure 3.10.d) enregistré à partir du dépôt de SiC-CVI révèle deux pics étroits, caractéristiques des phonons TO et LO de la phase SiC $_{\beta}$, respectivement à 796 cm $^{-1}$ et 972 cm $^{-1}$ [FELDMAN68]. Le spectre montre également des pics autour de 500-600 cm $^{-1}$ et 700-1000 cm $^{-1}$, qui sont possiblement liés à la croissance d’une phase de SiC très désordonnée (par exemple aux joints de grains) [CHOLLON07].

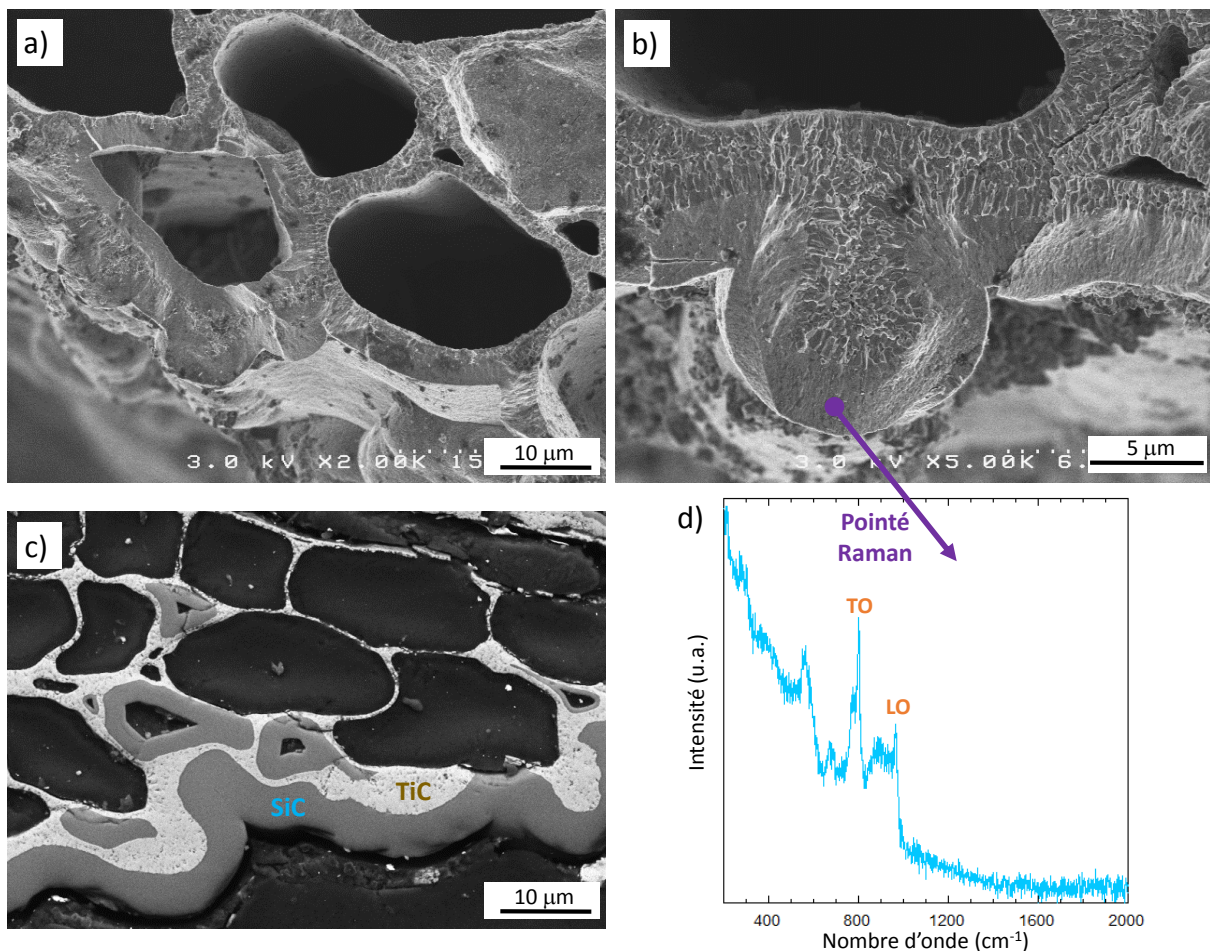


Figure 3.10 - (a) et (b) micrographies MEB en mode SE, (c) micrographie au microscope optique du dépôt de SiC sur les échantillons de TiC, (d) spectre Raman de la zone pointée sur l’image (b).

Les diffractogrammes RX des céramiques TiC et TiC-SiC sont caractéristiques de phases très cristallines (Figure 3.11). Dans la céramique TiC-SiC, les positions des pics de diffraction des

phases TiC et SiC $_{\beta}$ sont très proches. Cependant, la résolution en 2θ permet la distinction entre les deux phases cubiques ; le pic (111) apparaissant respectivement à $2\theta = 35,3^{\circ}$ et $35,9^{\circ}$ pour SiC $_{\beta}$ et TiC. En analysant la largeur des pics, TiC (ex-RCVD) présente un état cristallin beaucoup plus élevé que le revêtement SiC (ex-CVI). Une telle différence de taille de grains peut notamment être liée à la température de traitement, beaucoup plus faible dans le cas du traitement CVI (950°C contre 1300°C pour la RCVD), ainsi qu'à la diffusion à l'état solide plus rapide pour TiC. Les observations MEB de coupes transversales du matériau (Figure 3.10.c) TiC-SiC ont révélé que l'épaisseur du dépôt SiC-CVI varie approximativement de moins de $1\ \mu\text{m}$ dans le cœur de l'échantillon (au sein des parties les moins accessibles), à $10\ \mu\text{m}$ en surface (sur les bords des canaux macroscopiques et à proximité des cellules ouvertes du balsa). Les vitesses d'infiltration/réaction sont évidemment moins favorables dans le cas du système précurseur de SiC (MTS/H $_2$) que dans le cas de la RCVD de TiC (TiCl $_4$ /H $_2$).

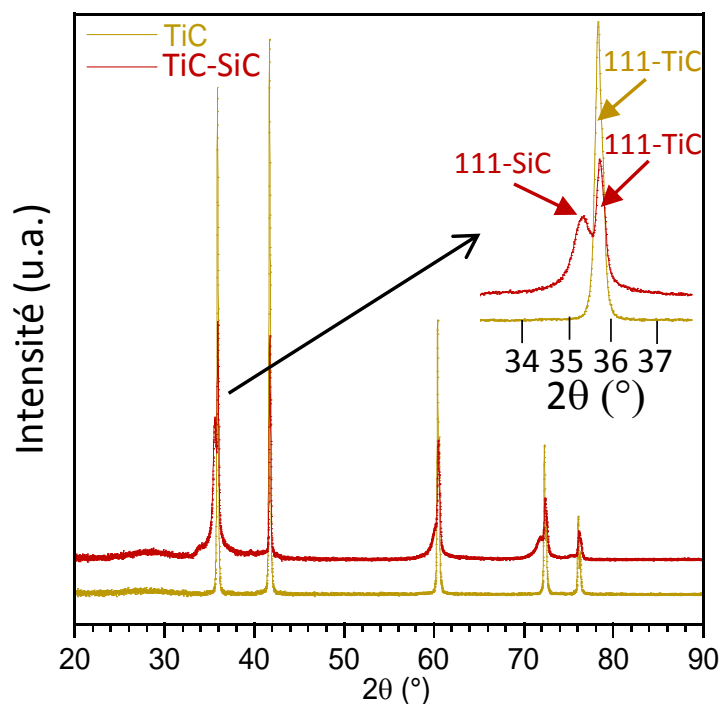


Figure 3.11 - Diffractogramme RX après RCVD (échantillon TiC) et après CVI (échantillon TiC-SiC).

Le dépôt externe épais de SiC obstrue la porosité et l'infiltration est interrompue dès que l'accès des gaz n'est plus possible. Comme déjà mentionné, le caractère autolimitant de la RCVD est bénéfique à l'infiltration car (i) la consommation du précurseur de Ti est seulement réduite à la conversion en TiC du carbone disponible et (ii) la porosité reste ouverte. Pour la

CVI en revanche, la croissance est définitivement interrompue dès que l'accès des gaz à travers la porosité est entravé par le dépôt. Cependant, la densification du matériau après l'étape de CVI est significative. Les mesures par pycnométrie-He ont en effet conduit à une valeur de microporosité ouverte du matériau solide TiC-SiC (i.e. hors macropores) de l'ordre de 65 %, alors qu'elle était de 80 % après RCVD (ces valeurs étant déterminées pour des échantillons de dimensions : $h = 0,5$ mm et $w = 1$ mm).

2.5. Conclusion partielle sur la transformation des échantillons de balsa

Les structures poreuses ligno-cellulosiques naturelles telles que le balsa peuvent être transformées en céramiques biomorphiques. La très forte microporosité ouverte naturelle du balsa ainsi que sa faible densité permettent sa transformation en céramique par un procédé par voie gazeuse. Cependant, ces céramiques ont l'inconvénient d'avoir des propriétés qui sont fortement anisotropes du fait de leur structure en canaux. La [figure 3.12](#) résume le procédé d'élaboration choisi au cours de la thèse.

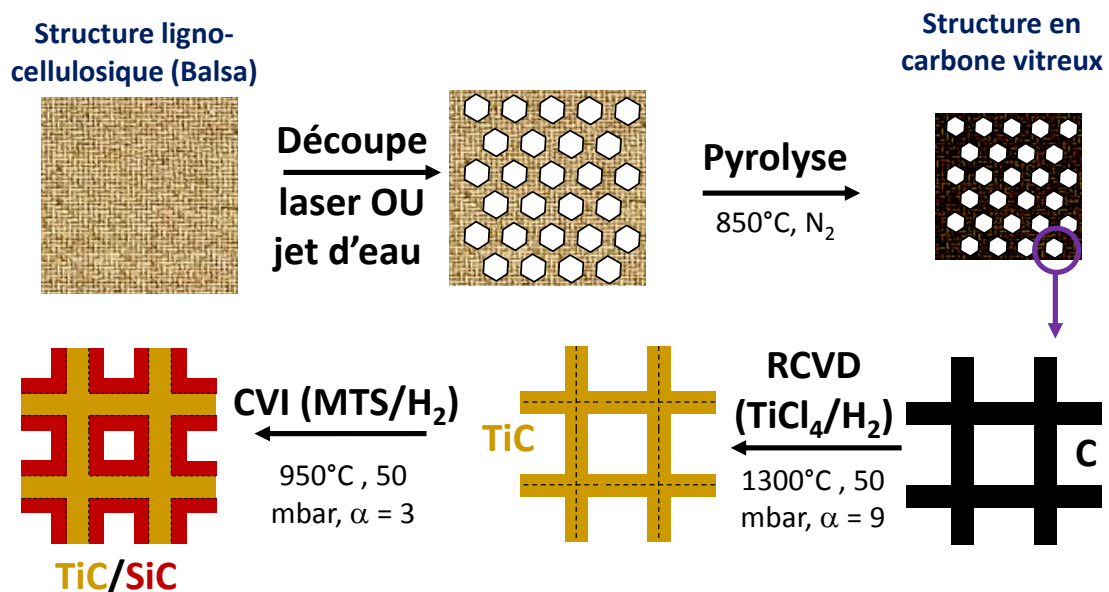


Figure 3.12 - Procédé de transformation des échantillons de balsa.

Afin de faciliter l'accès des gaz réactifs lors des étapes de RCVD et CVI, des macropores réalisés par découpe laser (ou découpe jet d'eau) ont été percés dans des échantillons de balsa. La transformation de ces précurseurs organiques poreux en céramiques a été réalisée en trois étapes. Les échantillons ont d'abord été pyrolysés à 850 °C sous atmosphère inerte (diazote) afin d'obtenir un squelette carboné. La céramisation en TiC a ensuite été faite par

RCVD, à pression réduite en utilisant le système réactif $TiCl_4/H_2$. Grâce au caractère autolimité de la RCVD (ainsi qu’à la porosité ouverte de la structure issue du balsa et la finesse des parois), il est possible de convertir quasiment entièrement l’échantillon, à condition que la durée du traitement soit suffisante (le temps nécessaire augmente avec la taille des échantillons). Afin d’optimiser les propriétés mécaniques et de résistance à l’oxydation des échantillons, une couche de SiC a été déposée par CVI sur les substrats de TiC. Pour des raisons pratiques, le système MTS/ H_2 a été privilégié. La RCVD de SiC (transformation directe du carbone en SiC) étant cinétiquement plus limitée que celle de TiC, elle n’a donc pas été utilisée. L’état et la structure des échantillons après chaque étape du procédé sont représentés en [figure 3.13](#).

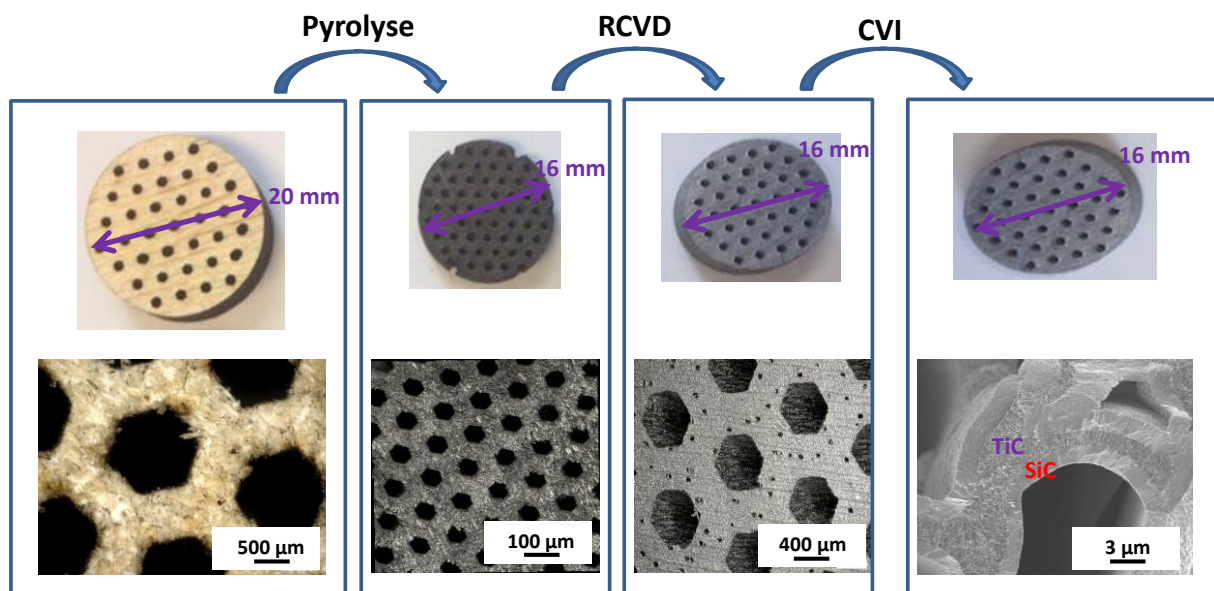


Figure 3.13 - Etat des échantillons et microstructure après chaque étape de la transformation, images au microscope optique pour les trois premières étapes, image au MEB (SE) pour l'étape post-CVI.

Ce procédé original utilisant la découpe laser (ou jet d’eau) permet d’obtenir un échantillon de balsa avec une porosité multi-échelle : (i) une porosité macroscopique (de l’ordre du mm) augmente la perméabilité, allège la structure et favorise la conversion de C en TiC et le dépôt de SiC, (ii) une porosité cellulaire (de 10 à 50 μm) facilite la circulation des gaz réactifs lors de l’étape de RCVD, (iii) une porosité sub-microscopique ($< 1 \mu m$) conduit à une structure désordonnée et à forte réactivité chimique. Les échantillons ont été caractérisés aux différentes étapes de la transformation. Des essais de compression mécanique par indentation, de résistance à l’oxydation et de perméabilité ont été entrepris. Pour les compléter, des mesures thermiques (dilatation et diffusivité thermiques) seront présentées.

3. Caractérisations des échantillons de balsa

3.1. Résistance à l'oxydation des échantillons de TiC et TiC-SiC

Des mesures ATG ont été réalisées pour évaluer le comportement des céramiques TiC et TiC-SiC sous conditions oxydantes, à pression ambiante et sous air sec (99,999 % d'Air Liquide). Trois différents matériaux poreux ont été soumis aux essais. Le premier, appelé échantillon "TiC", a été obtenu après le traitement RCVD du balsa pyrolysé (C_b). Le deuxième, résultant du dépôt de SiC par CVI sur l'échantillon de TiC, est appelé échantillon "TiC-SiC". Enfin, le troisième, noté «C-SiC» est obtenu en réalisant un dépôt de SiC-CVI directement sur l'échantillon de C_b obtenu après la pyrolyse (sans RCVD intermédiaire). Deux types de programme temps-température ont été testés. Dans un premier temps, une rampe de montée en température lente (2 °C/min) a été appliquée jusqu'à 1000 °C afin de détecter le début de l'oxydation pour les différents échantillons. Après la rampe, la température a été maintenue constante à 1000 °C pendant 10 minutes avant le refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une rampe de température de 20 °C/min. Le deuxième type de programme consiste en une rampe de montée en température rapide (20 °C/min) jusqu'à la température d'essai, qui a été maintenue pendant 10 h avant de refroidir jusqu'à la température ambiante (20 °C/min). Ces essais à température constante ont été réalisés soit à 1000 °C soit à 1200 °C. Pour chaque expérience, les échantillons sont suspendus à un fil de platine (Figure 3.14).

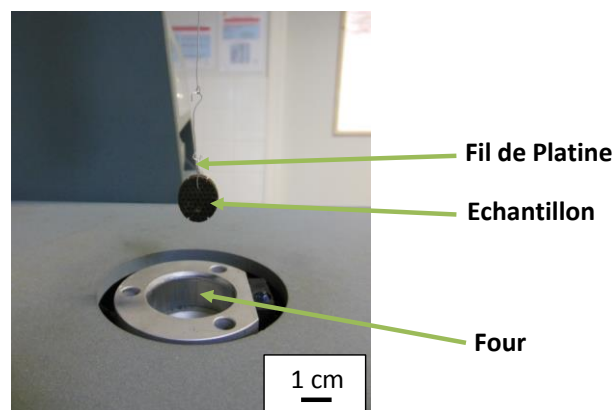


Figure 3.14 - Dispositif expérimental mis en place pour les mesures ATG.

Le comportement en conditions oxydantes des échantillons TiC et TiC-SiC (avec un rapport massique initial SiC / TiC de 0,15-0,20) est montré sur la figure 3.15. La variation de masse

est tracée en fonction de la température pour une vitesse de chauffe de 2 °C/min jusqu'à 1000 °C (Figure 3.15.a) et en fonction du temps pour un plateau isotherme à 1000 ou 1200 °C (Figure 3.15.b). L'échantillon TiC post-RCVD commence à s'oxyder à une température relativement basse (environ 350 °C), en accord avec les résultats antérieurs obtenus à partir de micro- ou nano-poudres de TiC pures [SHIMADA92] [GHERRAB13]. Le gain de masse augmente très rapidement au-delà de cette température et l'échantillon est entièrement oxydé à 850 °C (avant la fin de la rampe de montée en température), comme le montre le signal ATG constant. En effet, la transformation totale de TiC en TiO₂ donne un gain de masse théorique de ~33,5 %, ce qui est totalement en accord avec la courbe obtenue. Lorsque l'échantillon de TiC est protégé par une couche de SiC-CVI, le début de l'oxydation est décalé à 750 °C. L'échantillon TiC-SiC n'est pas complètement oxydé à 1000 °C, à la fin de la rampe de montée en température (Figure 3.15.a). C'est toujours le cas après 10 h de traitement à cette température (Figure 3.15.b). Le comportement sous oxydation isotherme est presque parabolique pendant tout l'essai et la variation de masse finale est d'environ 20 %. Le gain de masse devient beaucoup plus rapide à 1200 °C. Le taux d'oxydation diminue soudainement après environ 3.10⁴ s, le gain massique atteignant 30 %. En supposant la prise de masse due à l'oxydation de SiC négligeable et connaissant la proportion initiale SiC/TiC (85 % en masse de TiC), il apparaît que pratiquement tout TiC est oxydé à 1200 °C. Cette oxydation presque complète de l'échantillon est confirmée par l'apparition d'un plateau après 3.10⁴ s (Figure 3.15.b). L'effet de l'oxydation est clairement visible sur les photographies des échantillons TiC et TiC-SiC, respectivement après les tests : 2 °C/min jusqu'à 1000 °C (Figure 3.15.c) et 10 h à 1200 °C (Figure 3.15.d). Le premier échantillon présente une couleur blanche ivoire uniforme due à l'oxydation totale de TiC, alors que le second est brun jaunâtre, probablement en raison de traces résiduelles de carbure (TiC ou SiC). La formation de TiO₂, uniquement sous forme de rutil, est confirmée par DRX (Figure 3.16.a,b) pour les échantillons TiC et TiC-SiC. La forme allotropique anatase de TiO₂ a également été observée par d'autres auteurs. Cette phase tend à se transformer progressivement en phase rutil au cours de la progression de la réaction pour finalement disparaître à l'oxydation complète [GHERRAB13] [SHIMADA92]. Seules des traces d'oxyde de silicium amorphe ont pu être trouvées par des analyses EDS et Raman à la surface externe de la couche de SiC-CVI. L'épaisseur de la couche de SiO₂ (très fine) n'a pas pu être mesurée par observation MEB à partir des coupes transversales de l'échantillon, mais elle

peut être estimée d'après la littérature à environ 200 nm après 10 h d'oxydation sous air sec à 1200 °C [COSTELLO86] [RAMBERG96]. Ces résultats démontrent le rôle bénéfique de la couche de SiC dans la protection des céramiques TiC contre l'oxydation.

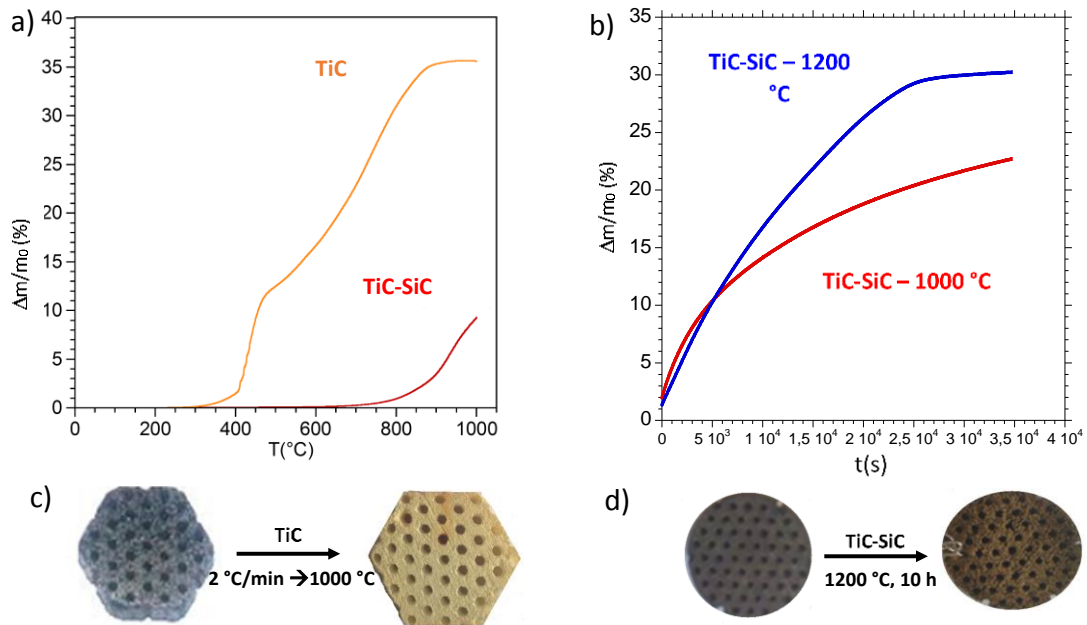


Figure 3.15 - (a) courbes ATG sous air sec pour des échantillons TiC (orange) et TiC-SiC (rouge) pendant une rampe de 2 °C/min jusqu'à 1000 °C, (b) ATG sous air sec d'échantillons TiC-SiC ($h = 1$ mm ; $w = 1,5$ mm) pour une température constante de 1000 °C (rouge) ou 1200 °C (bleu). Photographies des échantillons (c) TiC et (d) TiC-SiC avant et après oxydation respectivement pour une oxydation à 2 °C/min jusqu'à 1000 °C et 10 h à 1200 °C.

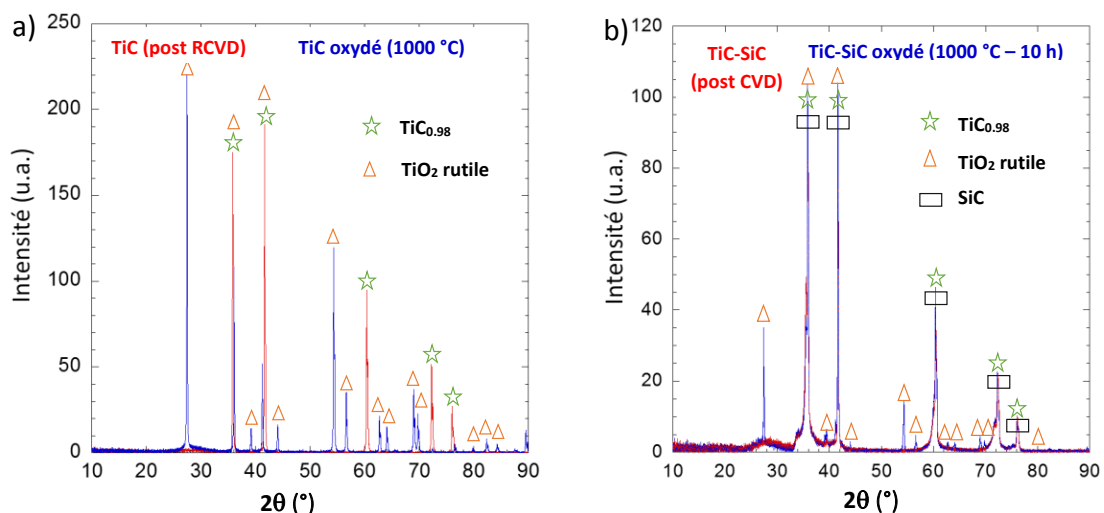


Figure 3.16 - (a) diffractogrammes RX de l'échantillon de TiC avant (rouge) et après oxydation à 1000 °C (2 °C / min, bleu), (b) diffractogrammes RX de l'échantillon TiC-SiC avant (rouge) et après oxydation (1200 °C/10 h, bleu).

A titre de comparaison, une couche SiC-CVI a été directement déposée sur la structure en carbone vitreux obtenue après la pyrolyse du balsa (non transformée en TiC). Les conditions expérimentales de température et pression du traitement CVI sont similaires à celles utilisées pour la réalisation d'un dépôt sur les échantillons de TiC. Le débit total de gaz a été

augmenté (rapport de 200/600 sccm pour MTS/H₂ au lieu de 60/180 sccm) pour réduire tout risque d'appauvrissement du précurseur. Le temps de réaction a été également prolongé à 6 h (au lieu de 4 h) pour augmenter l'épaisseur de la couche de SiC-CVI déposée. Après traitement, le gain massique atteint 450 %, en raison de l'extrême légèreté de la structure du carbone. Cet échantillon a été soumis au même test d'oxydation que celui décrit précédemment (2 °C/min jusqu'à 1000 °C). La variation massique (Figure 3.17.a) met en évidence une forte perte de masse entre 550 et 1000 °C (avant la fin de la rampe de montée en température), atteignant un pourcentage massique de 17 % à la fin du test. L'oxydation du revêtement SiC-CVI étant très limitée en dessous de 1000 °C [RAMBERG96], cette perte de poids est majoritairement attribuée à la gazéification du carbone présent dans l'échantillon d'origine (18,2 % en masse). Les observations au microscope optique à faible grossissement de la section transversale de l'échantillon (Figure 3.17.b) révèlent une porosité significative qui semble très préjudiciable à la résistance et à la rigidité de la structure en SiC.

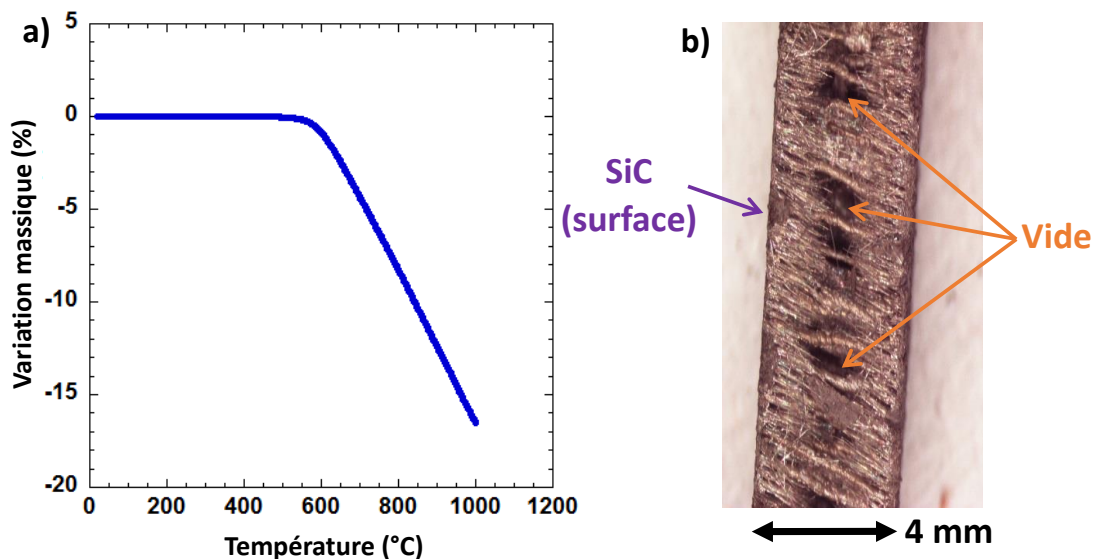


Figure 3.17 - (a) analyse ATG d'un échantillon de balsa pyrolysé (C_b) traité par CVI (C_b -SiC), (b) vue macroscopique de la section transversale de l'échantillon après oxydation (2 °C/min jusqu'à 1000 °C).

Ce test confirme le fait que la couche de SiC-CVI n'est pas totalement protectrice malgré les précautions prises pour assurer une infiltration efficace dans le matériau poreux. Les résultats montrent en outre l'effet bénéfique de l'étape RCVD, qui transforme le carbone (qui se gazéifie entièrement) en carbure, conduisant après oxydation à une structure poreuse de TiO₂ solide et bien conservée. Après oxydation à 1000 °C pendant 10 h,

l'échantillon TiC-SiC a été découpé dans la direction longitudinale par rapport aux macropores (Figure 3.18).

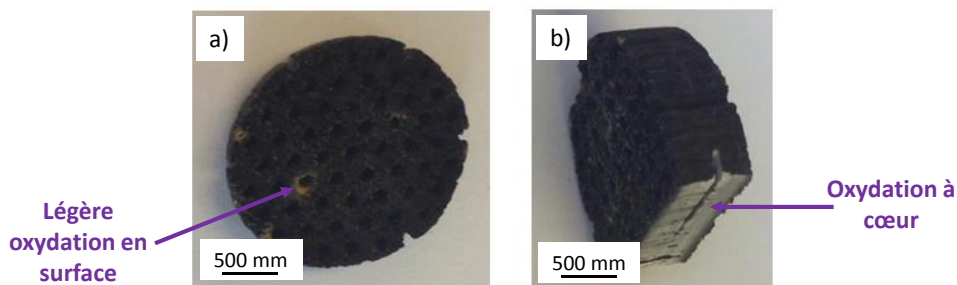


Figure 3.18 - Echantillon TiC-SiC, (a) après oxydation à 1000 °C pendant 10 h, (b) après découpe transversale par la scie à fil.

L'échantillon a ensuite été enrobé dans de la résine époxyde puis poli. L'intérieur de l'échantillon TiC-SiC a été observé au MEB en mode BSE (Figure 3.19.a) pour évaluer la progression de l'oxydation. Alors que l'extérieur de l'échantillon TiC-SiC oxydé est toujours gris foncé, des observations optiques à faible grossissement révèlent une structure de couleur blanche dans le volume. Des analyses par microsonde EDS et Raman (Figure 3.19.b,c) ont été réalisées pour respectivement mesurer la composition élémentaire et identifier les phases au sein du matériau oxydé. Les deux types d'analyses qualitatives ont été effectuées en mode ponctuel, c'est-à-dire à une échelle proche du micron. Les analyses montrent la présence de la phase TiC non oxydée à proximité de la surface externe de l'échantillon. TiC est toujours entouré par le revêtement épais de SiC-CVI, lui-même non affecté par l'oxydation (notons que la structure centro-symétrique (NaCl) de TiC est inactive en spectroscopie Raman). Ceci étant confirmé par la couleur grise observée à l'œil en figure 3.18. Au cœur de l'échantillon, en revanche, le matériau est constitué d'oxycarbure de titane (TiC_xO_y) ou de TiO_2 pur (sous la forme Rutil, comme le montrent les analyses Raman). Ceci est confirmé par la couleur blanche observée à l'œil en figure 3.18. Un tel changement dans la composition locale peut être expliqué par l'infiltration inhomogène de SiC dans le matériau. Seules les parties proches de la surface de l'échantillon TiC-SiC sont protégées de l'oxydation par la couche de SiC-CVI. Cependant, l'intégrité de la structure microporeuse dérivée du balsa est bien préservée, aucune fissure ni aucune nouvelle porosité n'apparaît après l'oxydation. Pour un échantillon TiC-SiC, les résultats sont similaires après 10 h d'oxydation à 1200 °C. Certaines parties du squelette de TiC situées près de la surface montrent des signes d'oxydation, mais le revêtement de SiC-CVI reste inchangé ainsi que la structure globale, malgré l'oxydation à cœur.

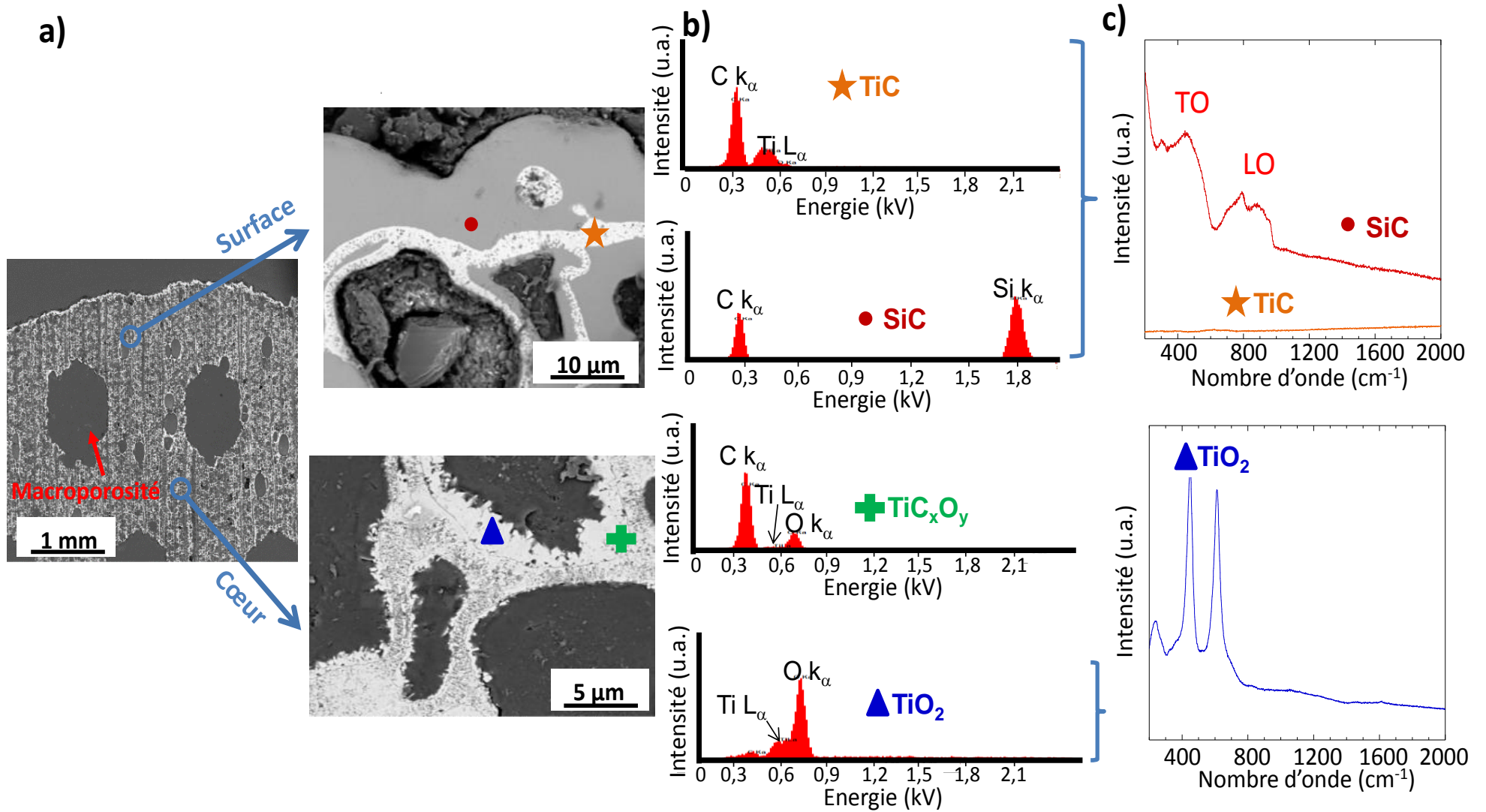


Figure 3.19 - (a) micrographies MEB (mode BSE) de l'échantillon TIC-SiC oxydé pendant 10 h sous air sec à 1000 °C, (b) analyses EDS de la surface et du cœur de l'échantillon, (c) spectres Raman des différentes parties de l'échantillon.

3.2. Comportement mécanique des échantillons TiC et TiC-SiC

Les échantillons de différentes géométries (c-à-d différentes valeurs de h et w) et à différents stades de la transformation (balsa brut, C_b , TiC et TiC-SiC) ont été soumis à des essais d'indentation avec un indenteur plat. Ce type de test est bien adapté à la caractérisation de céramiques cellulaires fragiles ou matériaux carbonés fragiles [GIBSON01]. L'état de surface des échantillons étant parfois irrégulier et le traitement CVI n'étant pas nécessairement uniforme au cœur des échantillons, l'accent a été mis sur l'analyse de la courbe contrainte-déformation complète plutôt que sur la résistance à la rupture initiale. Cette approche fournit en effet une analyse du comportement des cellules individuelles dans tout le volume de l'échantillon lors de son écrasement. Au contraire, la rupture initiale dépend fortement des conditions aux limites et du transfert de charge sur la section des échantillons (par exemple si l'échantillon est collé ou non) [DAM90] [BREZNY93] [MORA02].

Les paramètres utilisés sont décrits dans la section expérimentale du chapitre précédent. Les petits échantillons (ceux découpés par laser) ont été collés sur une feuille d'aluminium avec une fine couche de colle époxyde, comme le montre la [figure 3.20.a](#). Les bords des échantillons sont entourés d'un bourrelet de colle épais pour éviter leur éclatement lors des essais. Dans cette configuration particulière, les débris formés pendant l'essai sont confinés sous l'indenteur ([Figure 3.20.b](#)). Comme souvent dans le cas des matériaux fragiles ayant une forte porosité, l'endommagement correspond à une succession de ruptures locales des cellules directement en contact avec l'indenteur [GIBSON01]. En raison de l'orientation des cellules du balsa et des macropores (parallèles à l'axe de chargement), la rupture ne s'est pas propagée sur les côtés de l'échantillon mais uniquement sous l'indenteur. Elle s'est accumulée le long de l'axe de chargement, sur toute l'épaisseur de l'échantillon, jusqu'à complète compaction à la fin de l'essai. Dans ces conditions, le comportement à l'écrasement ne devrait pas être affecté ni par le placement de l'échantillon (en cas de léger écart d'orientation et de décalage des axes par exemple), ni par le bourrelet de colle époxyde sur les bords de l'échantillon. Les débris formés au contact restent entièrement confinés sous l'indenteur, améliorant la reproductibilité des essais. La compression uniaxiale de matériaux poreux peut ainsi être décrite par la théorie de Gibson et Ashby

[GIBSON01]. La charge (F) a été enregistrée en fonction du déplacement (Δl). Le signal d'émission acoustique (en nombre de coups) permet de suivre l'endommagement de l'échantillon pendant les essais. La plupart des tests sont effectués sous chargement monotone jusqu'à l'écrasement complet du matériau.

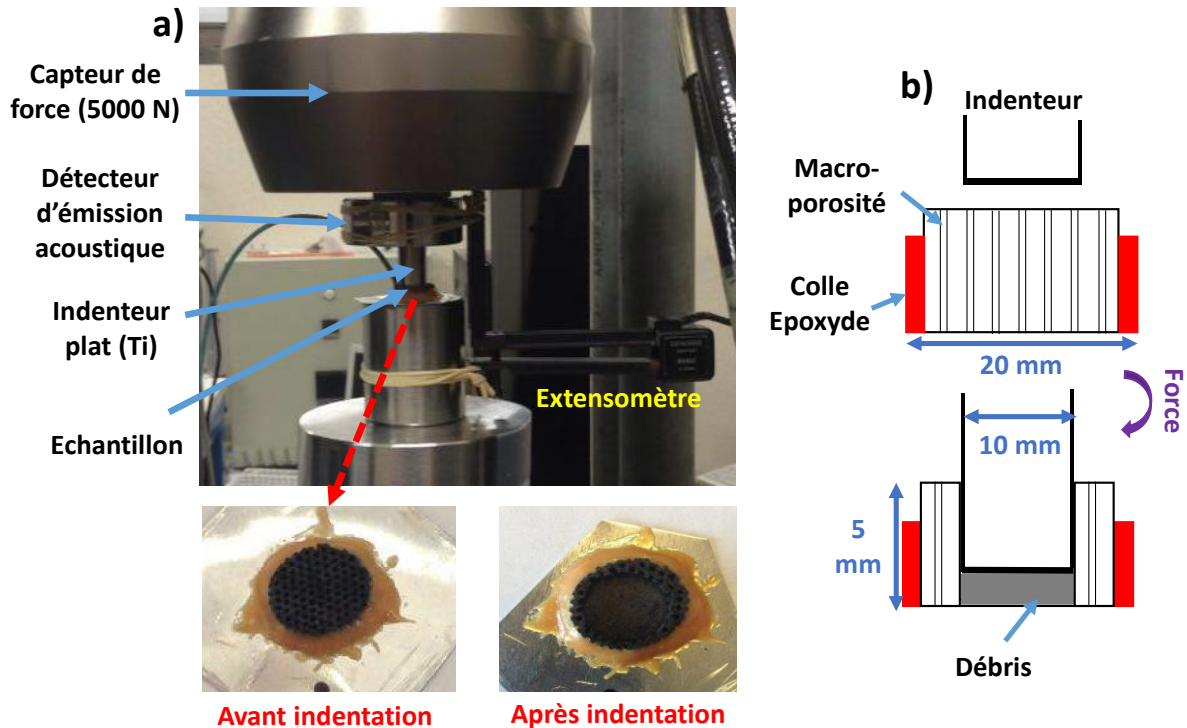


Figure 3.20 - (a) machine d'essai de compression uni-axiale avec photographie de l'échantillon avant et après essai (b) représentation schématique de l'échantillon en coupe transversale pendant l'essai mécanique.

Compte tenu du grand nombre de paramètres variables (nature du solide, valeurs h et w), seul un ou quelques échantillons (maximum 2-3 pièces) de chaque type ont été testés. La courbe contrainte-déformation la plus représentative est donnée dans les figures. Pour le calcul de la contrainte, la force est divisée par la surface apparente du matériau sous l'indenteur. La déformation est calculée à partir du rapport de l'enfoncement Δl sur l'épaisseur initiale. En [figure 3.22](#), un cycle de chargement-déchargement (essais interrompus avant l'écrasement complet) a été effectué pour mieux examiner le processus d'endommagement. Le comportement mécanique des matériaux poreux aux différentes étapes de la transformation (balsa brut, C_b , TiC et TiC-SiC) est comparé sur la [figure 3.21](#) pour des valeurs données de h et w . Pour tous les échantillons, après un bref domaine de mise en place de l'indenteur, les courbes contrainte-déformation présentent trois principales parties : un premier domaine élastique linéaire, où la contrainte augmente linéairement avec la

déformation, un second domaine avec un plateau de contrainte caractéristique et un troisième domaine dit de densification (la porosité étant entièrement comblée par les débris, le solide n'est plus compressible). Ce comportement est typique des matériaux poreux [GIBSON01]. Pour le balsa brut, le plateau de contrainte est lié à la déformation plastique des parois cellulaires par flambage. Le mécanisme d'endommagement est différent pour les matériaux C_b, TiC et TiC-SiC. Dans ce cas, le plateau de contrainte est dû à l'écrasement fragile du solide poreux [GIBSON01] [CELZARD10] [CHOLLON14]. Pendant l'indentation, certaines des parties solides en contact avec l'indenteur s'effondrent, la fracture se propageant aux cellules voisines. Un régime d'écrasement permanent est alors établi (plateau de contrainte), avec un nombre approximativement constant de contacts et de ruptures fragiles par unité de déformation [GIBSON01] [CHOLLON14]. Les débris formés au contact de l'indenteur pénètrent dans la porosité ouverte jusqu'à la compression complète à l'étape de densification. Le balsa est un matériau de référence en termes de résistance à la compression uni-axiale. Par rapport au balsa brut, la résistance à l'écrasement (c'est-à-dire la contrainte moyenne du plateau) σ_{aver} de l'échantillon pyrolysé est significativement réduite (réduction estimée à environ 50 %) après la pyrolyse. Le matériau en carbone vitreux est en effet extrêmement fragile, notamment lorsqu'il est dérivé de bois léger tel que le balsa [GREIL98-2]. σ_{aver} est amélioré d'un facteur deux après l'étape de RCVD (approximativement la même valeur que pour le balsa brut). Ce changement est évidemment lié à la grande rigidité de TiC et éventuellement à la cicatrisation par diffusion à l'état solide des microfissures formées dans la structure du carbone vitreux lors de la pyrolyse. La résistance à l'écrasement est encore multipliée par deux après CVI. Ceci est lié à l'épaississement des parois cellulaires mais aussi aux propriétés intrinsèques du dépôt de SiC-CVI par rapport à TiC, le premier étant moins poreux et présentant une microstructure plus fine avec moins de défauts. En revanche, la déformation maximale (à la densification) ε_{max} diminue en raison de l'augmentation de la densité relative (la porosité ouverte accueillant les débris diminue). Les propriétés mécaniques aux différentes étapes de la céramisation peuvent être discutées en regard des études antérieures sur les céramiques micro-cellulaires dérivées du bois. Les céramiques biomorphiques obtenues par infiltration de silicium liquide sont denses (1,2-2,7 g.cm⁻³) et ont une faible porosité (<25 %) [GREIL98-2] [SIEBER00] [SINGH02] [PRESAS05]. Ces matériaux présentent une forte résistance à la compression (150-160 GPa) [VOGLIO2-2] [SIEBER05] mais ont tendance à être fragiles

comme les céramiques SiSiC plus traditionnelles. Les céramiques à base de bois obtenues par réaction en phase gazeuse (avec Si ou SiO) sont en SiC pur et ont une microstructure similaire à celle des échantillons obtenus par RCVD de TiC [VOGLIO2-1] [VOGLIO2-2] [GREILO2] [SIEBER05]. Pour des structures dérivées de pin, par exemple, la résistance à la flexion des structures en SiC obtenues par réaction en phase vapeur avec Si est de 12-13 MPa [GREILO2] [SIEBER05] [VOGLIO2-1]. La résistance obtenue après réaction en phase vapeur avec SiO (mesurée à la fois en flexion et en compression) est encore plus faible en raison d'une plus grande quantité de défauts créés par la libération de CO [VOGLIO2-2] [GREILO2] [SIEBER05]. Ces résultats suggèrent que la microstructure obtenue par RCVD de TiC est probablement plus dense et bénéfique aux propriétés mécaniques, que celles des matériaux SiC obtenus par réaction en phase gazeuse (avec Si ou SiO). Cela pourrait encore être lié à la diffusion solide plus rapide du carbone dans TiC que dans SiC. D'autres auteurs ont soumis les structures en bois carbonisé directement à un traitement CVI à basse température (également avec le système MTS/H₂), pour déposer un revêtement de SiC riche en Si dans la porosité ouverte. Le matériau a ensuite été traité thermiquement à 1600 °C pour convertir le squelette carboné en SiC par réaction avec le silicium fondu du co-dépôt SiC+Si [GREILO2] [SIEBER05].

La résistance à la flexion résultante est significativement plus élevée que pour le matériau préparé par réaction en phase vapeur avec Si ($\approx 60\%$), mais seulement 15-40 % plus élevé que la résistance de la matrice de carbone. Un effet ainsi limité du revêtement SiSiC-CVI par rapport au renforcement SiC-CVI (Figure 3.21.a) est probablement dû à la structure poreuse du revêtement externe de SiC obtenu après le traitement thermique [GREILO2]. Un test d'écrasement d'un échantillon TiC-SiC a été suivi d'une analyse d'émission acoustique (EA) (Figure 3.22). L'essai a été interrompu à une déformation de 25 % (avant la densification) et l'échantillon indenté a été examiné par MEB afin de mieux évaluer le mécanisme d'endommagement (Figure 3.23). Comme explicité par des études antérieures sur les solides poreux fragiles [GIBSON01] [CHOLLON14], le signal d'émission acoustique est directement lié à la rupture fragile des parois solides. L'analyse MEB de la surface écrasée révèle la présence de débris dans les parois micro-cellulaires (avec une structure sandwich de type SiC-TiC-SiC) accumulée dans les canaux macroscopiques (Figure 3.23.c,d). Les figures 3.21.b,c comparent les courbes de contrainte-déformation en compression enregistrées à partir de

céramiques TiC-SiC ayant une taille de pores commune ($h = 1$ ou $0,5$ mm, respectivement) mais une macroporosité variable ($w = 1, 1,5$ ou 2 mm).

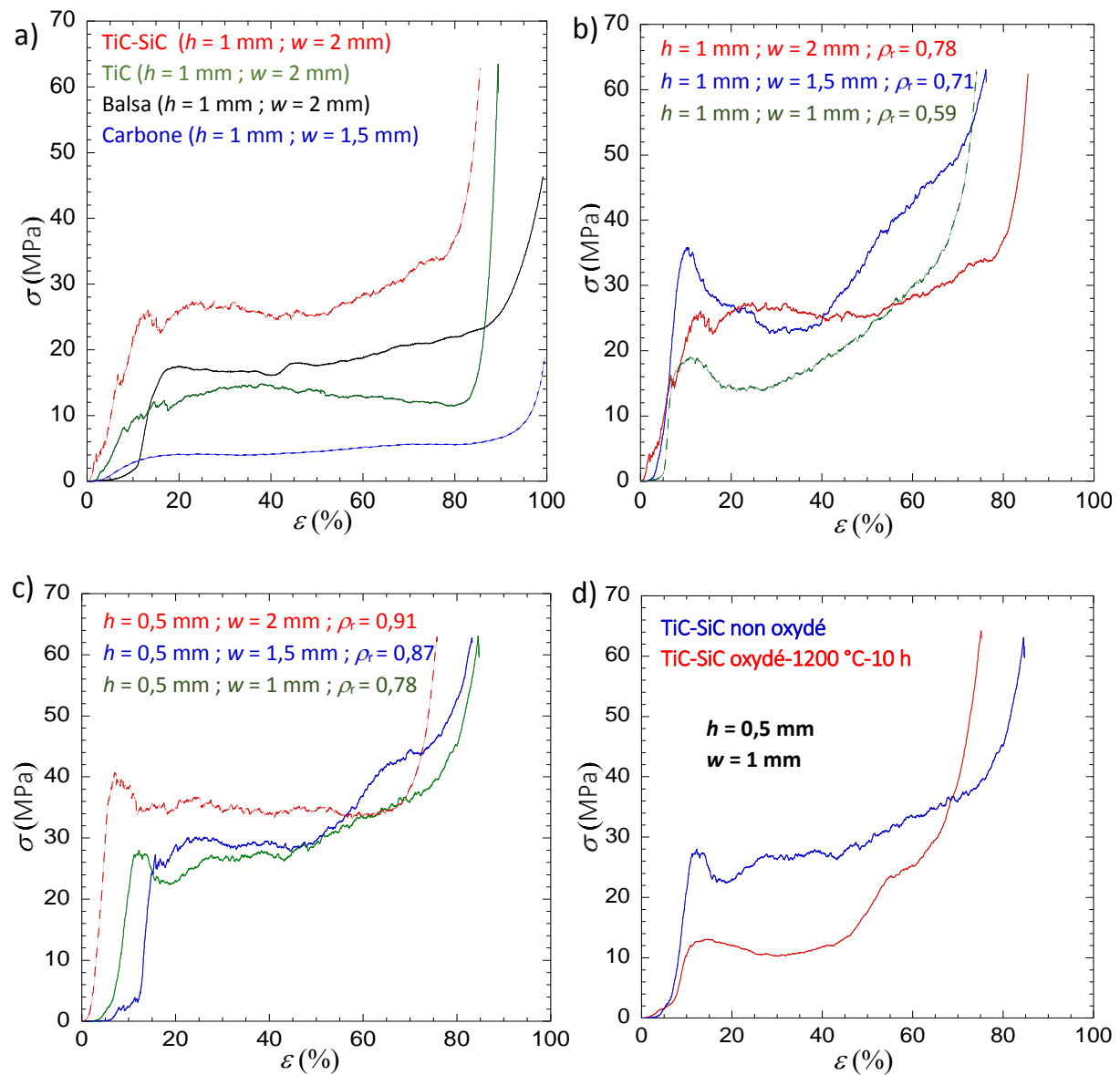


Figure 3.21 - Courbes de contrainte-déformation pour (a) divers échantillons macroporeux aux différents stades du processus ($h = 1$ mm et $w = 2$ mm, sauf pour l'échantillon C_b : $w = 1,5$ mm), (b) céramiques TiC-SiC avec des macrocanaux de taille : $h = 1$ mm, (c) céramiques TiC-SiC avec des macrocanaux de taille : $h = 0,5$ mm et (d) céramiques TiC-SiC traitées et oxydées (1200 °C / 10 h) ($h = 0,5$ mm, $w = 1$ mm). Ici h et w se réfèrent aux valeurs initiales de balsa brut (les h et w effectifs pour les échantillons C_b , TiC et SiC-TiC sont réduites de ≈ 30 % par rapport aux valeurs initiales pour le balsa).

Quelle que soit la géométrie macroporeuse, le comportement mécanique des différents échantillons est relativement similaire et présente une courbe en trois parties comme décrit précédemment. Bien qu'un nombre limité d'essais ait pu être effectué, la résistance à l'écrasement σ_{aver} tend à augmenter légèrement avec la densité relative (c'est à dire lorsque h diminue ou w augmente), alors que l'enfoncement maximale ε_{max} diminue.

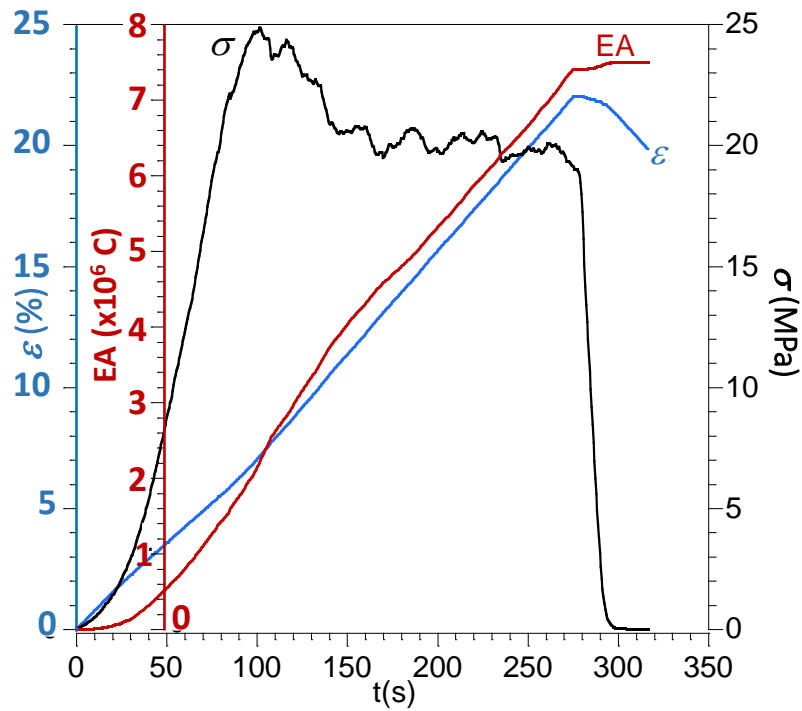


Figure 3.22 - (a) courbes contrainte-déformation et signal EA en fonction du temps pendant l'essai de compression d'un échantillon TiC-SiC (l'essai est interrompu à une déformation de 25 %).

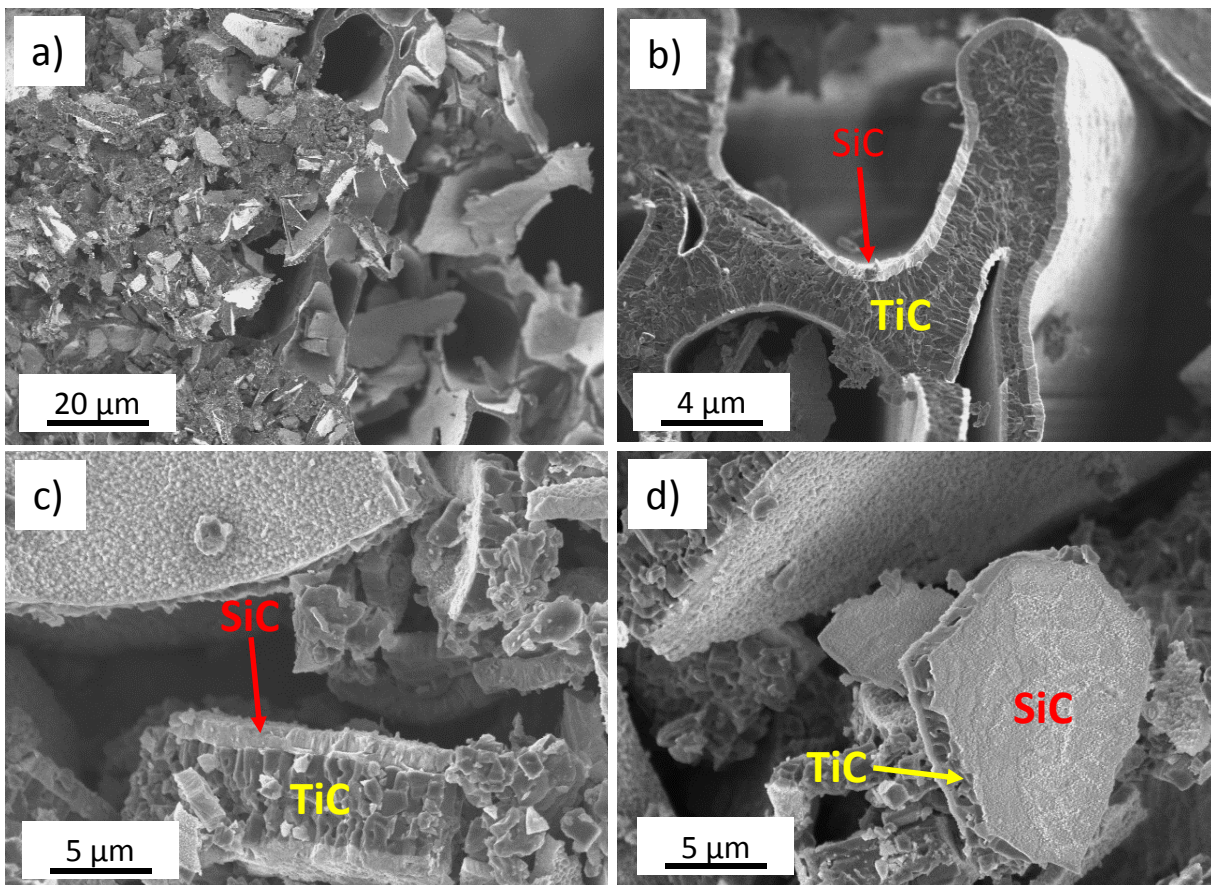


Figure 3.23 - Images MEB (SE) de l'échantillon TiC-SiC après compression uni-axiale. (a) image mettant en avant les débris causés par l'essai mécanique de compression, (b) parois cellulaires, (c) et (d) structure sandwich tri-couche SiC-TiC-SiC.

Les structures des échantillons TiC-SiC peuvent être considérées comme des nids d'abeilles à la fois à l'échelle microscopique (cellule du balsa) et macroscopique (canaux hexagonaux). Dans la direction parallèle aux cellules, la résistance à l'écrasement théorique de structures en nid d'abeilles fragiles devrait varier linéairement avec la densité relative **[GIBSON01]**. Même si le nombre de tests effectués est limité, une telle relation entre σ_{aver} et ρ^*/ρ_s semble en accord avec les données expérimentales. On peut toutefois s'attendre à ce que la macroporosité multi-échelle combinée au renfort inhomogène par CVI induisent des changements plus complexes de la contrainte d'écrasement par rapport à h ou w . A l'échelle macroscopique, on peut s'attendre à ce que ρ^* et ρ_s augmentent en même proportion avec le renforcement de la structure micro-cellulaire par CVI (gain de masse relatif dû au revêtement de SiC). La densité relative ρ^*/ρ_s n'est donc pas censé être affectée par le dépôt de SiC-CVI. Dans la loi de Gibson et Ashby décrivant le comportement mécanique des structures en nid d'abeilles, on suppose que la résistance à la rupture du solide σ_s est constante **[GIBSON01]**. Dans notre cas, le "solide" considéré, ayant lui-même une structure micro-cellulaire, la valeur efficace de σ_s est améliorée après l'infiltration de SiC. Cette augmentation dépend en fait de la géométrie des échantillons car nous avons vu que la CVI n'est pas homogène. L'infiltration par SiC est plus élevée près de la surface des macrocanaux. Avec un plus grand nombre d'essais, on aurait vraisemblablement pu observer que pour une densité relative donnée (rapport w/h), plus le rapport surface/volume est élevé, ou plus le diamètre des canaux ($\sim 2h$) est petit, plus la valeur de σ_s attendue est importante. Un échantillon TiC-SiC oxydé pendant 10 h à 1200 °C a également été soumis à un essai d'écrasement uni-axial ([Figure 3.21.d](#)). La forme de la courbe contrainte-déformation reste similaire à l'état initial mais la résistance à l'écrasement est réduite d'environ 50 % après oxydation (σ_{aver} reste proche de la valeur du balsa brut). D'autre part, la longueur du plateau (ϵ_{max}) est réduite, probablement en raison du gonflement de la partie solide. L'oxydation du TiC en TiO₂ devrait en effet entraîner une augmentation du volume de 56 %. Pour étudier l'influence de l'orientation de la découpe des macrocanaux sur les propriétés mécaniques des céramiques TiC-SiC, des canaux hexagonaux ont été percés par découpe laser perpendiculairement au sens des fibres du bois ([Figure 3.24.a,b](#)). Deux échantillons (un découpé dans le sens des fibres et un découpé perpendiculairement aux fibres) de géométries identiques ($h = 1$ mm et $w = 2$ mm) ont été céramisés dans les mêmes conditions

que celles présentées précédemment (pyrolyse sous azote, RCVD de TiCl_4 et CVD de SiC avec MTS) puis testés en compression uni-axiale (Figure 3.24.c).

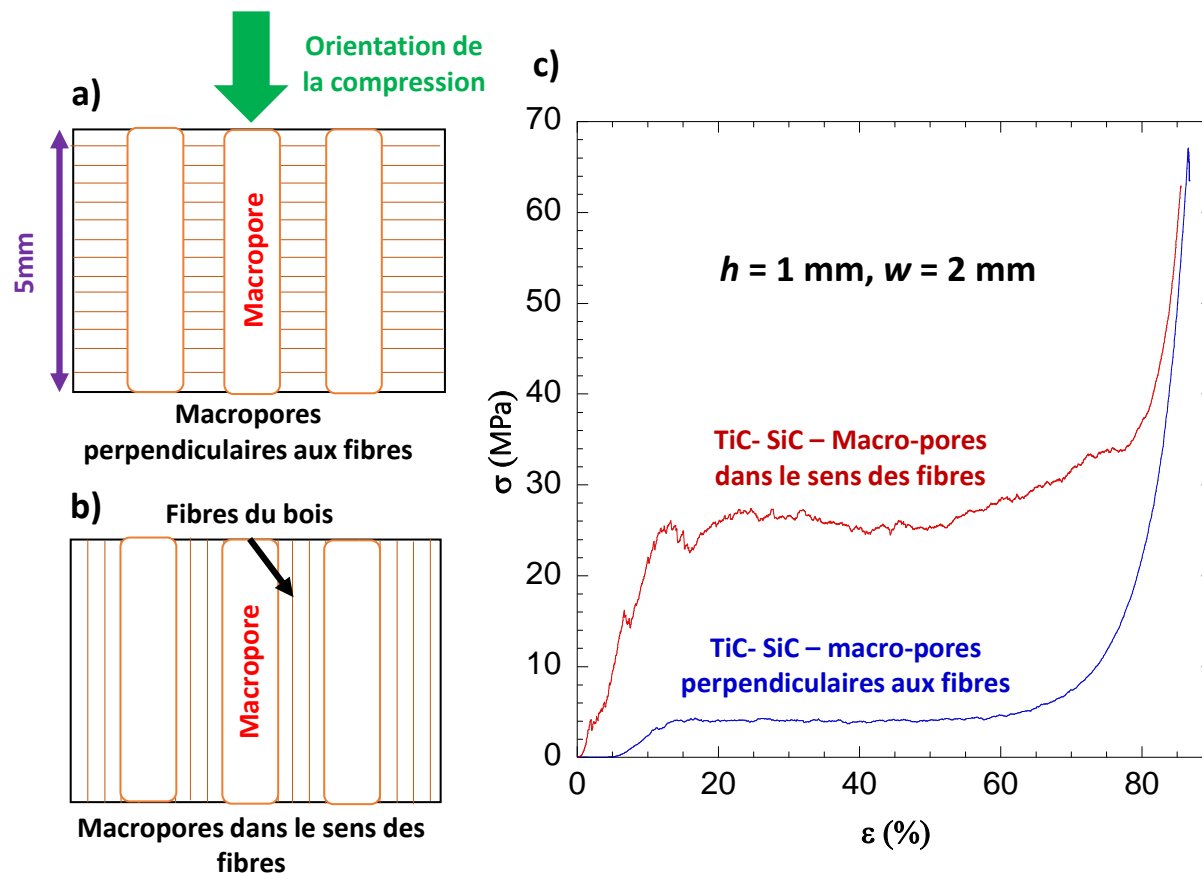


Figure 3.24 - Schéma montrant la découpe par laser de macrocanaux (a) perpendiculaires aux fibres du bois, (b) dans le sens des fibres du bois, (c) évolution de la contrainte en fonction de l'enfoncement pour des échantillons TiC-SiC dont les macrocanaux sont orientés soit dans le sens des fibres du bois soit perpendiculairement à celles-ci.

Le comportement mécanique des structures cellulaires est dépendant de la direction de sollicitation. L'allure de la courbe est similaire mais la contrainte moyenne σ_{aver} est beaucoup plus élevée pour les échantillons avec une découpe dans le sens des fibres (environ 26 MPa pour une sollicitation dans le sens des fibres et seulement 4 MPa pour une compression perpendiculaire au sens des fibres). Pour une force exercée perpendiculairement au sens des fibres, les parois sont majoritairement sollicitées en flexion ou flambement dans la direction parallèle aux fibres. La résistance mécanique globale du matériau est moindre.

3.3. Propriétés de transport des gaz

Bien que la résistance à la rupture et la résistance à l'oxydation soient des propriétés primordiales pour une application des céramiques poreuses en tant que récepteurs solaires, de nombreuses autres caractéristiques doivent également être considérées. Le module de

Young et le CTE (coefficient de dilatation thermique) sont nécessaires pour prévoir les contraintes thermiques dues aux gradients de température ou aux chocs thermiques. Les propriétés de transport du fluide caloporteur et de la chaleur doivent également être déterminées pour simuler le comportement du matériau en conditions réelles. Une perméabilité élevée permet à l'air de circuler à travers la porosité et de collecter la chaleur accumulée dans les parois de la structure poreuse. La perméabilité des échantillons TiC-SiC macroporeux n'a pas pu être mesurée par des méthodes classiques à cause des pertes de charge trop faibles, résultant des forts diamètres et de la densité élevée des canaux longitudinaux, qui permettent le cheminement rectiligne du gaz. Afin d'avoir une estimation de la perméabilité K , des calculs analytiques ont été effectués (Eq. 3.5.) en se basant sur le nombre et le diamètre des macro-canaux, assimilés à un réseau de pores parallèles [GIBSON01].

$$K = \frac{\varphi R_h^2}{8\eta} \quad (3.5)$$

φ est la porosité macroscopique, η est la tortuosité (ici supposée égale à 1) et R_h est le rayon hydraulique. Les valeurs de perméabilité ont été calculées pour différentes géométries de la macroporosité (Tableau 3.4).

Tableau 3.4 - Différentes géométries des échantillons TiC-SiC avec porosité et perméabilité macroscopiques associées. Ici h et w se réfèrent aux valeurs initiales pour le balsa brut (les valeurs effectives de h et w pour les échantillons C_b , TiC et TiC-SiC sont réduites de $\approx -30\%$ par rapport aux valeurs initiales du balsa). K est calculé en utilisant les valeurs effectives de h et w .

h (mm)	0,5	0,5	0,5	1	1	1
w (mm)	1	1,5	2	1	1,5	2
φ	0,20	0,12	0,08	0,38	0,28	0,21
K (m²)	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$

K n'est évidemment pas affecté par le dépôt de SiC dans ces hypothèses et ne dépend que de la macroporosité percée par laser. Ces valeurs de perméabilité peuvent être utilisées pour déterminer le flux d'air traversant les échantillons en fonction de la différence de pression des deux côtés de l'échantillon. A ce stade, les valeurs calculées peuvent être simplement comparées à la perméabilité d'autres céramiques poreuses. Une valeur de perméabilité de $9,3 \cdot 10^{-10}$ m² est compatible avec une bonne efficacité des récepteurs solaires [BECKER06]. Les échantillons réalisés ici répondent donc parfaitement à ce critère.

3.4. Comportement thermique des échantillons TiC et TiC-SiC

3.4.1. Dilatation thermique

Outre le transport des gaz, les propriétés thermiques sont également indispensables pour prédire la répartition des contraintes dans le solide et l'efficacité thermique globale du récepteur solaire. Des mesures thermomécaniques ont été réalisées sur des échantillons TiC et TiC-SiC pour déterminer la dilatation thermique des deux types de matériaux. Les mesures ont été faites sur des échantillons dont la géométrie de la macroporosité initiale est la suivante : $h = 1$ mm et $w = 1$ mm. Une charge en compression de 5 g a été appliquée dans la direction axiale pour assurer la stabilité de l'échantillon pendant les mesures. Le programme temps-température consiste en une montée en température lente (5 °C/min) jusqu'à 1000 °C, suivie d'un plateau isotherme de 10 min à 1000 °C et enfin une rampe de refroidissement jusqu'à température ambiante (-5 °C/min), sous argon. Une mesure à blanc a été effectuée exactement dans les mêmes conditions mais sans échantillon, pour corriger les courbes d'élongation brutes. La [figure 3.25](#) montre la variation de la déformation e et du CTE α des échantillons TiC et TiC-SiC en fonction de la température.

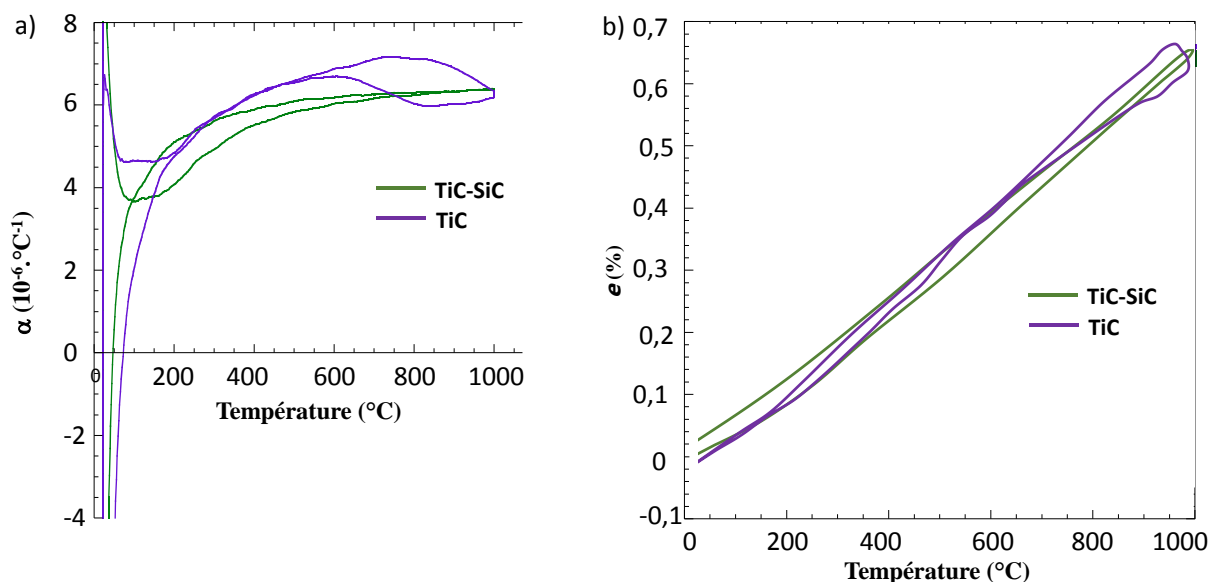


Figure 3.25 - (a) CTE α et (b) déformation ε en fonction de la température pour les échantillons TiC et TiC-SiC.

La courbe de dilatation thermique de l'échantillon TiC montre une boucle d'hystérésis entre 650 °C et 1000 °C, tandis que le comportement de l'échantillon TiC-SiC est réversible dans toute la plage de température. Cette boucle caractérisant un changement irréversible de

l'échantillon de TiC, pourrait être attribuée à un phénomène de frittage (ou de densification) activé à haute température (en effet TiC a été élaboré à plus haute température que SiC). Des microfissures et micro-porosités préexistantes ont en effet été observées par MEB dans les échantillons de TiC après l'étape de RCVD (Figure 3.7). Le CTE moyen attendu est de $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour TiC et de $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour SiC, entre 20 °C et 1000 °C [HAUSSONNE05]. Les résultats actuels pour TiC ($7,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ obtenu entre 800 °C et 1000 °C) sont en accord avec la valeur expérimentale de α . Le CTE de l'échantillon TiC-SiC est légèrement inférieur, autour de $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, probablement en raison de la contribution de SiC.

3.4.2. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique des parois macroscopiques (séparant les canaux macroscopiques) des échantillons TiC et TiC-SiC ($h = 1 \text{ mm}$, $w = 1 \text{ mm}$) a été évaluée à l'aide d'un microscope photo-rélecteur [ROCHAI05] [ROCHAI08]. Le volume caractéristique sondé est de l'ordre de $200 \times 200 \times 200 \text{ } \mu\text{m}^3$, le signal moyennant la réponse de la structure globale ex-balsa (c'est-à-dire les parois cellulaires et la microporosité). La conductivité thermique des deux échantillons a été calculée à partir de leurs densités réelles (déterminées par pycnométrie-He) et de leurs capacités calorifiques (C_p), mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Les valeurs de diffusivité thermique ont été estimées à environ $0,8 (\pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $1,4 (\pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement pour les échantillons TiC et TiC-SiC, c'est-à-dire relativement proches. Les deux valeurs de C_p sont également très proches, à savoir $557 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $597 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, respectivement pour les échantillons TiC et TiC-SiC. La différence de densité des deux types de matériaux est donc le principal facteur pouvant influencer la valeur de conductivité thermique. Pour l'échantillon TiC, la densité de $4,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ conduit à une conductivité thermique du squelette solide de $2,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 20 °C. D'autre part, la densité de l'échantillon TiC-SiC de $3,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ conduit à une conductivité thermique du solide autour de $2,9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 20 °C. En se basant sur la géométrie idéale des structures 3D en nid d'abeilles des céramiques poreuses ainsi que des propriétés thermiques du solide, une simulation numérique d'une plaque chaude (en régime stationnaire) a été réalisée pour calculer la conductivité thermique effective de la partie solide des échantillons TiC et TiC-SiC (Figure 3.26). Les valeurs de conductivité thermique, déterminées à partir du modèle, sont respectivement de $0,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $1,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ respectivement pour les structures

poreuses TiC et TiC-SiC. Ces valeurs sont bien sûr beaucoup plus faibles que celles trouvées dans la littérature pour TiC et SiC_β (à 25 °C, 17 et 125 W.m⁻¹.K⁻¹ respectivement pour les matériaux monolithiques et 21 et 26 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les revêtements CVD) [PIERSON96] [PIERSON99], en raison de la forte porosité des échantillons.

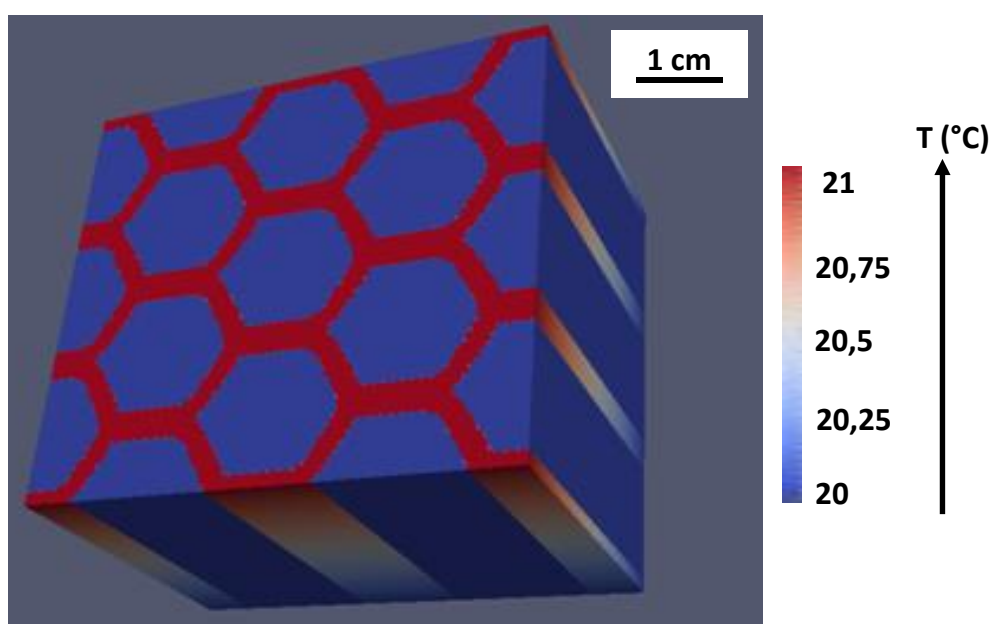


Figure 3.26 - Image numérique d'un échantillon de balsa ($h = 1 \text{ mm}$, $w = 1 \text{ mm}$) lors de la simulation de la plaque chaude.

4. Conclusion sur l'utilisation de préformes de Balsa

Des céramiques TiC-SiC avec une porosité multi-échelle ont été synthétisées pour une utilisation en tant que récepteur volumique dans une centrale solaire thermodynamique. Ces céramiques biomorphiques ont été produites par transformation de balsa en plusieurs étapes. La porosité macroscopique élevée (de l'ordre du mm) requise par l'application, a d'abord été créée dans des plaquettes de balsa par découpe au laser ou au jet d'eau. Les morceaux de balsa brut ont ensuite été séchés et soigneusement pyrolysés pour éviter une microfissuration. Le matériau carboné poreux obtenu a ensuite été converti en TiC par dépôt chimique réactif en phase vapeur (RCVD) en utilisant le système TiCl₄/H₂. Les structures poreuses en TiC, encore fragiles et sujettes à l'oxydation à ce stade, ont finalement été renforcées avec un revêtement de SiC par infiltration chimique en phase vapeur (CVI). Excepté un retrait global après pyrolyse et un remplissage des micropores en surface après

CVI, la structure à porosité multi-échelle du balsa perforé est bien conservée et demeure sans défaut notable à toutes les étapes. La forte réactivité du carbone vitreux et la porosité microscopique ouverte de la structure du balsa favorisent la diffusion des gaz et permettent la conversion complète en TiC par RCVD. D'autre part, la porosité macroscopique permet d'obtenir un dépôt uniforme de SiC à l'intérieur des macrocanaux. La pénétration de SiC-CVI dans la microporosité assure un ancrage efficace de la couche de SiC bien qu'elle soit limitée à une profondeur de quelques cellules. La résistance à l'oxydation de l'échantillon TiC-SiC (après CVI) est par conséquent beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon TiC pur (après RCVD). Même si les parties internes en TiC de l'échantillon TiC-SiC sont oxydées après un traitement à haute température sous air, la structure poreuse n'est pas significativement affectée. La porosité macroscopique du matériau (en ne tenant compte que des macrocanaux) n'est pas affectée par l'étape de CVI. Inversement, la densité du solide microporeux (hors macrocanaux) augmente significativement après CVI. La porosité diminue en effet de 80 à 65 %, c'est-à-dire que la densité relative augmente de 0,2 à 0,35 respectivement pour le matériau TiC et TiC-SiC. La conversion des structures de carbone par RCVD conduit à une forte augmentation de la résistance à l'écrasement de par les propriétés intrinsèques de TiC. La résistance est encore augmentée pour l'échantillon TiC-SiC en raison de l'infiltration de SiC-CVI. La résistance à l'écrasement varie légèrement avec la porosité macroscopique (c'est-à-dire avec le diamètre et le nombre de macrocanaux) puisque le renforcement par SiC-CVI est amélioré lorsque le rapport surface/volume de l'échantillon augmente. De plus, le comportement mécanique d'un échantillon TiC-SiC n'est pas significativement affecté après un traitement thermique à haute température sous air (1200 °C / 10h). Outre la résistance à l'oxydation et la résistance mécanique, les propriétés thermiques et d'écoulement des gaz des échantillons poreux TiC et TiC-SiC ont été examinées. La dilatation thermique est dominée par la contribution de TiC pour les deux matériaux. Les diffusivités thermiques à température ambiante des deux solides microporeux sont également proches l'une de l'autre, mais la conductivité thermique est légèrement plus élevée pour l'échantillon TiC-SiC que pour le TiC. Ces valeurs ont été utilisées pour calculer la conductivité thermique de structures céramiques poreuses virtuelles de géométrie idéale en nid d'abeilles. La conductivité effective obtenue est inférieure à celle des matériaux monolithiques, mais comparable à d'autres matériaux similaires comme les mousses à base de SiC. Cette étude a proposé une méthode originale

pour synthétiser des structures TiC-SiC biomorphiques avec une macroporosité facilement ajustable. La plupart des propriétés pertinentes pour une application en tant que récepteur solaire volumique ont été examinées. Cependant, il est encore incertain de prédire le comportement du matériau en utilisation réelle. La structure microporeuse naturelle est sujette à l'oxydation, mais elle est également capable de résister plus efficacement aux chocs ou gradients thermiques qu'une céramique massive. La présence de la phase TiC (à condition de mieux la protéger de l'oxydation, par exemple avec un dépôt bien plus épais de SiC) pourrait être bénéfique à la conductivité à haute température. D'autre part, l'oxydation à long terme pourrait altérer les propriétés thermiques et optiques. Un test combinant diverses contraintes (par exemple source de lumière à haute puissance et flux d'air forcé) et des mesures in situ (température...) serait utile pour comparer le comportement des céramiques poreuses TiC-SiC à leurs homologues commerciales.

L'utilisation du balsa présente plusieurs inconvénients. Pour obtenir des macropores de petites dimensions, la découpe du balsa par jet d'eau ou par laser est limitée en profondeur (maximum 5 mm pour le laser et environ 20-25 mm pour le jet d'eau). Les géométries envisageables avec ce type de découpe sont réduites. D'autres techniques permettent d'obtenir des préformes céramiques de géométrie voulue, contrôlée et avec des propriétés isotropes. L'une d'entre-elles est la technique additive avec l'utilisation de l'impression 3D. Dans la suite de l'étude, deux méthodes d'impression 3D ont été utilisées pour élaborer des céramiques 3D dont les géométries sont en adéquation avec l'utilisation en tant qu'absorbeur solaire. La méthode de « projection de liant » permet d'obtenir des structures périodiques en céramiques (SiC_α). L'impression 3D par dépôt de fil fondu va permettre de concevoir des structures plastiques qui seront ensuite céramisées par un procédé PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) innovant. Après impression et pyrolyse, les échantillons obtenus sont généralement très fragiles. Comme précédemment, la CVD de SiC va permettre le renforcement mécanique de ces structures. Les propriétés mécaniques, thermiques et de résistance à l'oxydation seront également analysées, afin d'évaluer l'efficacité du renforcement par CVD.

Références bibliographiques

[ARNAUD14] K. Arnaud, Elaboration et caractérisation de céramiques poreuses biomorphiques, Chimie, rapport de stage de fin d'étude, document interne au LCTS, Pessac, 2014,41.

[ALLENDORF93] M.D. Allendorf, C.F. Melius, Theoretical study of thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-chlorine-hydrogen system, J. Phys. Chem, 1993, 97 [3], 720–728. <http://dx.doi.org/10.1021/j100105a031>

[BAKLANOVA06] N.I. Baklanova, T.M. Zima, A.I. Boronin, S.V. Kosheev, A.T. Titov, N.V. Isaeva, D.V. Graschenkov, S.S. Solntsev, Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers, Surf. Coat. Tech, 201 [6] (2006) 2313-2319. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.046>

[BAKLANOVA08] N.I. Baklanova, B.N. Zaitsev, A.T. Titov, T.M. Zima, The chemistry, morphology, topography of titanium carbide modified carbon fibers, Carbon, 46 [2] (2008) 261-271. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.019>

[BECKER06] M. Becker, T. Fend, B. Hoffschmidt, R. Pitz-Paal, O. Reutter, V. Stamatov, M. Steven, D. Trimis, Theoretical and numerical investigation of flow stability in porous materials applied as volumetric solar receivers, Solar Energy, 80 (2006) 1241-1248. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.11.006>

[BORREGA15] M. Borrega, P. Ahvenainen, R. Serimaa, L.Gibson, Composition and structure of balsa (*Ochroma pyramidale*) wood, Wood Sci. Techn, 49 [2] (2015) 403-420. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0700-5>

[BOUIX89] J. Bouix, C. Vincent, H. Vincent, R. Favre, R. Reactive Chemical Vapor Deposition (R.C.V.D.) as a Method for Coating Carbon Fibre with Carbides, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 168 (1989) 305-310. <https://doi.org/10.1557/PROC-168-305>

[BREZNY93] R. Brezny, D.J. Green, Uniaxial Strength Behavior of Brittle Cellular Materials, J. Am. Ceram. Soc, 1993, 76, 2185–2192. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07753.x>

[BYRNE97] C.E. Byrne, D.C. Nagle, Carbonization of wood for advanced materials applications, Carbon, 35 [2] (1997) 259-266. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(96\)00136-](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00136-4)

[CHOLLON07] G. Chollon, J.-M. Vallerot, D. Helary, S. Jouannigot, Structural and textural changes of CVD-SiC to indentation, high temperature creep and irradiation, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 1503-1511. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.038>

[CHOLLON14] G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, Chemical vapour infiltration and mechanical properties of carbon open-cell foams, *Carbon*, 66 (2014) 18-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.021>

[COSTELLO86] J.A. Costello, R.E. Tressler, Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [9] (1986) 674-681. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10297.x>

[DAM90] C.Q. Dam, R. Brezny, D.J. Green, Compressive behavior and deformation-mode map of an open cell alumina, *J. Mater. Res.*, 1990, 5, 163-171. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0163>

[FELDMAN68] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke, L. Patrick, Phonon dispersion curves by raman scattering in SiC, polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R, *Phys. Rev.*, 173 [3] (1968) 787-793. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.173.787>

[GHERRAB13] M. Gherrab, V. Garnier, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, Oxidation behavior of nano-scaled and micron-scaled TiC powders under air, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 41 (2013) 590-596. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2013.07.012>

[GIBSON01] L. Gibson, M. Ashby, *Cellular Solids, Structure and Properties*, 2nd edition, Cambridge University Press, 2001. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139878326>

[GREIL98-1] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [14] (1998) 1961-1973. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00156-3)

[GREIL98-2] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: II. Mechanical Properties, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [14] (1998) 1975-1983. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00155-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00155-1)

[GREIL01] P. Greil, Biomorphous Ceramics from Lignocellulosics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 105-118. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00179-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00179-5)

[GREIL02] P. Greil, E. Vogli, T. Fey, A. Bezold, N. Popovska, H. Gerhard, H. Sieber, Effect of microstructure on the fracture behavior of biomorphous silicon carbide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc*, 22 [14-15] (2002) 2697-2707. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00135-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00135-8)

[GREIL13] P. Greil, T. Fey, C. Zollfrank, Chapter 7.1 - Biomorphous Ceramics from Lignocellulosic Preforms, In: *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*, edited by Shigeyuki Somiya, Academic Press, Oxford, 2013, 527-555. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00029-0>

[HAUSSONNE05] J.M. Haussonne, *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*, PPUR presses polytechniques, 2005, 381-382.

[LEDAIN13] O. Ledain, W. Woelffel, J. Roger, G. Vignoles, L. Maillé, S. Jacques, Reactive Chemical Vapour Deposition of titanium carbide from H₂-TiCl₄ gas mixture on pyrocarbon: a comprehensive study, *Physics Procedia*, 46 [32] (2013) 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.048>

[LOUMAGNE95] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ gas precursor, *J. Cryst. Growth*, 155 [3-4] (1995) 205-213. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00181-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00181-6)

[MORA02] R.J. Mora, A.M. Waas, Strength scaling of brittle graphitic foam, *Proc. Royal Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci*, 2002, 458, 1695-1718. <https://doi.org/10.1098/rspa.2001.0938>

[NOUVIAN15] L. Nouvian, *Elaboration et caractérisations de céramiques alvéolaires biosourcées élaborées par RCVD*, Chimie, rapport de stage de fin d'étude, document interne au LCTS, Pessac, 2015, 52.

[PIERSON96] H.O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, characteristics, Processing and Application*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996.

[PIERSON99] H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition, Principles, Technology and Applications*, Second Edition, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1999.

[PRESAS05] M. Presas, J.Y. Pastor, J. Llorca, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, R.E. Sepulveda, Mechanical behavior of biomorphic Si/SiC porous composites, *Scripta Materialia*, 53 (2005) 1175-1180. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.033>

[QIAN04] J.-M. Qian, Z.-H. Jin, X.-W. Wang, Porous SiC ceramics fabricated by reactive infiltration of gaseous silicon into charcoal, *Ceram. Intern*, 30 [6] (2004) 947-951. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.001>

[RAMBERG96] C.E. Ramberg, G. Cruciani, K.E. Spear, R.E. Tressler, C.F. Ramberg Jr., Passive-oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800° to 1100 °C, *J. Am. Ceram. Soc*, 79 [11] (1996) 2897-2911. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08724.x>

[ROCHAIS05] D. Rochais, H. Le Houëdec, F. Enguehard, J. Jumel, F. Lepoutre, Microscale thermal characterization at temperatures up to 1000 °C by photoreflectance microscopy, *J. Phys. D: App. Phys*, 38 [10] (2005) 1498-1503. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/10/002>

[ROCHAIS08] D. Rochais, G. Le Meur, G. Domingues, V. Basini, Microscopic thermal characterization of HTR particle layers, *Nucl. Eng. Des*, 238 [11] (2008) 3047-3059. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2007.11.025>

[SHIMADA92] S. Shimada, M. Kozeki, Oxidation of TiC at low temperatures, *J. Mater. Sci*, 27 (1992) 1869-1875. <https://doi.org/10.1007/BF01107214>

[SIEBER00] H. Sieber, C. Hoffmann, A. Kaindl, P. Greil, Biomorph Cellular Ceramics, *Adv. Eng. Mater*, 2 (2000) 105-109. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200003\)2:3<105::AID-ADEM105>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200003)2:3<105::AID-ADEM105>3.0.CO;2-P)

[SIEBER05] H. Sieber, M. Singh, Microcellular Ceramic from wood, *Cellular Ceramics*, in: M. Scheffler, P. Colombo (Eds.), *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 122-136. <https://doi.org/10.1002/3527606696.ch2e>

[SINGH02] M. Singh, J.A. Salem, Mechanical properties and microstructure of biomorph silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors, *J. Eur. Ceram. Soc*, 22 [14-15] (2002) 2709-2717. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00136-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00136-X)

[SINGH04] M. Singh, B.-M. Yee, Reactive processing of environmentally conscious, biomorph ceramics from natural wood precursors, *J. Eur. Ceram. Soc*, 24 [2] (2004) 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.006>

[STREITWIESER05] D. A. Streitwieser, N. Popovska, H. Gerhard, G. Emig, Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of highly

porous biomorphic SiC ceramics derived from paper, J. Eur. Ceram. Soc, 25 (2005) 817-828.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.006>

[TAKAHASHI67] T. Takahashi, K. Sugiyama, K. Tomita, The chemical vapor deposition of titanium carbide coatings on iron, J. Electrochem. Soc, 114 (1967) 1230-1235.

<http://dx.doi.org/10.1149/1.2426456>

[TANG64] M.M. Tang, R. Bacon, Carbonization of cellulose fibers – I. Low temperature pyrolysis, Carbon, 2 (1964) 211-214. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(64\)90035-1](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(64)90035-1)

[VAN-LOO89] F.J.J. Van Loo, G. Bastin, On the Diffusion of Carbon in Titanium Carbide, Metall. Trans. A, 20A (1989) 403-411. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02653919>

[VINCENT89] C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent, J. Bouix, L. Porte, Effet des conditions expérimentales sur la CVD réactive de couches minces de TiC sur carbone, J. Cryst. Growth, 96 [4] (1989) 871-880. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90647-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(89)90647-7)

[VINCENT90] H. Vincent, J.L. Ponthbnier, L. Porte, C. Vincent, J. Bouix, Influence des conditions expérimentales du dépôt de SiC par RCVD sur l'infiltration de substrats de carbone poreux, J. Less-Common Met, 157 [1] (1990) 1-13. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90401-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90401-5)

[VOGLI01] E. Vogli, J. Mukerji, C. Hoffman, R. Kladny, H. Sieber, P. Greil, Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gas-Phase Reaction with Silicon Monoxide, J. Eur. Ceram. Soc, 84 [6] (2001) 1236-1240. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00822.x>

[VOGLI02-1] E. Vogli, H. Sieber, P. Greil, Biomorphous SiC-ceramic prepared by Si-vapor phase infiltration of wood, J. Eur. Ceram. Soc, 22 (2002) 2663-2668. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00131-0)

[VOGLI02-2] E. Vogli, H. Sieber, P. Greil, Wood derived porous and cellular ceramics, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 23 [4] (2002) 211-218. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470294758.ch24>

[ZICKLER06] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, Carbon, 44 [15] (2006) 3239-3246. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.029>

[ZOLLFRANK04] C. Zollfrank, H. Sieber, Microstructure and phase morphology of wood derived biomorphous SiSiC-ceramics, J. Eur. Ceram. Soc, 24 (2004) 495-506.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00200-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00200-0)

Chapitre 4

Renforcement de structures SiC imprimées par projection de liant

Sommaire

1. Préambule : optimisation de la vitesse de dépôt de SiC-CVD	189
1.1. CVD de SiC avec le DCMS comme précurseur	189
1.2. CVD de SiC avec le MTS comme précurseur	192
1.2.1. Conditions basse pression	192
1.2.2. Conditions haute pression	193
2. Intérêts et objectifs de l'utilisation de structures SiC imprimées 3D	194
3. Elaboration et renforcement des structures imprimées 3D.....	195
3.1. Elaboration des échantillons par projection de liant	195
3.2. Renforcement par CVI/CVD.....	197
4. Caractérisations des échantillons	198
4.1.1. Analyse en surface des échantillons cubiques	198
4.1.2. Analyse au cœur des ligaments des structures cubiques	199
4.1.3. Etude de la densité et de la surface spécifique des structures cubiques	201
4.1.4. Etude de l'architecture 3D des structures cubiques	202
4.1.5. Renforcement et analyse structurale des baguettes	205
4.2. Propriétés thermiques	207
4.2.1. Analyses Thermo-Mécaniques	207
4.2.2. Micro-diffusivité thermique	208
4.2.3. Résistance aux chocs thermiques	211
4.3. Résistance à l'oxydation	214
4.4. Propriétés mécaniques.....	218
4.4.1. Structures non traitées thermiquement	218
4.4.2. Baguettes traitées thermiquement.....	221

4.5. Propriétés optiques : mesures d'émissivité à température ambiante	222
5. Conclusion sur l'utilisation de préformes 3D céramiques	224
Références bibliographiques.....	227

1. Préambule : optimisation de la vitesse de dépôt de SiC-CVD

Afin d'obtenir un dépôt de SiC-CVD épais et ainsi de renforcer mécaniquement les structures tridimensionnelles, une étude de l'optimisation de la vitesse de dépôt a été réalisée. L'objectif est d'avoir une vitesse la plus rapide possible, tout en conservant la densité, l'homogénéité et la cristallinité du dépôt de SiC. La température de réaction, la pression totale et la nature du précurseur de SiC sont les trois principaux paramètres sur lesquels l'optimisation a été faite. En se basant sur les résultats obtenus pour la CVD de SiC sur des structures de balsa céramisées en TiC, trois tests ont été réalisés. Pour chacun d'entre eux, des morceaux de balsa pyrolysé ainsi que des pastilles de graphite planes ont été utilisés comme substrats.

1.1. CVD de SiC avec le DCMS comme précurseur

Afin d'augmenter la vitesse de dépôt de SiC, le dichlorométhylsilane $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (DCMS) a été utilisé comme précurseur de SiC. L'injection des gaz réactifs doit permettre, lors de la réduction du DCMS en présence de H_2 , de former un dépôt de SiC sur toutes les parois du substrat. Le DCMS se décompose dès $600\text{ }^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique et sa pression de vapeur saturante est plus élevée que celle du MTS (48 kPa à $20\text{ }^\circ\text{C}$) [BOUGHEY88] [BOITEAU-AUVRAY97]. La particularité du DCMS est la présence d'une liaison Si-H, contrairement à MTS (CH_3SiCl_3). Les conditions expérimentales ont été choisies en s'inspirant de la thèse de Drieux [DRIEUX13]. Ne pouvant pas travailler à pression atmosphérique par contrainte de sécurité (une fuite ne pourrait être détectée par la variation de pression), la pression totale a été légèrement abaissée. Les débits d' H_2 et de DCMS sont fixés de manière à avoir un rapport de dilution $\alpha = P_{\text{H}_2} / P_{\text{DCMS}} = 3$ (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 - Conditions expérimentales pour le traitement CVD avec le système DCMS/ H_2 .

Température du four	temps	Pression totale	Température de la cuve (DCMS)	Débit de DCMS	Débit de H_2
$^\circ\text{C}$	min	mbar	$^\circ\text{C}$	sccm*	sccm*
1200	30	800	15	157	470

*sccm = débit en cm^3/min à $20\text{ }^\circ\text{C}$ et 1013 mbar

Après 30 min de dépôt réalisé dans les conditions définies (Tableau 4.1), le gain massique en SiC est de 160 % pour les structures issues du bois et de 2 % pour les pastilles de graphite. Ceci peut être expliqué par la très faible surface spécifique développée par ces dernières. En fin d'expérience, une quantité importante de poudre a été retrouvée sur les parois du four ainsi que sur les écrans thermiques (Figure 4.1). On peut supposer qu'elle provient de la recondensation de produits instables au contact des parois froides en sortie de réacteur.

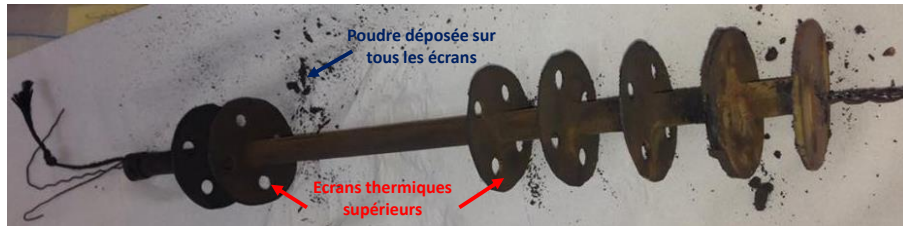


Figure 4.1 - Etat des écrans thermiques après le traitement CVD avec le système DCMS/H₂.

La poudre ainsi que la surface des échantillons ont été analysées par spectroscopie Raman (Figure 4.2).

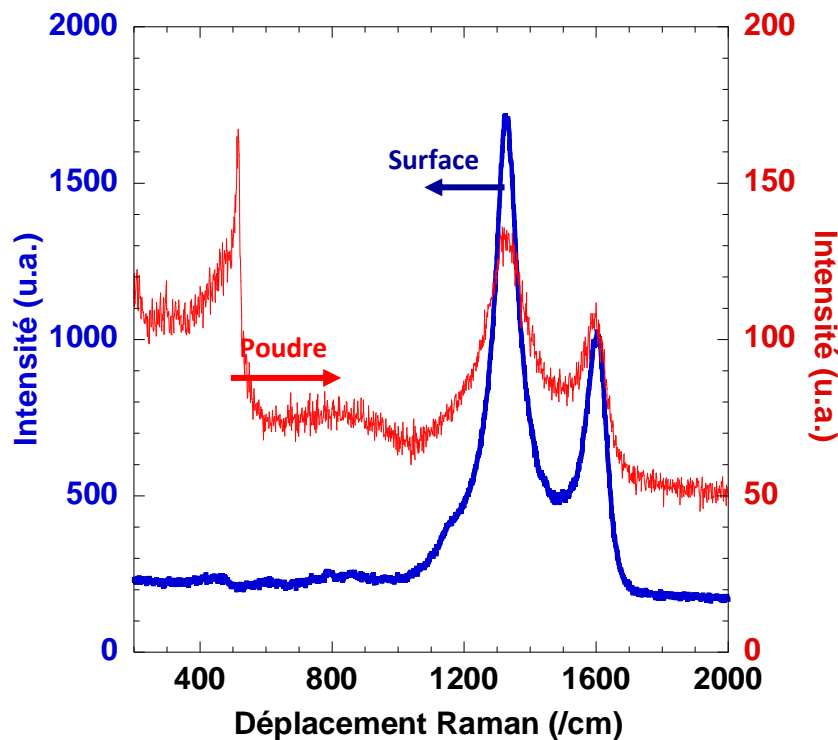


Figure 4.2 - Spectres Raman de la surface des échantillons (bleu) et de la poudre (rouge) après un traitement CVD avec le système DCMS/H₂.

La surface de l'ensemble des échantillons est riche en carbone libre recouvrant totalement le dépôt de SiC. La présence de carbone sp² peut s'expliquer par le fait que les gaz ont stagné quelques minutes dans le four en fin d'expérience avant d'être évacués. L'augmentation du

temps de séjour a en effet pour conséquence d'activer la réactivité des hydro-carbures. La poudre récupérée en sortie de zone chaude est constituée d'un mélange de silicium (partiellement cristallisé), de SiC très désordonné et d'un peu de carbone libre. Elle résulte vraisemblablement de la condensation d'espèces chlorosiliciées et d'hydro-carbures lourds. Les substrats plans ont été découpés puis observés au MEB, afin d'évaluer l'épaisseur de la couche de SiC (et donc la cinétique de dépôt) et sa microstructure (Figure 4.3).

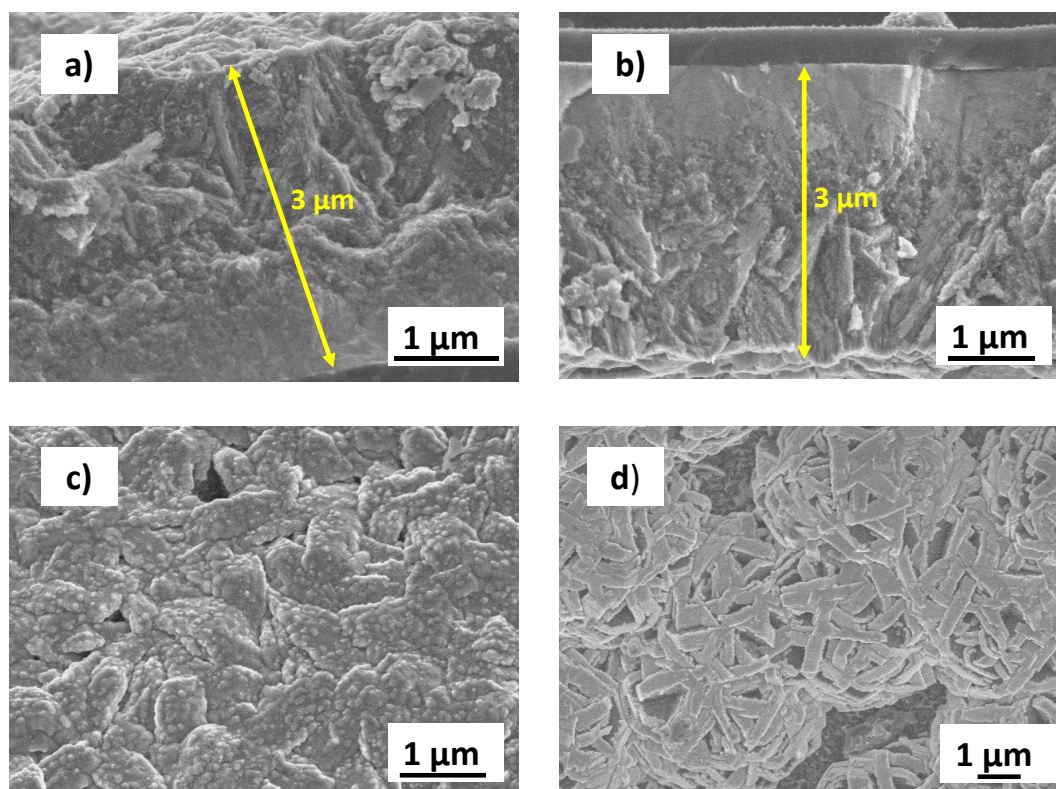


Figure 4.3 - Images MEB (SE) de l'échantillon de graphite plan. (a) et (b) détermination de l'épaisseur du dépôt de SiC, (c) et (d) microstructure du dépôt de SiC.

L'épaisseur du dépôt de SiC est environ de 3 μm pour 30 minutes de dépôt, soit une vitesse de dépôt de 6 μm/h. Le dépôt n'est ni homogène dans l'épaisseur ni cohésif. Cette microstructure peut être expliquée par la présence d'un régime de limitation de la croissance par l'apport de matière. En effet, dans ses travaux, Drieux utilise un tube de 1 cm de diamètre [DRIEUX13] alors que le diamètre du réacteur est ici de 6 cm. Même en augmentant le débit total au maximum de la capacité des débitmètres, il n'a pas été possible d'atteindre la même vitesse de dépôt, ce qui confirme le phénomène de limitation par la diffusion cité auparavant. Des tests avec le système MTS/H₂, moins réactif ont donc été faits par la suite.

1.2. CVD de SiC avec le MTS comme précurseur

1.2.1. Conditions basse pression

Pour ce test, les conditions opératoires ont été fortement modifiées par rapport à celles choisies pour renforcer les échantillons de TiC issus de la transformation du balsa, où la vitesse de dépôt de SiC-CVD était d'environ 0,5 $\mu\text{m}/\text{h}$ (voir chapitre 3). Le tableau 4.2 compare les conditions opératoires pour les deux dépôts. La température et la pression ont été augmentées pour accélérer la vitesse de dépôt. Le débit d'hydrogène est fixé à son maximum possible sur le réacteur et le rapport de dilution $\alpha = 3$ est maintenu. Après 100 minutes de dépôt, les échantillons ont été découpés puis observés au MEB (Figure 4.4).

Tableau 4.2 - Comparaison des conditions expérimentales pour le traitement CVD avec le système MTS/H₂. Les conditions optimisées sont surlignées en rouge.

Tests	T _{four}	t	P	T _{MTS}	Q _{MTS}	Q _{H2}
nom	°C	minutes	mbar	°C	sccm*	sccm*
CVD sur TiC	950	240	50	35	60	180
CVD sur C	1200	100	100	37	200	600

*sccm = débit en cm³/min à 20 °C et 1013 mbar

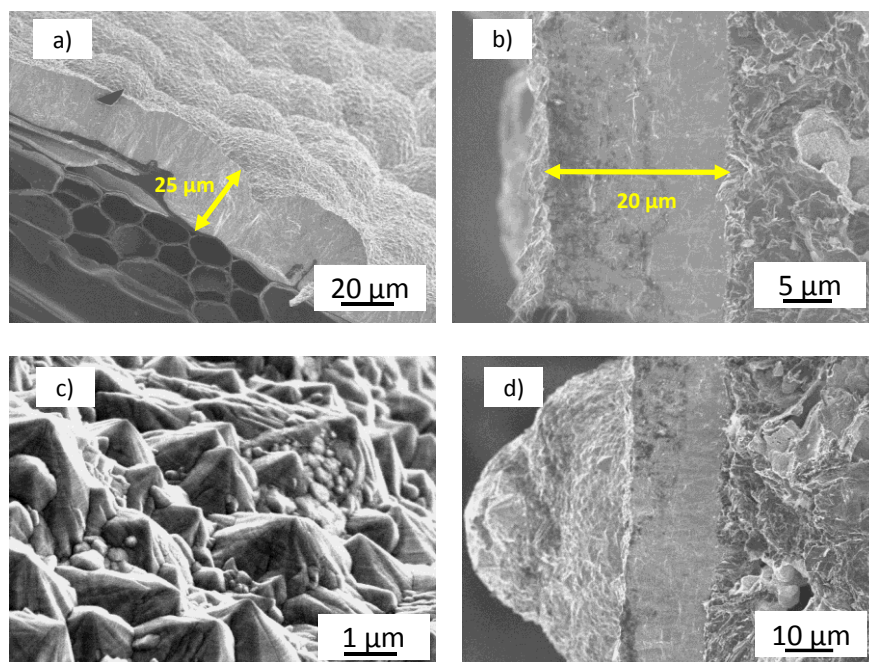


Figure 4.4 - Images MEB (SE) du dépôt de SiC sur (a) un substrat de balsa pyrolysé et (b) un morceau de graphite plan, (c) microstructure de SiC, (d) défaut de croissance en surface.

Quel que soit le substrat, l'épaisseur du dépôt de SiC est très similaire (25 μm pour le balsa pyrolysé et 20 μm sur les pastilles de graphite) et la vitesse de dépôt est donc d'environ 13 $\mu\text{m}/\text{h}$, soit deux fois plus que l'expérience précédente avec le DCMS comme précurseur. Le solide est très cristallisé, avec une microstructure caractéristique d'un dépôt haute température. D'autres tests ont été réalisés pour accroître la vitesse de dépôt. Les autres paramètres étant inchangés, une élévation de la température (tests à 1300 °C, 1350 °C, et 1400 °C) ne permet pas une augmentation de la vitesse de dépôt. Les débits étant fixés à leurs maxima possibles avec le réacteur (en gardant un rapport de dilution de 3), la pression totale est donc le seul paramètre qui peut être modifié. Un dépôt CVD à plus haute pression a donc été envisagé.

1.2.2. Conditions haute pression

Au vue de la courbe de pression de vapeur du MTS (Figure 2.14), il est nécessaire d'augmenter fortement la température de ce précurseur pour accroître sa pression à l'équilibre. Après plusieurs tests de stabilité des débits, la température de l'étuve a été fixée à 55 °C afin de pouvoir multiplier par 5 (par rapport au test précédent) la pression totale dans le réacteur (soit 500 mbar). Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 - Conditions expérimentales pour le test à haute pression avec le système MTS/H₂.

Expériences	T _{four}	t	P	T _{MTS}	Q _{MTS}	Q _{H₂}
Haute pression	°C	minutes	mbar	°C	sccm*	sccm*
CVD sur Carbone	1200	60	500	55	200	600

*sccm = débit en cm³/min à 20 °C et 1013 mbar

Après 1 h de traitement, les échantillons ont été observés au MEB (Figure 4.5).

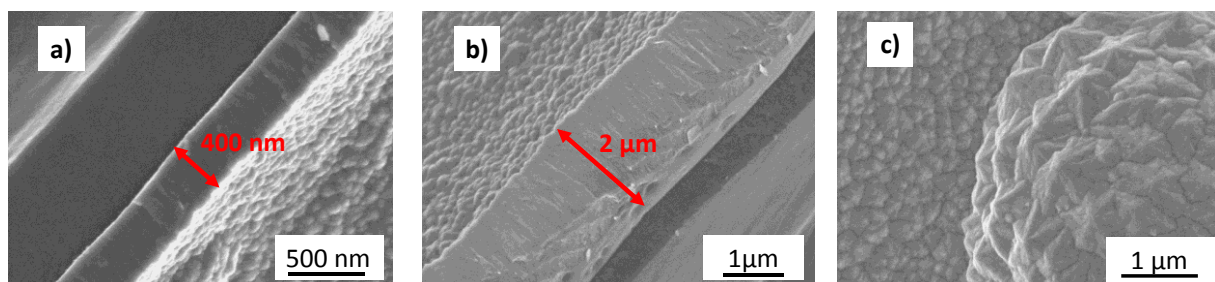


Figure 4.5 - Images MEB (SE) du dépôt de SiC-CVD avec le système MTS/H₂ à haute pression sur (a) une pastille en graphite, (b) un morceau de balsa pyrolysé, (c) microstructure de SiC.

L'épaisseur du dépôt de SiC est nettement inférieure au traitement précédent ($P = 100$ mbar). Sur les substrats de balsa pyrolysé, l'épaisseur est de $2 \mu\text{m}$ (soit une vitesse de dépôt de $2 \mu\text{m/h}$) alors qu'elle n'est que de quelques centaines de nanomètres sur les pastilles de graphite. Au cours de l'expérience, l'accès des gaz sur ce type de substrat a dû être perturbé, ce qui traduit vraisemblablement l'effet d'une limitation de la vitesse par les transferts de masse. Néanmoins, la microstructure est dense et révèle que SiC est bien cristallisé.

1.3. Conclusion sur le système précurseur à utiliser

Le [tableau 4.4](#) résume les résultats obtenus avec les différentes conditions de CVD.

Tableau 4.4 - Récapitulatif de la vitesse de dépôt de SiC pour les différents traitements CVD.

Traitement	Etat du dépôt de SiC	Vitesse ($\mu\text{m/h}$)
DCMS (1200 °C, 800 mbar)	Peu dense, pollué en surface	4
MTS (1200 °C, 500 mbar)	Dense et cristallisé	0,5 - 1
MTS (1200 °C, 100 mbar)	Dense et cristallisé	13

Les conditions optimales pour avoir à la fois une vitesse de dépôt de SiC-CVD la plus élevée, et une microstructure cristallisée et dense sont :

- MTS comme précurseur de SiC.
- Une température du four de 1200 °C.
- Une pression totale de 100 mBar.
- Un débit de 200 sccm de MTS et de 600 sccm de H_2 .

Ce sont donc ces conditions qui vont être utilisées pour renforcer les structures 3D décrites dans la suite de ces travaux.

2. Intérêts et objectifs de l'utilisation de structures SiC imprimées 3D

L'impression 3D est une nouvelle technologie qui permet la mise en forme de matériaux avec une géométrie contrôlée. Différents procédés permettent d'imprimer des matériaux plastiques (dépôt de fil fondu), métalliques (fusion laser) mais aussi des céramiques. La résolution spatiale, plus ou moins fine, est très dépendante de la technique utilisée. Il a été

montré dans les chapitres précédents que les céramiques poreuses sont des matériaux de choix pour concevoir des absorbeurs solaires pour centrales thermodynamiques. La projection de liant (Binder Jetting) est un procédé qui permet de concevoir ce type de matériaux, avec un taux de porosité facilement ajustable. Ses principaux désavantages sont : (i) une résolution assez grossière (de l'ordre de 500 μm) et (ii) la fragilité des pièces poreuses après impression. Le renforcement par voie gazeuse (CVI/CVD) peut donc paraître un procédé adéquat pour l'amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et de résistance à l'oxydation du matériau. Pour ce travail, deux aspects originaux peuvent être mis en avant : (i) lors de l'impression 3D, la microporosité du solide est obtenue par ajout d'un agent porogène dans la poudre de SiC initiale, (ii) la mise en relation des procédés d'impression 3D et de CVI/CVD permet de synthétiser une structure en SiC déclinée sous deux différentes phases ($\text{SiC}_{\text{particule}}$ / SiC-CVD). L'importante microporosité des pièces imprimées par projection de liant (supérieure à 50 %) facilite la diffusion des gaz au sein du matériau lors des étapes de CVI/CVD et donc favorise le renforcement en profondeur. Après traitement par voie gazeuse, la structure est dense et rigide. Cyprien Heisel, doctorant au CEA Le Ripault, mène des travaux par modélisation sur l'influence de la géométrie des objets imprimés 3D sur les propriétés de transferts thermiques et d'écoulement de l'air. Dans le présent travail, l'étude s'est focalisée sur la mise en forme et la caractérisation d'une structure de géométrie simple, qui sera décrite par la suite. L'objet est d'abord imprimé par projection de liant ; des post-traitements (notamment l'élimination de l'agent porogène) sont nécessaires à l'obtention de la structure finale. Les pièces sont ensuite renforcées par le procédé CVI/CVD. Pour finir, les propriétés structurales, microstructurales, mécaniques, thermiques et physico-chimiques sont analysées en détails.

3. Elaboration et renforcement des structures imprimées 3D

3.1. Elaboration des échantillons par projection de liant

La technique de fabrication utilisée dans ce travail est à deux étapes : la première consiste à obtenir une pièce brute par impression 3D (technique décrite dans le [chapitre 2](#)) et la seconde porte sur l'application des différents post-traitements afin d'obtenir une céramique dense. Nous imprimons d'abord des pièces brutes à partir d'un mélange à base de poudre de SiC puis nous appliquons différents post-traitements afin de n'obtenir au final que SiC pur.

L'impression de pièces brutes s'effectue grâce à la cohésion entre un agent liant, un porogène et de la poudre de SiC_α , dont le diamètre moyen des grains est égal à $25 \mu\text{m}$. Ensuite, pour éliminer l'agent porogène et consolider les pièces, ces dernières sont imprégnées à température ambiante avec une résine précurseur de SiC : l'AllyHydridoPolyCarboSilane (AHPCS – référence SMP10) fourni par Starfire System. Ce précurseur a plusieurs avantages [KAUR14] [SREEJA10] : (i) il est liquide à température ambiante et sa viscosité est relativement faible, (ii) le taux de céramisation est d'environ 70 %. La solidification du précurseur est ensuite réalisée par un traitement thermique de réticulation (2 h à 160°C sous air) puis il est pyrolysé à 800°C sous argon pour le convertir en SiC. Un seul cycle PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) est réalisé car on ne recherche pas une densification complète [BERBON01]. Le liant porogène minéral est ensuite éliminé par une attaque acide. Les pièces réalisées sont donc des matériaux composites particulaires, obtenus grâce à la poudre de SiC_α initiale et au polymère précéramique liquide (AHPCS). Elles sont poreuses grâce aux espaces laissés par l'élimination de l'agent porogène et aux fissures de retrait de la résine, ce qui les rend extrêmement fragiles. Cette technique d'impression 3D nous a permis de réaliser deux types d'échantillons en SiC : des structures 3D cubiques et des baguettes rectilignes modèles. La structure cubique (Figure 4.6.a) est composée d'un motif élémentaire périodique (Figure 4.6.b) répété six fois par dimension. Ce motif a une largeur de 5 mm et les ligaments le composant ont un rayon de 0,65 mm. L'intersection entre les ligaments est consolidée par une sphère de rayon 1,2 mm. Les baguettes (Figure 4.6.c) ont à l'état initial un diamètre de 2,3 mm et une longueur de 50 mm.

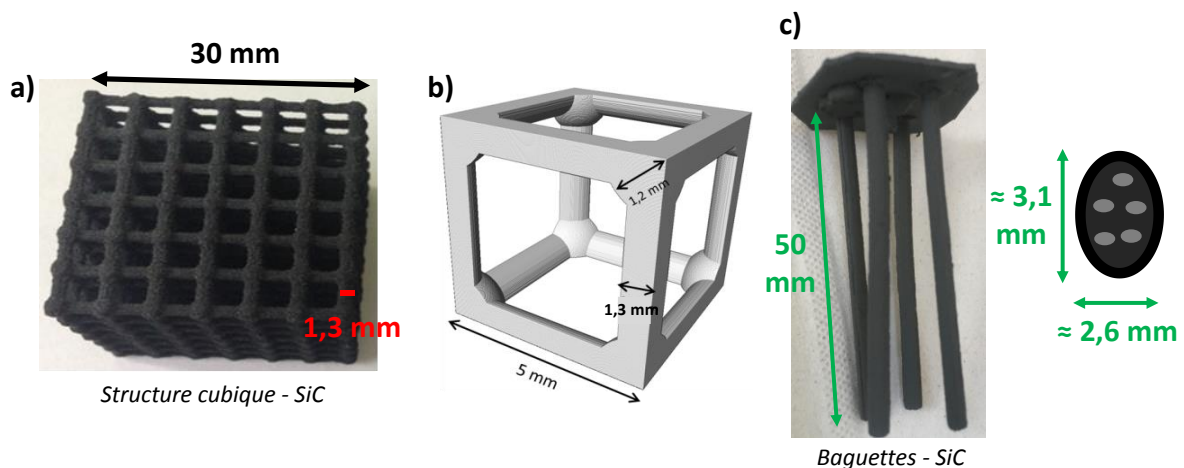


Figure 4.6 - (a) structure cubique, (b) motif élémentaire de la structure cubique, (c) baguette et schéma en coupe.

Après les différents post-traitements, elles sont légèrement courbées et leurs sections sont devenues elliptiques (Figure 4.6.c). Ces deux altérations de leur géométrie sont apparues après la pyrolyse et sont probablement liées à une répartition hétérogène de l’AHPCS après l’imprégnation. Les structures obtenues après pyrolyse sont encore très fragiles. C’est le traitement par CVI/CVD qui va permettre de les renforcer mécaniquement.

3.2. Renforcement par CVI/CVD

Des tests de renforcement par voie gazeuse en deux étapes successives ont été entrepris sur les structures cubiques. Pour infiltrer SiC plus efficacement au sein des ligaments, un premier cycle de dépôt à cinétique lente (1 $\mu\text{m/h}$) a été appliqué. Cette expérience consiste en une étape de CVI dans des conditions classiques propices à une infiltration homogène (Tableau 4.5). Après 4h de dépôt et afin d’avoir une épaisseur finale de SiC relativement importante, une seconde étape de CVD a été réalisée. Pour cela, les conditions de traitement rapide optimisées (Tableau 4.4) ont été utilisées avec une vitesse de dépôt de SiC d’environ 13 $\mu\text{m/h}$ (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 - Conditions pour les étapes de CVD et CVI.

	T (°C)	P_{totale} (mbar)	Q_{MTS} (sccm)	Q_{H_2} (sccm)	t (h)
CVI	950	50	60	180	4
CVD	1200	100	200	600	6

Après 6h de dépôt CVD, l’échantillon a été caractérisé. Le gain massique en SiC est remarquable (170 % : $m_{\text{brut}} = 7,51 \text{ g}$ et $m_{\text{ex-CVD}} = 20,31 \text{ g}$). L’échantillon obtenu est visiblement plus dense et résistant (sonorité métallique). Les analyses de la microstructure ayant montré que l’étape de CVI joue un rôle très limité sur le renforcement, et afin de minimiser le nombre d’étapes dans la fabrication, les baguettes de SiC n’ont été renforcées qu’avec une seule étape de CVD. Des analyses de la morphologie, de la microstructure, de la résistance à l’oxydation, de la rigidité des ligaments, du comportement thermomécanique et de la diffusivité thermique (des différentes phases qui constituent le matériau final) ont par la suite été menées sur les structures cubiques. Les baguettes modèles ont été élaborées afin de réaliser des essais mécaniques de flexion 4-points et des tests de résistance aux chocs thermiques. L’objectif de l’étude sera de mettre en avant l’effet bénéfique des traitements par voie gazeuse sur l’ensemble de ces propriétés.

4. Caractérisations des échantillons

4.1. Analyses structurales, microstructurales et chimiques

4.1.1. Analyse en surface des échantillons cubiques

Après chaque étape du procédé, la surface des échantillons a été observée au MEB. La [figure 4.7](#) montre l'état des ligaments ex-CVI et ex-CVD. Après traitement thermique de la structure brute, les ligaments semblent extrêmement poreux.

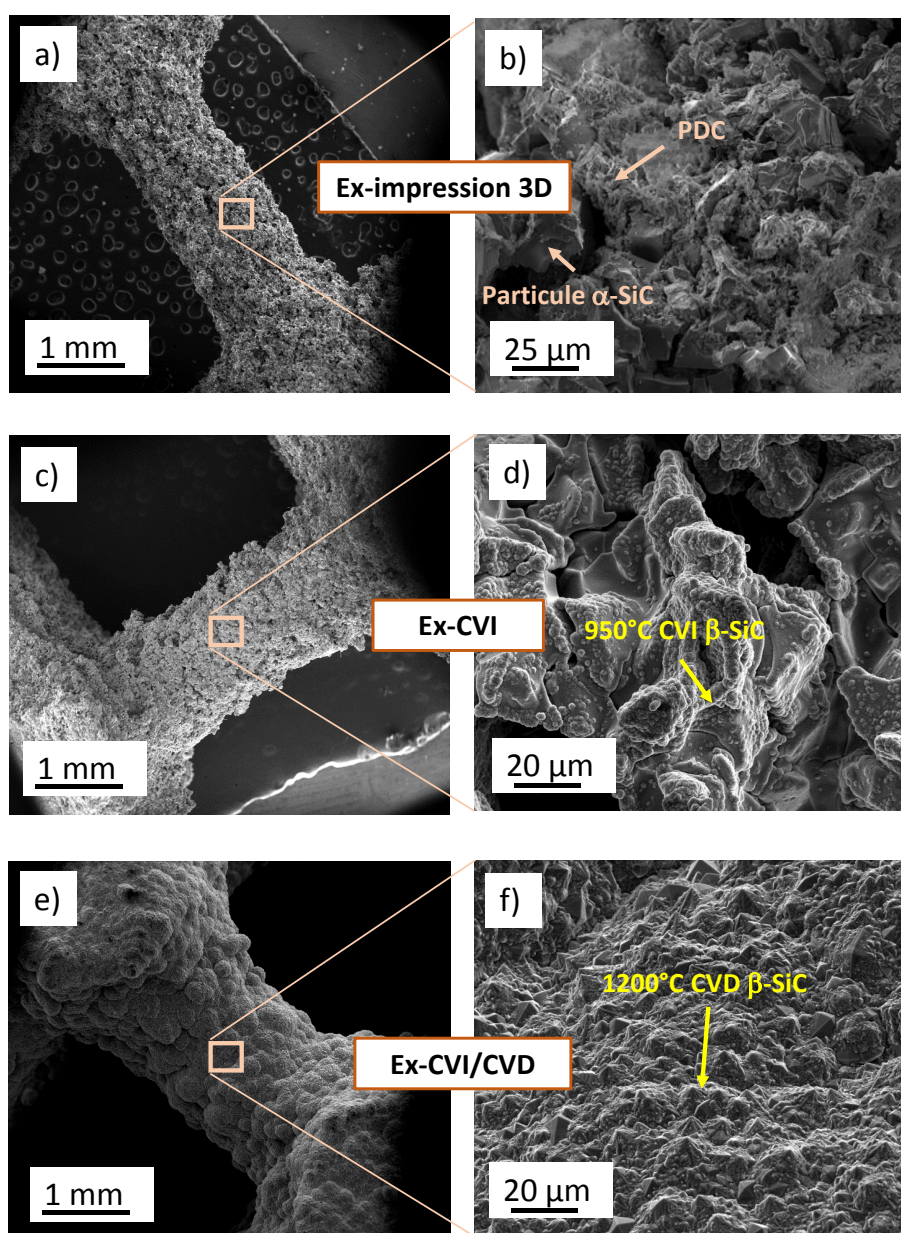


Figure 4.7 - Images MEB (SE) au cours du procédé de renforcement. (a) et (b) matériaux brut ex-impression 3D + traitement thermique, (c) et (d) échantillon ex-CVI, (e) et (f) échantillon ex-CVD.

Les grains de SiC sont mélangés à la céramique ex-polymère (PDC – Polymer Derived Ceramic) issue de la carbonisation de la résine AHPCS. La première étape de CVI à cinétique lente permet de combler efficacement une partie de la porosité ouverte au sein des ligaments. La microstructure observée très peu cristallisée est caractéristique d'un dépôt de SiC à 950 °C. Ce dernier ne permet pas de boucher la totalité de la microporosité ouverte, mais améliore de façon très significative la tenue mécanique apparente. La seconde étape de CVD va recouvrir la totalité des ligaments d'une couche de SiC continue et dense. On observe une morphologie granuleuse et une microstructure cristalline caractéristique d'un dépôt à haute température (1200 °C).

4.1.2. Analyse au cœur des ligaments des structures cubiques

La nature des phases et leur cristallinité a été analysée par spectroscopie Raman (Figure 4.8.a). A l'origine, la structure est composée de grains de SiC de forme allotropique α .

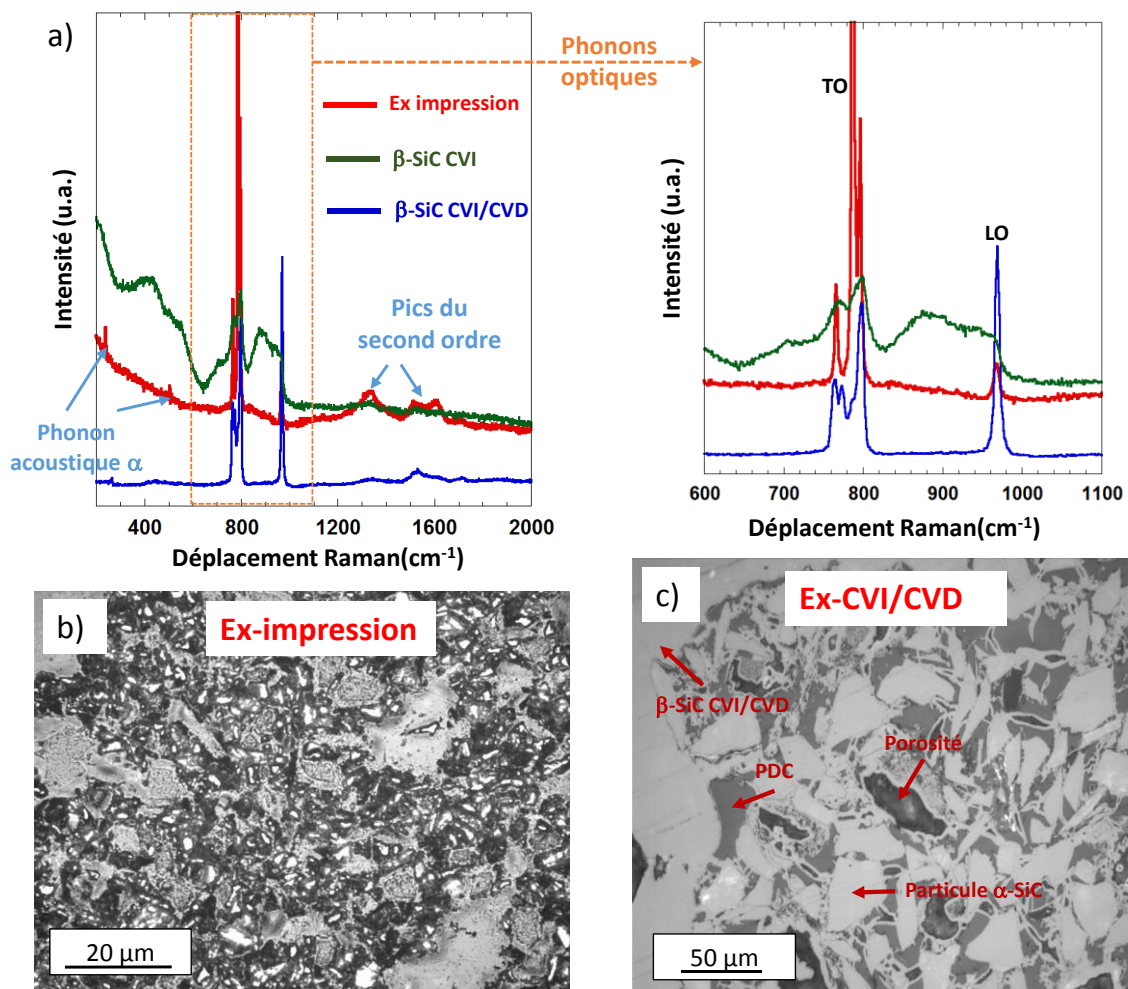


Figure 4.8 - (a) spectres Raman de la surface des échantillons après chaque étape du procédé de renforcement, Image MEB (SE) d'un ligament en coupe d'une structure (b) non traitée et (c) traitée par CVI/CVD.

Sur le spectre Raman, les pics fins situés à environ 250 cm^{-1} et 500 cm^{-1} sont caractéristiques des phonons acoustiques de cette phase. Après CVI (950 °C), le dépôt de SiC est faiblement cristallisé. Les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons Si-C (aux alentours de 780 cm^{-1} et 970 cm^{-1}) sont larges et indiquent que le dépôt est assez désordonné. Les cristallites sont de la forme SiC_β , fautés et de petite taille. Le traitement CVD haute température (1200 °C) permet d'obtenir un dépôt de SiC_β pur, dense et fortement cristallisé. Les bandes caractéristiques des modes de vibration transverse (TO) et longitudinal (LO) sont en effet très fines. La bande TO est composée de 3 pics, dûs à des défauts d'empilement au sein de la structure cubique. Pour compléter l'étude, un ligament infiltré par CVI/CVD et un autre brut ont été découpés et analysés. L'objectif est d'observer le matériau en coupe afin d'analyser l'infiltration de SiC CVI ou CVD. Après enrobage et polissage, des observations au microscope optique et au MEB ont été faites (Figure 4.8.b,c). L'infiltration du matériau est visiblement efficace. La première étape de CVI a permis d'atteindre les pores situés au cœur des ligaments. La cohésion entre le dépôt et les grains de SiC est totale et une grosse partie de la porosité semble être comblée par le dépôt. L'étape de CVD à vitesse de dépôt rapide a permis de renforcer le matériau avec une couche de SiC épaisse ($100\text{ }\mu\text{m}$ en moyenne) autour de l'ensemble des ligaments. Certaines zones dépourvues de dépôt (porosité fermée) sont encore visibles. Les analyses Raman permettent de différencier les grains de SiC_α (du matériau brut) du dépôt de SiC CVI ou CVD majoritairement β . Une analyse élémentaire de chaque phase a été réalisée après traitement CVI/CVD par microsonde de Castaing (Tableau 4.6). Les résultats montrent que les grains de SiC_α (issus de la poudre utilisée pour le procédé d'impression 3D) ainsi que le dépôt de SiC-CVD ont une composition quasi stœchiométrique. La quantité d'oxygène détectée reste négligeable. Par contre, pour la céramique expolymère, on note un excès de carbone et une quantité significative d'oxygène (8,8 %), attribuée probablement à l'oxydation partielle de la résine SMP10 pendant son stockage ainsi qu'à l'étape de réticulation à l'air (160 °C). La résine étant ajoutée en faible proportion, cela n'aura vraisemblablement que très peu d'influence sur la densité finale des structures.

Tableau 4.6 - Pourcentage atomique de C, Si et O dans chaque phase de la structure traitée par CVI/CVD.

	C (at. %)	Si (at. %)	O (at. %)
SiC_α (particule)	$50,9 \pm 0,2$	$48,7 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,1$
SiC_β – CVD	$52,2 \pm 0,3$	$47,6 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$
PDC	$51,5 \pm 0,3$	$39,7 \pm 0,3$	$8,8 \pm 0,6$

4.1.3. Etude de la densité et de la surface spécifique des structures cubiques

Pour étudier la densification du matériau, trois techniques différentes ont été utilisées sur un échantillon brut et renforcé : la pycnométrie-He, la pycnométrie / porosimétrie à l'eau et la porosimétrie-Hg (Tableau 4.7). Pour faciliter la mesure, un échantillon cubique avec seulement 8 cellules élémentaires a été analysé. La densité vraie ($\rho_{\text{vrai}}^{\text{He}}$) proche de la densité des particules qui composent le solide (la porosité étant principalement ouverte) est déterminée par pycnométrie-He. La porosimétrie-Hg donne une valeur de la densité apparente $\rho_{\text{App}}^{\text{Hg}}$. Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans l'enveloppe externe des ligaments, comprenant le volume d'air inter-grains. La porosité interne aux ligaments « $P^{\text{pycno}}\%$ » est déterminée par l'Eq. 2.16 explicitée dans le chapitre matériel et méthode.

Tableau 4.7 - Densités vraies et apparentes d'un échantillon ex - impression 3D et ex - CVD/CVI.

	Hélium	Mercure	Microporosité
	$\rho_{\text{vraie}}^{\text{He}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{App}}^{\text{Hg}}$ (g/cm ³)	$P^{\text{pycno}}\%$
Ex - impression 3D	3,0	1,3	57 ± 2
Ex - CVI/CVD	3,0	2,6	13 ± 2

La porosimétrie à l'eau, déterminée à partir du principe d'Archimède, permet de calculer la densité apparente du matériau alternativement à la porosimétrie-Hg. C'est aussi un moyen de conforter les résultats obtenus par pycnométrie-He. Le renforcement par CVI/CVD est efficace. Près de 80 % de la porosité de l'échantillon brut a été comblée. La densité théorique de SiC étant de 3,2, la valeur de 3 suggère la présence de porosité fermée ou la contribution de la céramique ex-SMP10, dont la densité est nettement plus faible. La densité apparente est doublée après CVI/CVD, ce qui montre que la proportion de SiC déposée est très importante. La porosimétrie-Hg permet d'avoir une distribution de la taille des pores (Figure 4.9). Pour l'échantillon brut, la taille des pores est comprise entre 50 nm et 600 μm avec une majorité de pores entre environ 1 μm et 50 μm . La distribution est beaucoup plus étroite pour l'échantillon renforcé (CVI/CVD), avec des tailles de pores comprises entre 0,5 μm et 3 μm . Ces résultats seront à mettre en relation avec les calculs de porosité issus des données de tomographie-X. Des mesures de surface spécifique (par adsorption d'azote) des

échantillons ex-impression 3D et ex-CVI/CVD ont été réalisées par la méthode BET. La limite de mesure de la machine étant estimée à $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$, les résultats obtenus sont les suivants:

- Echantillon ex-impression 3D : $S_{s\text{-brute}} = 1,1 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Echantillon ex-CVI/CVD : $S_{s\text{-CVI/CVD}} < 0,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pour l'échantillon renforcé, il est difficile d'obtenir une valeur de surface spécifique précise car on est en limite de détection du dispositif. Les résultats montrent toutefois que la surface spécifique a été diminuée d'au moins un facteur 4 après renforcement, ce qui confirme le bouchage des porosités ouvertes par infiltration par voie gazeuse, en accord avec les mesures pycnométriques.

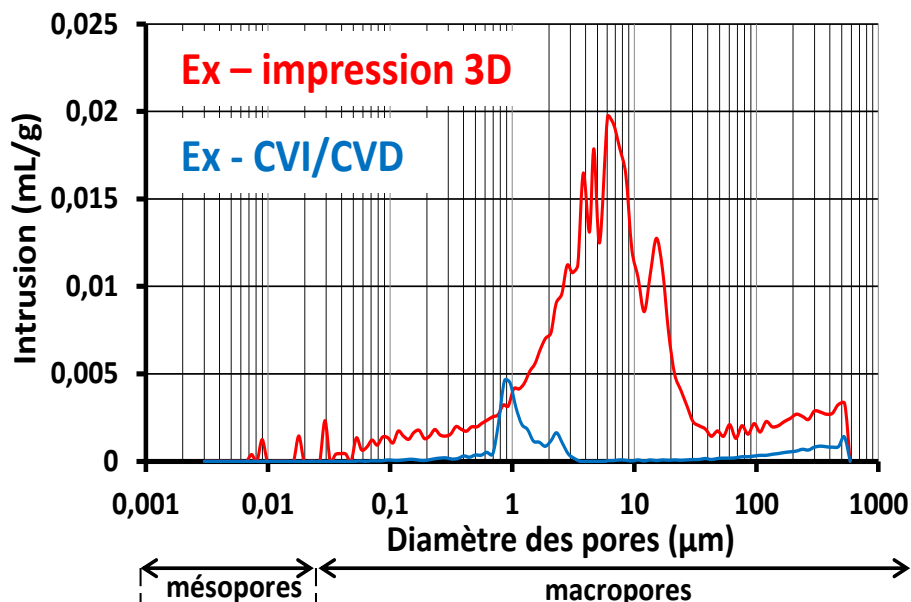


Figure 4.9 - Distribution des pores pour un échantillon ex - impression 3D et un ex - CVI/CVD.

4.1.4. Etude de l'architecture 3D des structures cubiques

La tomographie-X a permis d'obtenir une image 3D des échantillons cubiques ex-impression 3D et ex-CVI/CVD (Figure 4.10.a,b,e,f). En utilisant les images à haute résolution (Figure 4.10.b,f), il est possible de déterminer la porosité des deux types de matériaux. Le calcul est basé sur une binarisation (en voxels « pleins » et « vides ») de coupes successives de chaque échantillon. Pour cela, un seuillage de l'image en niveaux de gris est appliqué (Figure 4.10.d,h). La couleur blanche correspond au vide tandis que la couleur noire représente le matériau solide (toutes phases confondues). Le rapport de surface « blanc / noir » donne

directement la porosité $P^{tomo\%}$ (Eq. 4.1.). Les valeurs de porosité sont proches de celles obtenues par pycnométrie-He (Tableau 4.8).

$$P^{tomo\%} = \frac{S_{blanc}}{S_{noir}} \times 100 \quad (4.1)$$

Tableau 4.8 - Comparaison des valeurs de porosité issues des techniques de pycnométrie et de tomographie pour les échantillons ex-impresion 3D et ex-CVI/CVD. Rappel des résultats de surface spécifique.

	$p^{pycno\%}$	$p^{tomo\%}$	S_s (m ² /g)
Ex-impresion 3D	57 ± 2	60 ± 4	1,1
Ex-CVI/CVD	13 ± 2	14 ± 2	< 0,3*

*0,3 m²/g est la limite de l'appareillage

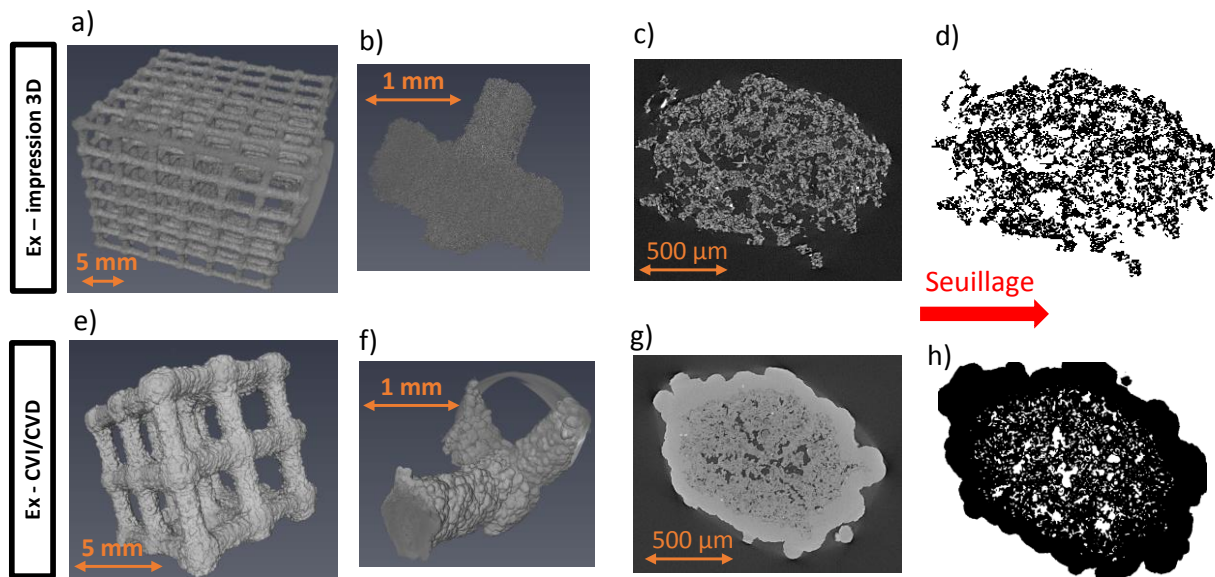


Figure 4.10 - (a) et (e) reconstitution 3D à basse résolution, respectivement des échantillons ex-impresion 3D ($R = 20 \mu m$) et ex-CVI/CVD ($R = 12 \mu m$), (b) et (f) reconstitution 3D à haute résolution, respectivement des échantillons ex-impresion 3D ($R = 3 \mu m$) et ex-CVI/CVD ($R = 2 \mu m$) (c) et (g) exemple de section respectivement pour un échantillon ex-impresion 3D et ex-CVI/CVD (d) et (h) image de la même section après seuillage respectivement pour un échantillon ex-impresion 3D et ex-CVI/CVD.

La forme, la taille, ainsi que l'épaisseur des ligaments et du dépôt CVD ont pu aussi être analysées en détails grâce à la reconstitution 3D à faible résolution ($R = 12 \mu m$) de l'échantillon ex-CVI/CVD. La figure 4.11.a montre une coupe transversale passant par le centre des nœuds des ligaments, tandis que la figure 4.11.b montre une coupe transversale passant au milieu des ligaments. Selon la direction considérée, l'épaisseur des ligaments diffère : elle est de $1,66 \pm 0,06$ mm dans la direction d'impresion et de $1,32 \pm 0,05$ mm dans une des directions perpendiculaires. Ceci peut s'expliquer par le procédé d'impresion-3D

lui-même. En effet, entre deux couches d'impression, un racloir vient éliminer la poudre excédentaire ; il suffit qu'une infime partie de la poudre ne soit pas éliminée à chaque passe pour qu'une épaisseur supplémentaire non négligeable s'ajoute à l'épaisseur de la couche fixée par le logiciel de tranchage. De plus, une altération de la géométrie s'opère lors de l'étape de pyrolyse. Les [figure 4.11.b,c](#) montrent que les ligaments ont une section elliptique où $D \approx 2,1$ mm et $d \approx 1,4$ mm sont respectivement le grand axe et le petit axe de l'ellipse.

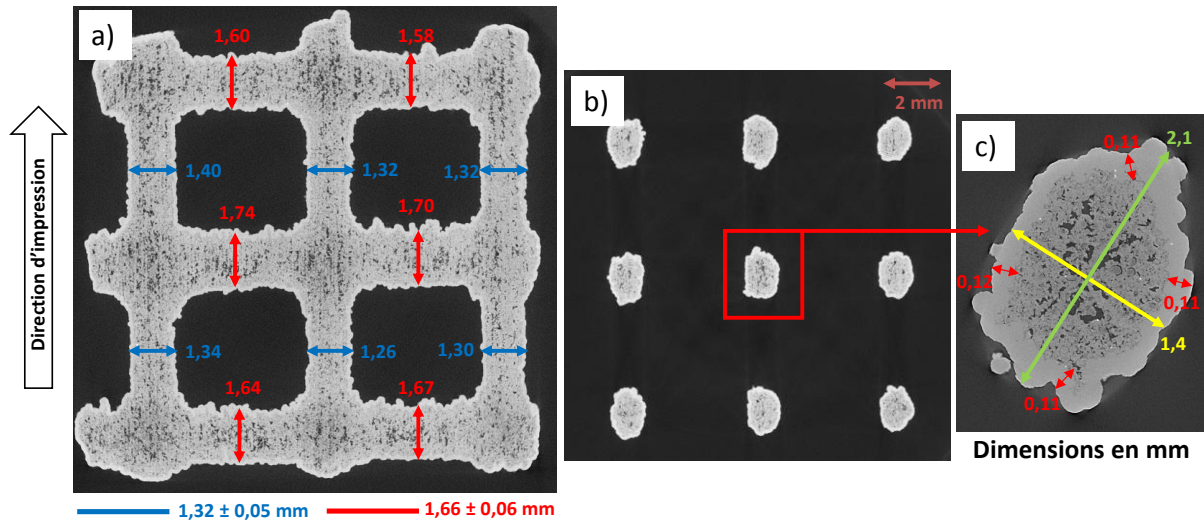


Figure 4.11 - Images en coupe de la reconstitution 3D d'une structure ex-CVI/CVD. (a) coupe passant par le centre des nœuds des ligaments, (b) coupe passant par le centre des ligaments, (c) agrandissement d'une coupe d'un ligament.

L'épaisseur du dépôt de SiC-CVD est homogène autour des ligaments. Malgré une faible précision de la mesure, ces résultats sont en adéquation avec les observations MEB. Ce dépôt crée une rugosité élevée, qui a pu être quantifiée par analyse d'images. Le calcul est basé sur un maillage (iso-surface) de la surface spécifique considérée ([Figure 4.12.c](#)).

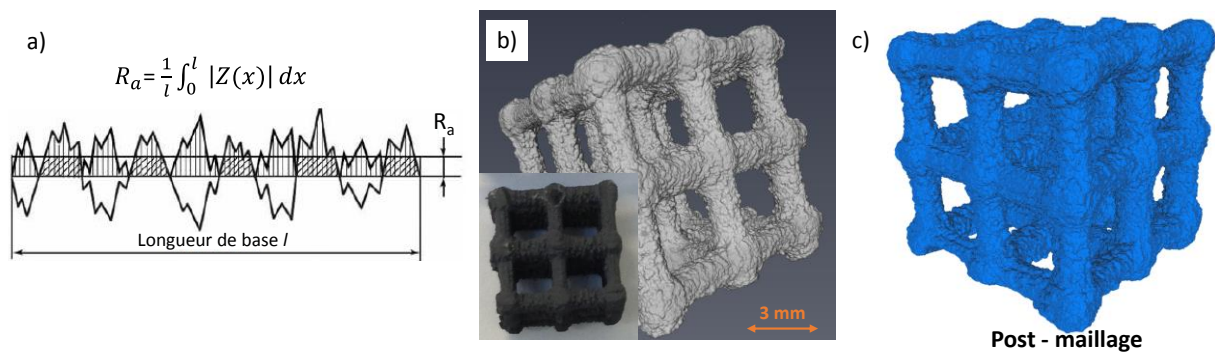


Figure 4.12 - (a) schéma explicatif pour la détermination de R_a , (b) reconstitution 3D de l'échantillon ex-CVI/CVD et photographie de l'échantillon, (c) images après maillage de la surface.

On détermine alors la rugosité moyenne arithmétique R_a , définie comme étant l'écart moyen entre une ligne de base et l'ensemble des irrégularités de la surface (paramètre le mieux adapté pour les surfaces rugueuses aléatoires). On estime une valeur de $R_a = 4,5 \mu\text{m}$.

4.1.5. Renforcement et analyse structurale des baguettes

Les ligaments des structures cubiques ont un diamètre beaucoup plus faible que les baguettes de SiC. L'étape de CVI étant limitée à une épaisseur d'environ $500 \mu\text{m}$, les baguettes de SiC ont donc été traitées uniquement par une étape de CVD. Grâce à des images en coupe au microscope optique (Figure 4.13.a-c), on confirme que le diamètre moyen des baguettes élaborées par projection de liant ($\approx 2,8 \text{ mm}$ en faisant l'approximation d'un diamètre circulaire) est environ deux fois plus important que celui des ligaments des structures treillis cubiques ($\approx 1,3 \text{ mm}$). Sur de telles épaisseurs, le SiC-CVD n'a pas totalement infiltré le matériau. Au centre, seules les particules de SiC_α , la PDC et la porosité sont observées. Une baguette a été coupée en deux morceaux identiques à la scie à fil diamantée. Une des extrémités ($2,5 \text{ cm}$ de long) a été tomographiée avec une résolution de $3 \mu\text{m}$. Une image en coupe du centre de la demi-baguette est montrée en figure 4.13.d. Lors de l'étape de CVD, le bouchage des porosités en surface a empêché la pénétration des gaz réactifs au sein du matériau, interrompant l'infiltration de SiC.

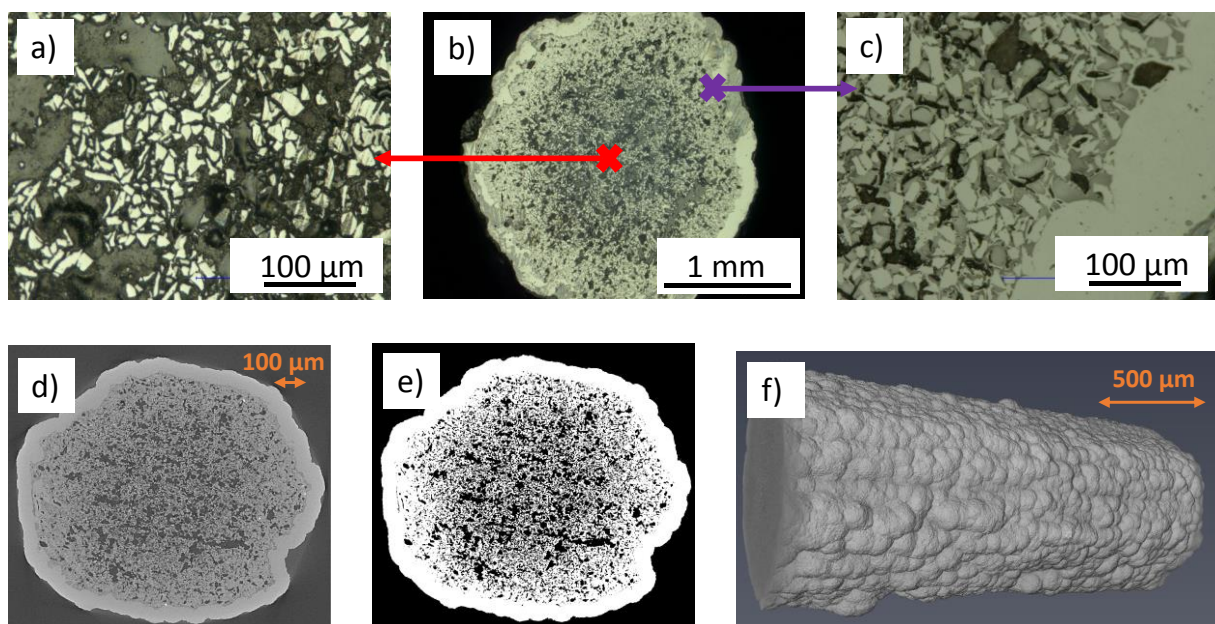


Figure 4.13 - (a) observation en coupe polie au microscope optique, (b) agrandissement au cœur de l'échantillon, (c) agrandissement en surface de l'échantillon, (d) image en coupe d'une demi-baguette après tomographie, (e) image après seuillage de cette même coupe, (f) reconstitutions 3D de l'ensemble de la demi-baguette.

Après seuillage de chaque coupe successive (exemple d'une coupe en [figure 4.13.e](#)), la porosité a été calculée selon l'[Eq. 4.1](#). Une valeur de 23 % (identique à celle déterminée par pycnométrie) confirme que le matériau n'est pas densifié à cœur. La reconstitution 3D ([Figure 4.13.f](#)) a permis de confirmer la valeur de rugosité moyenne R_a calculée après 6 h de dépôt CVD sur les structures cubiques. Des tests de flexion 4-points, des mesures de module élastique par résonance acoustique et des tests de résistance aux chocs thermiques ont été réalisés sur ces baguettes modèles.

4.2. Propriétés thermiques

4.2.1. Analyses Thermo-Mécaniques

L'Analyse Thermo-Mécanique va permettre de déterminer le coefficient de dilatation thermique α_{th} des structures cubiques ex-impresion 3D et ex-CVI/CVD. Pour SiC_{β} monocristallin de structure type blende, entre 20 °C et 1200 °C, α_{th} est compris entre $2,8 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ et $5,8 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (Figure 4.14.b) [SLACK75]. Néanmoins, la valeur de α_{th} est susceptible de varier en fonction de la méthode d'élaboration. Le système de mesure (adapté à ce type d'échantillons) est composé d'un tube creux en alumine sur lequel l'échantillon repose, d'un palpeur sphérique qui permet d'appliquer une force constante, d'une plaque d'alumine permettant de stabiliser l'échantillon sous le palpeur ainsi qu'un système de mesure de déplacement (Figure 4.14.a).

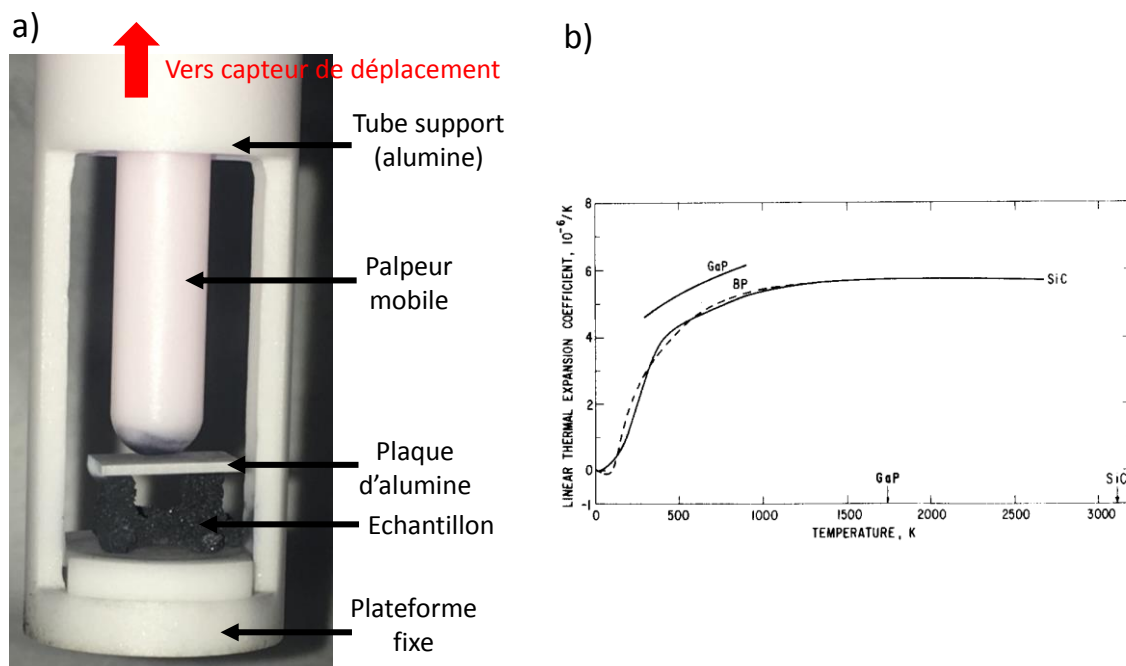


Figure 4.14 - (a) dispositif mis en place, (b) variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour du SiC monocristallin [SLACK75].

Pour les tests, l'échantillon est soumis à une montée en température de 5°C/min jusqu'à 1200 °C puis une descente symétrique. Pour l'échantillon brut, le premier cycle permet de poursuivre la pyrolyse de la PDC (initialement pyrolysée à 800 °C après impresion 3D) jusqu'à 1200 °C ; la mesure de α_{th} est donc faite sur un second cycle afin de s'affranchir des déformations irréversibles liées à la poursuite de la céramisation entre 800 °C et 1200 °C.

Pour s'affranchir de la dilatation du système vide, une mesure sans échantillon est effectuée. La [figure 4.15](#) représente l'évolution de la déformation ε_{th} et du coefficient de dilatation thermique linéaire α_{th} corrigés en fonction de la température pour un échantillon brut et un autre renforcé, lors de la montée en température. La déformation totale à 1200 °C est légèrement plus faible pour l'échantillon renforcé (0,55 % contre 0,62 % pour l'échantillon brut). La couche de SiC déposée par CVD apporte une meilleure tenue mécanique ainsi qu'une stabilité du matériau lorsqu'un cycle de température est appliqué. Cependant, le dépôt CVD ne modifie pas significativement le coefficient de dilatation thermique du matériau. Pour l'échantillon brut, le coefficient de dilatation thermique est compris entre $4,2 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (20 °C) et $5,1 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (1200 °C). La plage est sensiblement moins étroite pour l'échantillon renforcé : $2,6 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ pour 20 °C et $4,5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ pour 1200 °C. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Slack *et al.* [SLACK75]. La faible différence observée pourrait être due à la présence d'impuretés dans l'échantillon et notamment à la PDC qui est pourvue de C libre. Comme attendu, le renforcement CVD n'a pas d'influence significative sur la dilatation thermique des structures cubiques.

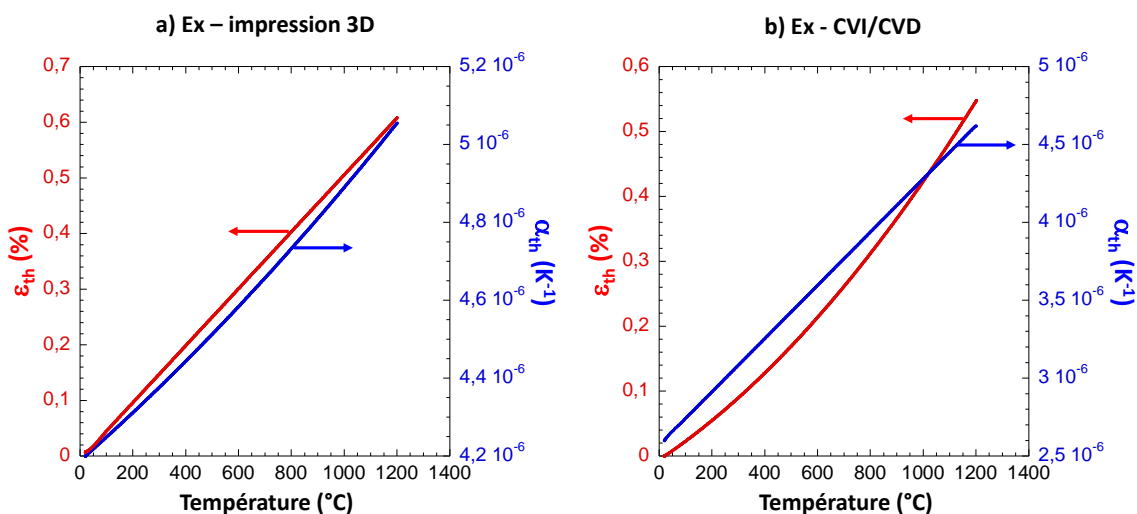


Figure 4.15 - Evolution de la déformation et du coefficient de dilatation thermique pour (a) un échantillon ex-impression 3D, (b) un échantillon ex-CVI/CVD.

4.2.2. Micro-diffusivité thermique

La mesure de la diffusivité thermique des différentes phases SiC est difficile en raison de la semi-transparence de ce matériau à la longueur d'onde du faisceau pompe (532 nm). Pour contourner ce problème, un revêtement de Pt de $30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ d'épaisseur a été déposé sur

la surface polie de l'échantillon. Les zones homogènes de l'échantillon à caractériser sont choisies après observation au microscopique optique (Figure 4.16). La PDC et le SiC-CVD ont été analysés séparément. Un résultat typique obtenu à 150 kHz après un balayage bidimensionnel d'un grain de PDC est montré sur la figure 4.17.a,b.

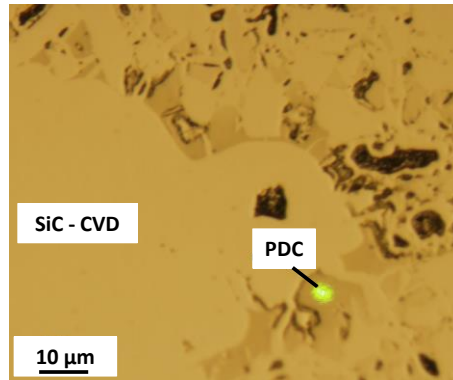


Figure 4.16 - Micrographie au microscope optique de la surface polie de l'échantillon. Les zones sombres correspondent aux pores, les zones brunes aux grains de PDC et les plus claires au SiC-CVD.

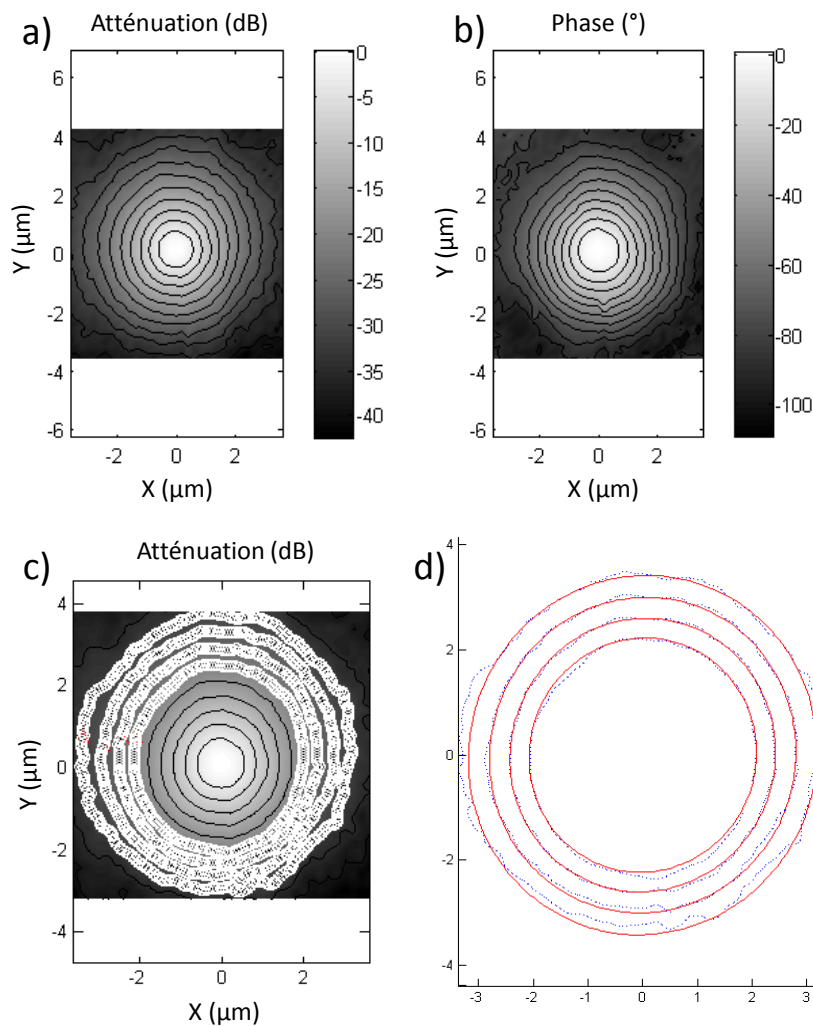


Figure 4.17 - (a) et (b) balayage bidimensionnel à 150 kHz d'un grain de PDC, (c) et (d) lignes d'iso-amplitude après un balayage 2D d'un grain de PDC. L'anisotropie thermique déterminée est de 1,02.

La cartographie du grain analysé ne traduit pas de direction privilégiée du transfert de chaleur. Les iso-lignes de l'atténuation et de la phase du signal ont une forme circulaire caractéristique d'un comportement thermiquement isotrope. L'analyse de leur degré d'ellipticité (c.-à-d. la racine carrée de l'anisotropie thermique) confirme cette hypothèse. Pour extraire l'anisotropie thermique, une procédure d'ajustement est appliquée à plusieurs lignes expérimentales d'iso-amplitude elliptiques (Figure 4.17.c,d). Le niveau d'anisotropie trouvé est égal à 1,02. On remarque une faible influence des interfaces proches sur les lignes isophases. Pour éviter ce phénomène, des mesures ont été effectuées à des fréquences plus élevées (200 kHz) afin de diminuer la longueur de diffusion thermique et de confiner la chaleur dans un volume plus petit. Ce comportement thermiquement isotrope simplifie la procédure de caractérisation. En effet, les mesures peuvent se limiter à l'acquisition d'un balayage unidimensionnel du signal thermique selon une direction non précisée (Figure 4.18). La diffusivité thermique peut alors être estimée à l'aide d'une procédure de type Levenberg-Marquart, en utilisant le meilleur ensemble de coefficients (dimension des faisceaux laser, diffusivités thermiques du substrat et du revêtement, rapport entre les effusivités thermiques du substrat et du revêtement). Le traitement statistique d'une série de mesures permet d'obtenir une valeur moyenne de la diffusivité thermique d'un grain de PDC à 20 °C de $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, avec un écart type satisfaisant égal à $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

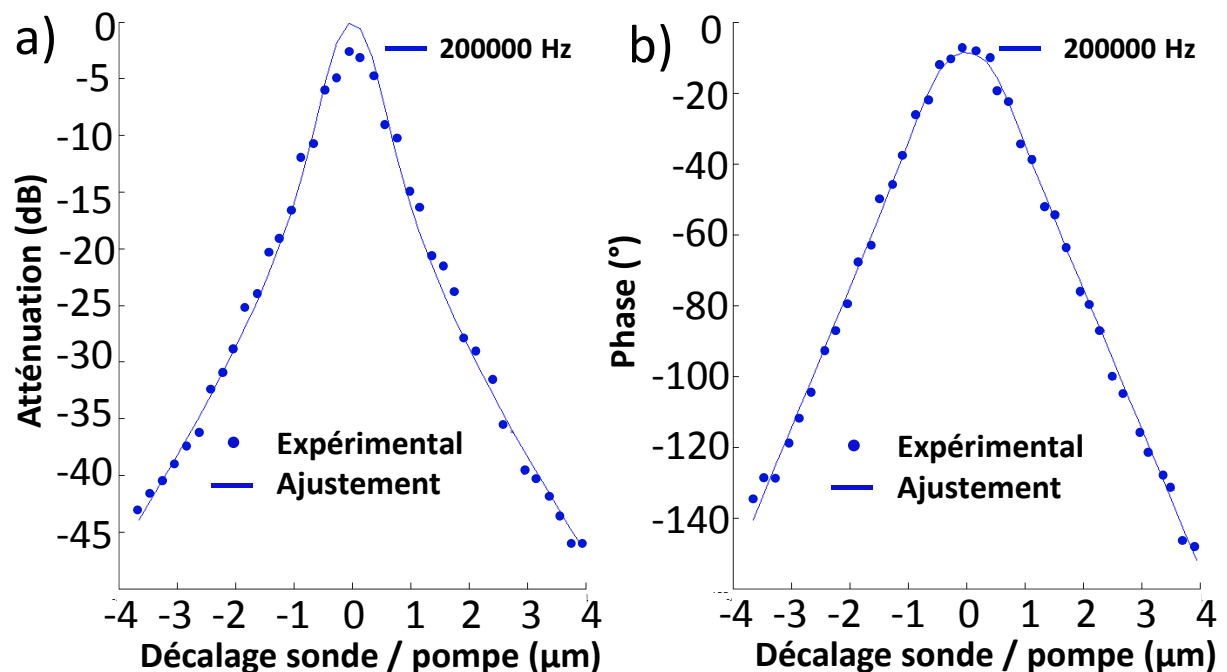


Figure 4.18 - Profils unidimensionnels obtenus sur un grain PDC à 200 kHz et leurs ajustements avec la méthode des moindres carrés. (a) l'atténuation, (b) le déphasage.

La détermination de la diffusivité thermique du SiC CVD (supposé thermiquement isotrope) est malheureusement beaucoup plus compliquée. En effet, le signal thermique est très faible et bruyant. Le déphasage est faible même à très haute fréquence (environ 1 MHz), ce qui indique que l'échantillon est un matériau très diffusif. Dans ce cas, la limite supérieure de la performance de mesure de la microscopie par photo-réflectance a été atteinte. La [figure 4.19](#) montre un profil obtenu à 1 MHz et son ajustement par la méthode des moindres carrés. Il y a de grandes divergences car le signal mesuré est très faible. Plusieurs profils ont été réalisés à des fréquences de 1 à 1,2 MHz. La valeur de diffusivité thermique estimée est de $4,1 \pm 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. On peut conclure de ces mesures que le dépôt CVD est beaucoup plus diffusif que la résine précéramique (2 ordres de grandeur d'écart). Selon sa proportion et sa position dans la microstructure de la céramique, la résine précéramique (PDC) peut donc limiter les transferts thermiques au sein du matériau final.

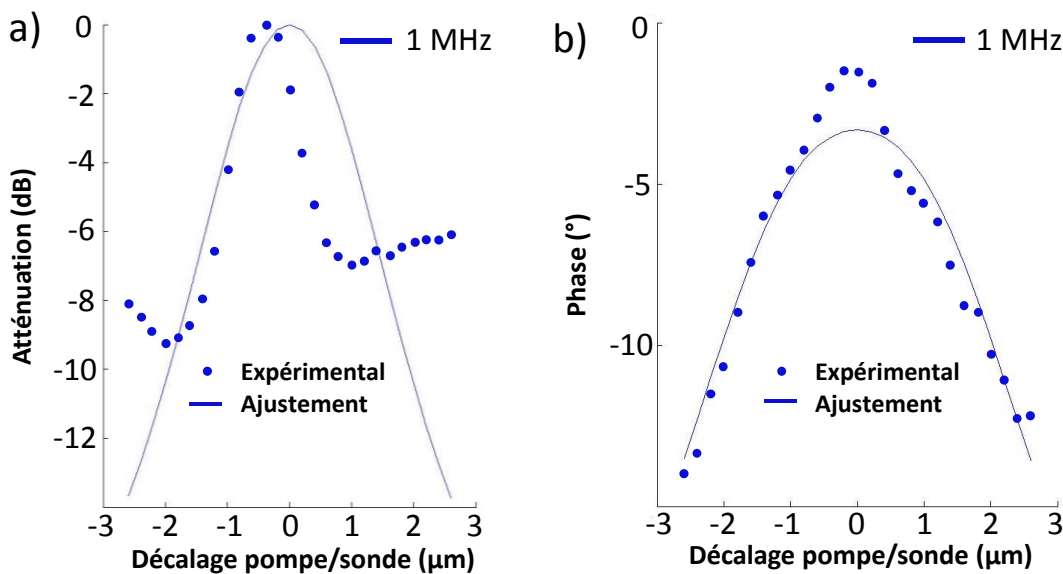


Figure 4.19 - Profils unidimensionnels obtenus sur le SiC-CVD à 1 MHz et leurs ajustements avec la méthode des moindres carrés. (a) l'atténuation, (b) le déphasage.

4.2.3. Résistance aux chocs thermiques

La résistance aux chocs thermiques d'une pièce est en réalité la résistance à un gradient de température transitoire imposée par une variation rapide de la température de surface. Hatta *et al.* définissent un coefficient K_1 qui détermine la variation de température maximale qu'un matériau à déformation constante peut subir sans se fissurer (Eq. 4.2.). Plus la valeur

de K_1 est élevée, plus la résistance aux chocs thermiques est élevée [HATTA15]. σ_t , α et E sont respectivement la résistance à la traction, le CTE et le module de Young.

$$K_1 = \frac{\sigma_t}{\alpha E} \quad (4.2)$$

Trois tests différents (dispositif décrit dans le chapitre 2) ont été réalisés sous air ambiant sur des baguettes ex-CVD. Le premier consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à 900 °C (fil de Pt chauffé jusqu'à 1400 °C – figure 4.20.a) pendant 1 minute, puis à le refroidir et le maintenir à température ambiante pendant 2 minutes avant de recommencer le cycle une seconde fois. Dans le deuxième test, une tige a été soumise à 70 cycles thermiques (comme expliqué ci-dessus) pour analyser le vieillissement cyclique du matériau. Pour le dernier test, l'échantillon est chauffé jusqu'à 900 °C et maintenu à cette température pendant 70 min (durée équivalente aux 70 cycles d'une minute) afin de dissocier l'effet du cyclage thermique de celui de l'oxydation isotherme. Pour les deux dernières expériences, des essais de flexion 4-points post-mortem ont été réalisés et sont présentés dans le paragraphe 4.4.2. L'acquisition des données par la caméra infrarouge permet deux types d'analyses temporelles: (i) une mesure locale de la température sur l'échantillon ou sur le fil de platine, (ii) un profil de température le long de la baguette (Figure 4.20.b).

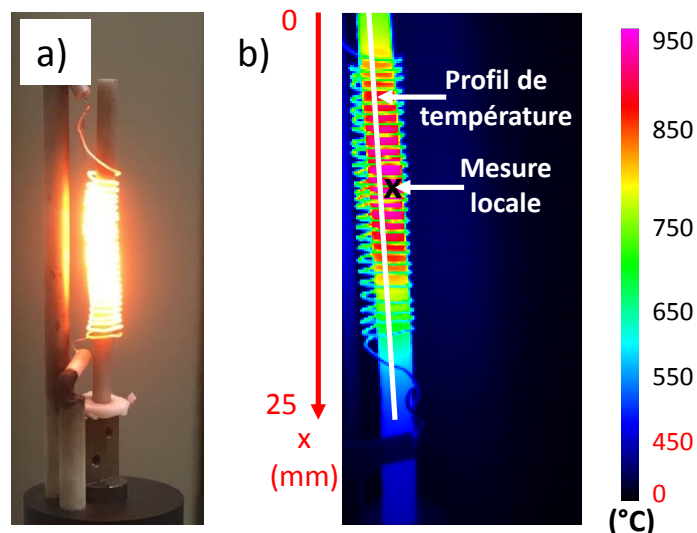


Figure 4.20 - (a) fil de Pt chauffé à 1400 °C, (b) observation via la caméra infrarouge de l'établissement du gradient thermique sur la baguette de SiC.

Pour les profils, la précision sur la mesure de la température est satisfaisante sur l'échantillon mais pas sur le fil de Pt, car on ne peut fixer qu'une seule valeur d'émissivité pour le traitement des images IR (on fait l'hypothèse que l'émissivité est constante en

fonction de la température). SiC et Pt ayant des émissivités très différentes, la priorité a été donnée aux mesures sur l'échantillon. Les quatre profils thermiques enregistrés à quatre endroits différents le long de la baguette se superposent (Figure 4.21.a). Ceci montre une certaine homogénéité de la température du matériau. Les minima de température correspondent aux spires de platine qui apparaissent plus froides en raison de leur faible émissivité. La température des spires aux endroits les plus chauds s'approche en réalité de 1500 °C comme montré par le tracé en fonction du temps en un point fixe du fil de platine en figure 4.21.b (l'émissivité ayant alors été ajustée à la valeur du Pt). Le gradient maximal de température subi par la baguette est de 550 °C sur 12 mm (Figure 4.21.a). Cette valeur ne peut pas être directement comparée à celle du facteur de mérite (c.-à-d. les valeurs de propriétés thermomécaniques) où $K_1 = 144$ K. Une modélisation thermomécanique 2D serait nécessaire afin de déterminer le niveau de contrainte généré dans la baguette (il est d'ailleurs probable que ce dernier soit faible compte tenu de cette géométrie circulaire). La température de la baguette de SiC est tracée en un point, en fonction du temps pour les deux cycles thermiques (Figure 4.21.b). Les montées et descentes en température sont similaires pour les deux cycles : l'expérience est donc reproductible. On note que l'échantillon peut supporter une montée en température de 300 à 900 °C en 25 s et une descente en 50 s sans rupture ni fissure. Les vitesses de changement de température peuvent atteindre ponctuellement jusqu'à 25 °C/s, ce qui est a priori supérieur à ce que sont sensés subir les récepteurs volumiques [ROLDAN14].

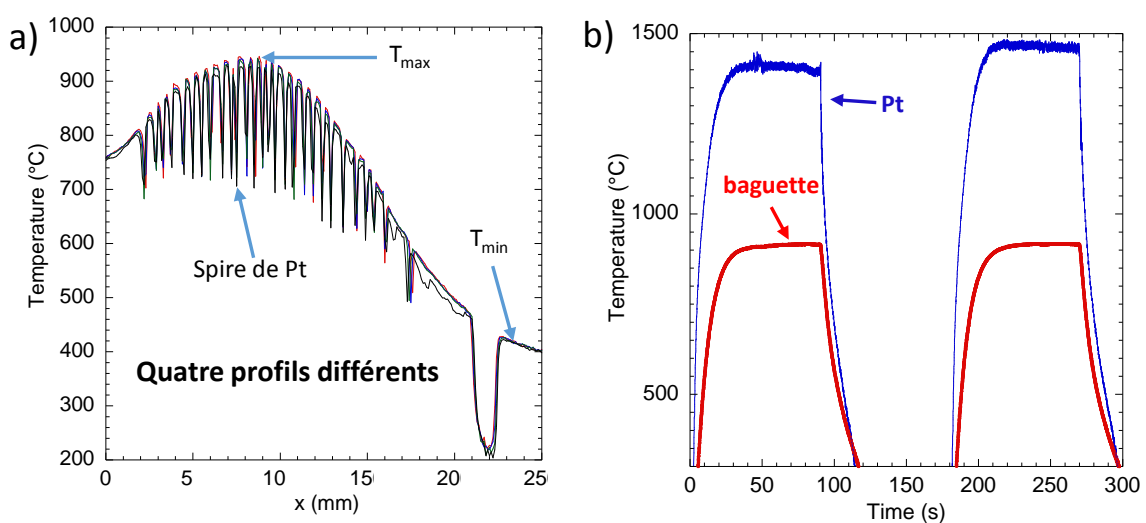
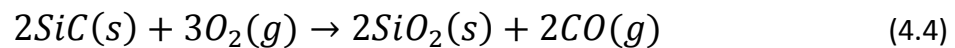
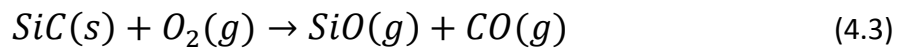


Figure 4.21 - (a) évolution de la température pour quatre profils différents (T_{min} et T_{max} sont respectivement les températures minimales et maximales mesurées sur la baguette), (b) évolution locale de la température pour la baguette ex-CVD et pour le fil de Pt.

4.3. Résistance à l'oxydation

Roy *et al.* ont montré que l'oxydation de SiC peut se faire selon deux mécanismes distincts [ROY14] : l'oxydation active (Eq. 4.3.), qui se déroule à température élevée et à des pressions partielles d'oxygène faibles et l'oxydation passive (Eq. 4.4.), qui se déroule à pression élevée et température plus basse, conditions d'utilisation des récepteurs volumiques.



Les bilans massiques des deux réactions montrent un gain de masse lors de l'oxydation passive, contrairement à l'oxydation active. La silice formée constitue alors une couche dense et protectrice du matériau [JORGENSEN59]. La cinétique, limitée par le phénomène de diffusion de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde, suit alors une loi parabolique [ROY14]. Au regard de l'application en tant qu'absorbeur solaire, la résistance à l'oxydation est un paramètre clé. Des tests ont donc été réalisés par ATG sous air reconstitué sur des structures cubiques ex-impession 3D et ex-CVI/CVD. La poudre de SiC utilisée pour l'impession 3D par projection de liant a aussi été testée selon le même programme temps/température. Les échantillons sont soumis à une montée en température rapide (20 °C/min) jusqu'à 1200 °C et sont maintenus à cette température pendant 10 h (Figure 4.22.a). La variation relative de masse $\Delta m/m_0$ est tracée en fonction du temps.

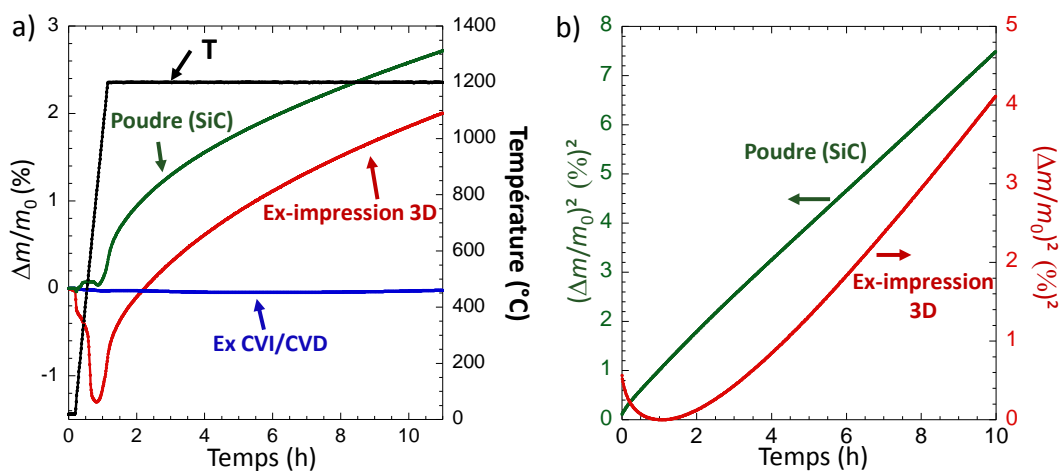


Figure 4.22 - (a) variation relative de masse en fonction du temps pour le matériau aux différents stades de sa transformation, (b) carré de la variation relative de masse pour la poudre et le matériau ex-impession 3D.

Pour l'échantillon ex-impression 3D, la première perte de masse (entre 0 et 0,5 h) correspond à l'évaporation de l'humidité en surface tandis que la seconde (entre 0,5 h et 1 h) montre l'oxydation de carbone résiduel, vraisemblablement issu de la carbonisation de la résine précéramique AHPCS. Le gain de masse (après 1 h) correspond à l'oxydation des grains de SiC et de la céramique ex-résine (SiC). Le carré de la variation de masse a été tracé en fonction du temps (Figure 4.22.b). Pour l'échantillon ex-impression 3D et la poudre de SiC, on note une cinétique d'oxydation parabolique pendant le palier de température, caractéristique d'un régime d'oxydation passive [ROY14]. La variation de masse pour l'échantillon renforcé est beaucoup plus faible car la surface exposée à l'air est nettement moins importante que pour l'échantillon brut poreux. Un changement d'échelle est nécessaire pour comprendre les phénomènes observés (Figure 4.23.a). La 1^{ère} perte de masse correspond à l'évaporation de l'humidité adsorbée sur le dépôt CVD. La 2^{ème} perte de masse montre l'oxydation de carbone facilement accessible (carbone résiduel en fin de traitement ou impuretés). Après l'élimination du carbone, SiC commence à s'oxyder, ce qui conduit au 1^{er} gain de masse. Cette première étape est brève et suivie d'une seconde beaucoup plus lente, durant laquelle l'oxygène finit par accéder au cœur de la céramique via les fissures. Le carbone résiduel issu de la pyrolyse de la résine AHPCS (Figure 4.23.b) et SiC sont alors exposés à l'oxydation simultanément. La consommation du carbone est la plus rapide et entraîne une diminution de la masse (3^{ème} perte de masse). Le C accessible ayant été oxydé, l'oxydation de SiC prend le relais, ce qui explique le 2^{ème} gain de masse. Au vue de l'allure de la courbe, la surface de SiC disponible pour l'oxydation augmente au cours du temps (au fur et à mesure de l'élimination du réseau de C libre) jusqu'à la fin de l'expérience.

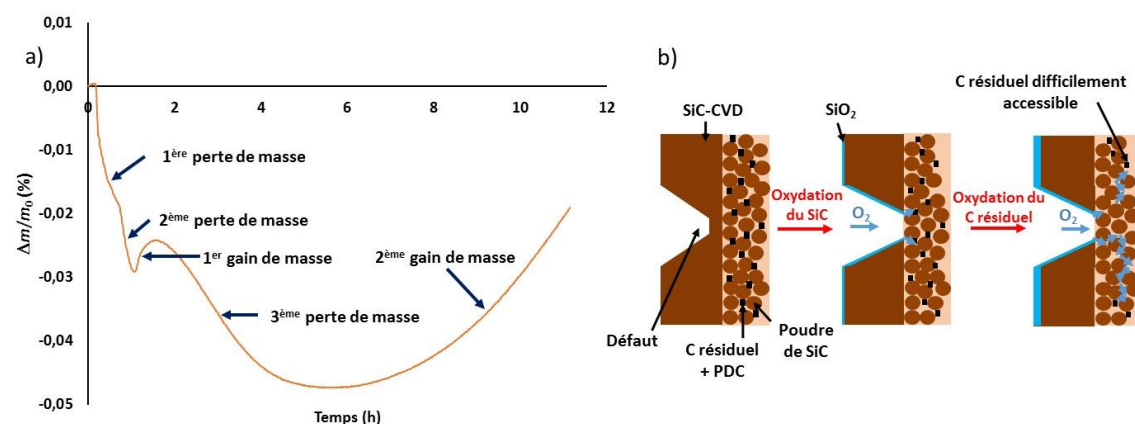


Figure 4.23 - (a) variation relative de masse en fonction du temps pour un échantillon ex-CVI/CVD, (b) schéma explicatif sur l'ouverture des fissures et l'oxydation du carbone résiduel (issu de la PDC).

La microstructure avant et après oxydation a été observée au MEB. Pour l'échantillon ex-impression 3D, on remarque que la totalité de la surface est oxydée (Figure 4.24.a). Un cliché en coupe montre que l'oxydation s'est poursuivie au cœur de l'échantillon (Figure 4.24.b). Les grains de SiC ainsi que la PDC sont recouverts d'une couche d'oxyde. Après oxydation, les faciès des grains de SiC sont nettement arrondis. Pour l'échantillon ex-CVI/CVD, on note des marques d'oxydation de SiC-CVD en surface. Des couleurs irisées traduisent une couche d'oxyde d'épaisseur submicronique (Figure 4.24.d). Seules certaines zones oxydées révèlent une microstructure très différente (Figure 4.24.e) de celle caractéristique de SiC déposé à haute température (Figure 4.24.f). Des observations en coupe polie et non polie n'ont pas révélé de changement au cœur de l'échantillon.

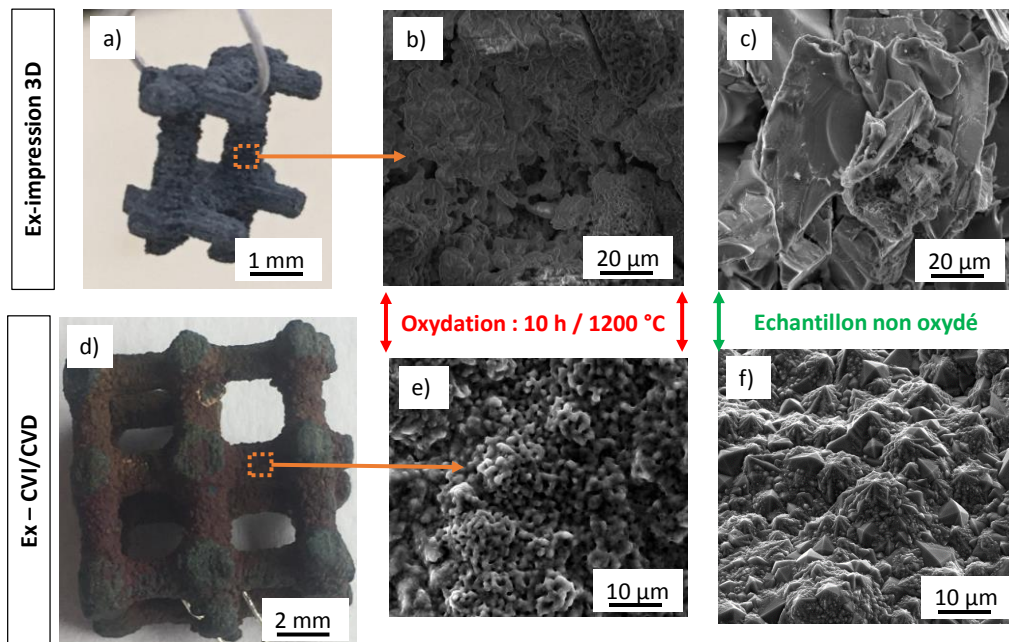


Figure 4.24 - Photographie après oxydation de l'échantillon (a) ex impression-3D, (b) ex-CVI/CVD. Micrographies MEB (SE) après oxydation (10 h /1200 °C) de l'échantillon (b) ex impression-3D, (e) ex-CVI/CVD. Micrographies MEB (SE) avant oxydation de l'échantillon (c) ex impression-3D, (f) ex-CVI/CVD.

Les cartographies EDX permettent de mettre en avant les différences de composition entre une particule de SiC_α et une couche de SiO_2 pour l'échantillon ex-impression 3D (Figure 4.25). L'épaisseur d'oxyde mesurée sur ces images est de 1,35 μm en moyenne. La répartition de l'oxyde n'est pas uniforme en surface. Des coupes polies d'échantillons ex-CVI/CVD n'ont pas permis de déterminer précisément l'épaisseur (estimée à quelques centaines de nm) d'oxyde formée sur le SiC-CVD. D'après toutes ces analyses, il est constaté que l'échantillon ex-impression 3D est plus sensible à l'oxydation. En ajoutant un dépôt de SiC dense et épais, l'oxydation se fait principalement en périphérie du matériau. La partie

poreuse interne (poudre de SiC + PDC) du matériau est protégée, démontrant ainsi l'efficacité du dépôt CVD vis-à-vis de la résistance à l'oxydation.

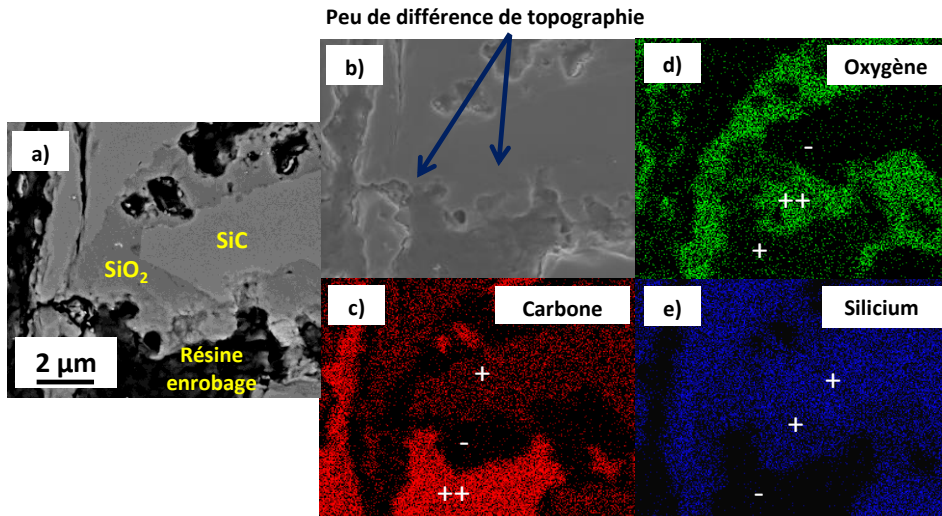


Figure 4.25 - (a) et (b) images MEB d'un échantillon ex-impression 3D en coupe polie acquises respectivement par BSE et SE, (c), (d), et (e) cartographies EDX d'un échantillon ex-impression 3D en coupe polie respectivement pour les éléments carbone, oxygène et silicium. Les symboles « ++ », « + » et « - » représentent respectivement les endroits où l'on trouve beaucoup, moyennement et peu des éléments en question.

Pour vérifier la cinétique parabolique de l'oxydation de SiC-CVD, une baguette ex-CVD est maintenue à 1200 °C pendant 50 h. Les courbes représentant la variation de masse relative et le carré de cette variation en fonction du temps sont montrées en figure 4.26. On note une allure parabolique de l'oxydation pour des temps élevés. Ceci suggère que les grains de SiC, la PDC et le SiC-CVD se détériorent suivant le même phénomène d'oxydation passive. Un essai de flexion 4-point a été réalisé sur la baguette afin de mettre en avant les propriétés mécaniques du matériau après oxydation.

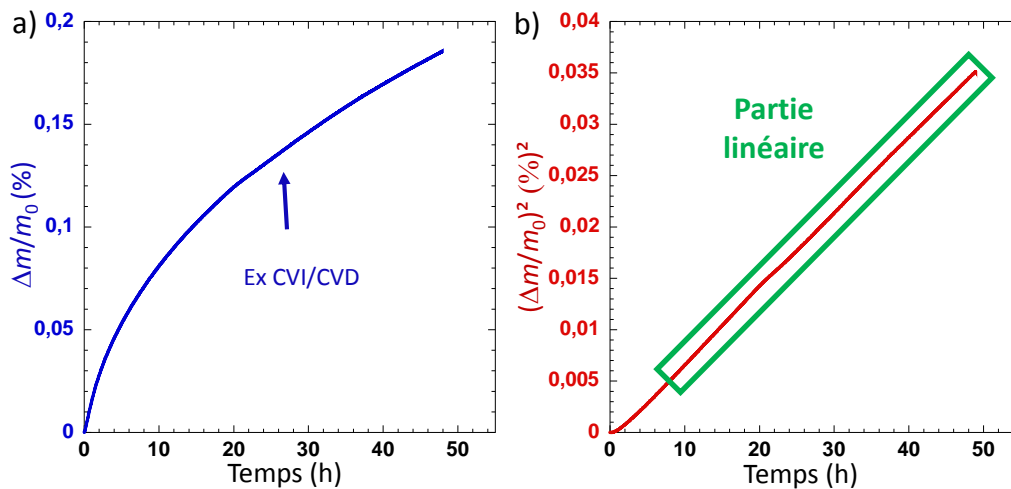


Figure 4.26 - (a) variation de masse en fonction du temps pour une baguette ex-CVD, (b) carré de la variation de masse pour le plateau de température (1200 °C / 50 h) en fonction du temps.

4.4. Propriétés mécaniques

4.4.1. Structures non traitées thermiquement

Les figures 4.27.a,b représentent l'endommagement des échantillons après les essais mécaniques d'arrachement ligamentaire des structures cubiques ex-impression 3D et ex-CVI/CVD.

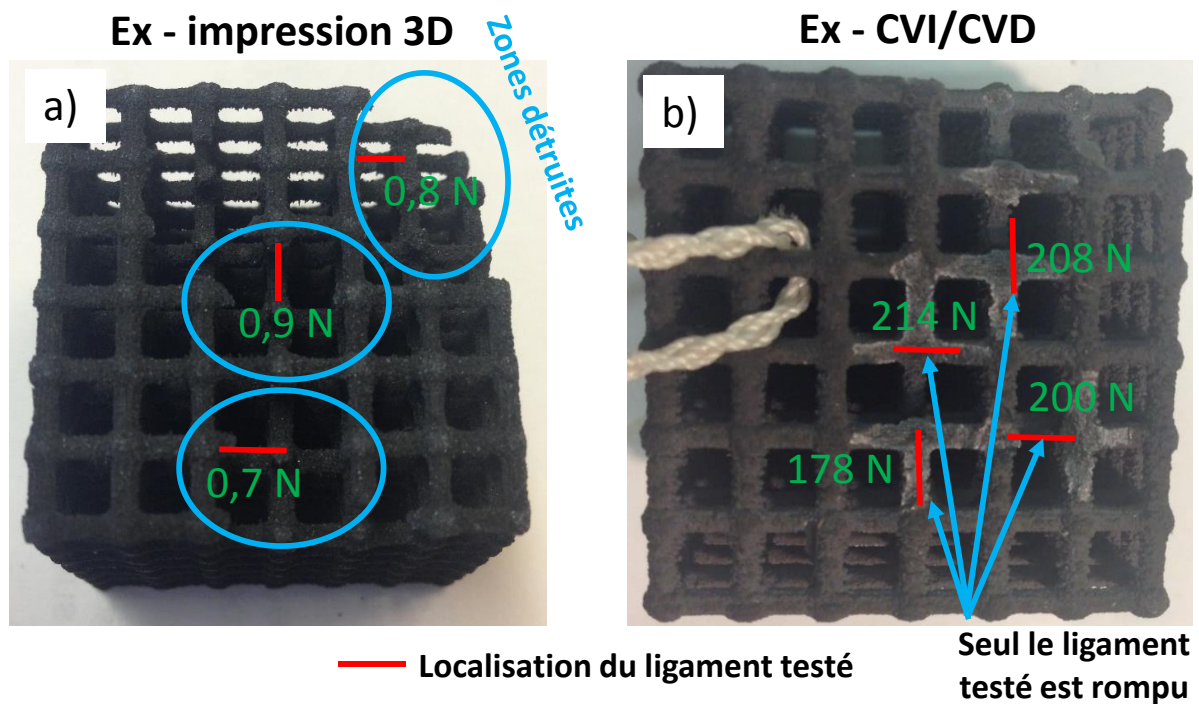


Figure 4.27 - Zones détruites par le test d'arrachement ligamentaire et valeurs de forces maximales mesurées pour une structure cubiques (a) ex-impression 3D, (b) ex-CVI/CVD.

On remarque que pour l'échantillon ex-impression 3D, la rupture d'un ligament entraîne la destruction d'une zone plus ou moins étendue aux alentours de celui-ci. La force enregistrée pour les différents tests est très faible ($F_f = 0,8 (\pm 0,1) \text{ N}$). Ce constat n'a pas lieu pour la structure renforcée par CVI/CVD où seul le ligament testé est arraché de la structure. On observe cependant un endommagement qui se propage au delà des nœuds des ligaments voisins. Dans ce cas, la force moyenne nécessaire pour rompre les ligaments est 250 fois plus élevée ($F_f = 200 (\pm 20) \text{ N}$), ce qui met clairement en évidence le renforcement mécanique du matériau par le dépôt de SiC-CVD. Le comblement de la porosité par l'étape de CVI ainsi que le dépôt d'une couche d'environ $100 \mu\text{m}$ de SiC sur l'ensemble des ligaments permettent d'améliorer remarquablement les propriétés mécaniques de la structure. En faisant

l’hypothèse que chaque ligament testé se comporte comme un cylindre sollicité par un dispositif de flexion 3-point idéal, il est possible d’estimer la contrainte maximale σ_f associée (Eq. 4.5.). l_0 est la distance entre les deux nœuds supportant le ligament et d_0 le diamètre du ligament [CHOLLON05]. Les valeurs obtenues sont dans le [tableau 4.10](#).

$$\sigma_f = \frac{8 \cdot l_0}{\pi \cdot d_0^3} \cdot F_f \quad (4.5)$$

Ces valeurs sont évidemment très grossières car l’hypothèse de la flexion avec les extrémités lâches n’est pas vérifiée (les ligaments étaient reliés à deux nœuds voisins). Le protocole de mesure du module de Young par essai vibrationnel a été validé sur une baguette cylindrique d’alumine, de module élastique connu. Le signal des baguettes de SiC renforcées par CVD présente deux fréquences propres (Figure 4.28). Cette particularité est due à la section elliptique des échantillons. Afin de prendre en compte cette différence de géométrie, la méthode des éléments finis (Finite Element Method – FEM) a été utilisée pour calculer les modules de Young E_{vib} de trois baguettes (Tableau 4.9). La moyenne des résultats est donnée dans le [tableau 4.10](#).

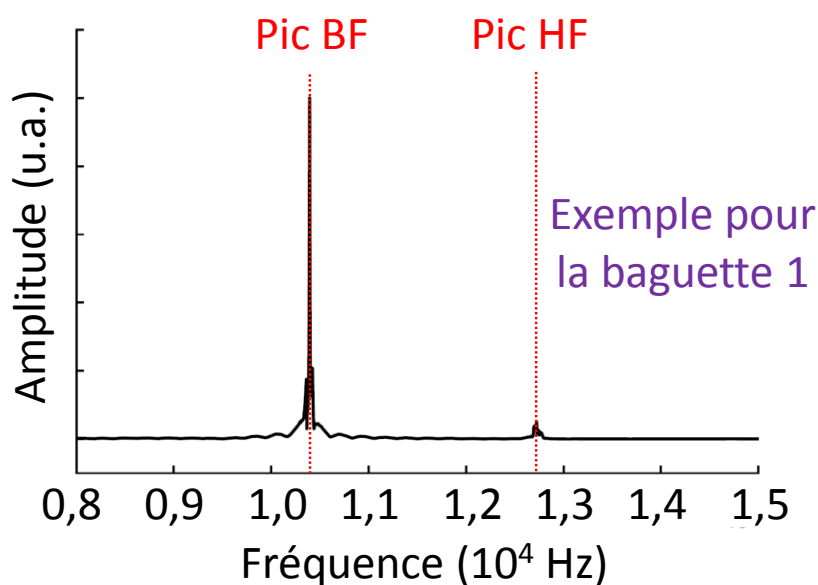


Figure 4.28 - Transformée de Fourier du signal enregistré pour une baguette de SiC ; mise en évidence des deux fréquences de vibration (BF : basse fréquence, HF : haute fréquence).

Comme pour le dispositif d’analyse vibrationnelle, l’appareillage de flexion 4-point a été validé en testant des baguettes d’alumine de contrainte à la rupture et module de Young

connus. Des baguettes en SiC ont ensuite été testées afin notamment de déterminer leurs contraintes à la rupture.

Tableau 4.9 - Valeurs de fréquences propres et de module de Young obtenues par analyses vibrationnelles pour trois baguettes renforcées par CVD.

Echantillons	Baguette 1	Baguette 2	Baguette 3
Fréquence haute (Hz)	12724	11510	11639
Fréquence basse (Hz)	10394	9928	10312
E_{vib} (GPa)	212	188	203

Pour les baguettes ex-impression 3D et ex-CVD, les valeurs de force sont tracées en fonction du déplacement corrigé (Figure 4.29). Tout comme l'alumine, ces courbes témoignent d'une rupture fragile typique d'un matériau céramique. En utilisant les formules données dans le chapitre 2, les valeurs moyennes de module de Young E_{ben} et de contrainte à la rupture σ_{ben} de 3 baguettes non renforcées et 4 baguettes renforcées ont été déterminées (Tableau 4.10). Le nombre de baguettes étant très limité, il n'a pas été possible d'appliquer la statistique de Weibull à la rupture de ces échantillons. Le déplacement entre les supports intérieurs et extérieurs Δ est mesuré par deux méthodes : l'extensomètre et la corrélation d'images (σ_{ben} ne dépend pas de Δ). Ces deux méthodes donnent des résultats similaires de E_{ben} . Pour les échantillons ex-impression 3D, le comportement est également fragile (Figure 4.29). Par rapport aux échantillons ex-CVD, le déplacement à la rupture est deux fois plus élevé mais la force nécessaire pour rompre la baguette est environ dix fois plus faible. L'augmentation à la fois de E_{ben} et de σ_{ben} après traitement par voie gazeuse confirme le renforcement apporté par le revêtement CVD de SiC. E_{vib} et E_{ben} sont du même ordre de grandeur. Cependant, tous les échantillons ne sont pas rectilignes ni isotropes. Chaque baguette a des propriétés distinctes (masse, densité, dimension ...) qui peuvent expliquer la différence entre les valeurs obtenues. A l'inverse des essais de flexion 4-points, l'intérêt principal de la méthode vibrationnelle est qu'elle est non destructive. Après renforcement par CVD, σ_f et σ_{ben} sont très supérieurs. L'augmentation est plus importante pour σ_f , ce qui pourrait s'expliquer par le meilleur renforcement des structures treillis cubiques que les baguettes. Le diamètre des ligaments des structures treillis est en effet de 1,3 mm alors qu'il est supérieur à 2,6 mm pour les baguettes. De plus, ces dernières n'ont pas été soumises à la CVI et le revêtement SiC-CVD n'est localisé qu'à leur surface externe. La poudre de SiC et la PDC étant en plus grande proportion et ayant des propriétés mécaniques médiocres, les

valeurs de σ_f et σ_{ben} sont par conséquent différentes. Le module de Young des baguettes est néanmoins environ deux fois inférieur à celui des céramiques à base SiC conventionnelles décrites dans la littérature. Un revêtement de SiC-CVD présente en effet un module d'élasticité d'environ 430 GPa [WATKINS93], tandis que celui du SiC fritté est d'environ 400 GPa [FANTOZZI13].

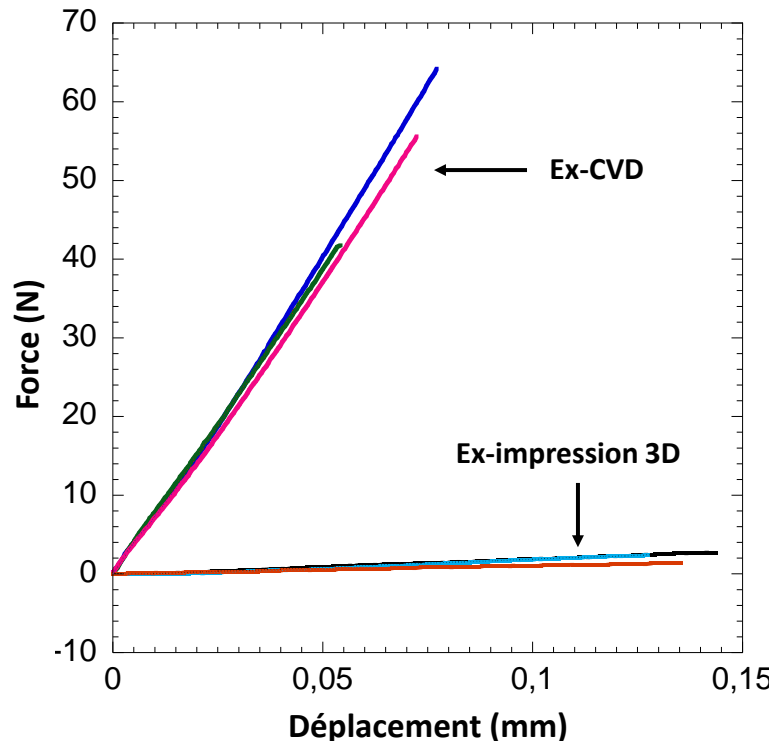


Figure 4.29 - Force en fonction du déplacement pour des baguettes ex-impression 3D et ex-CVD.

Tableau 4.10 - Propriétés mécaniques des structures cubiques et des baguettes.

	Structures cubiques	Baguettes de SiC			
		σ_f (MPa)	E_{vib} (GPa)	E_{ben} – corrélations d'images (GPa)	E_{ben} – extensomètre (GPa)
Ex impression	$4,63 \pm 0,58$	//	$4,9 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,6$	$6,3 \pm 0,8$
Ex voie gazeuse	1160 ± 90	201 ± 12	140 ± 11	147 ± 12	101 ± 15

4.4.2. Baguettes traitées thermiquement

Différentes baguettes ex-CVD ont été traitées thermiquement avant d'effectuer des essais de flexion 4-points :

- (i) 50 h à 1200 °C sous air reconstitué (ATG).
- (ii) 70 cycles thermiques (température de 900 °C maintenue 1 min puis refroidissement à température ambiante, maintenue 2 min) sous air avec le dispositif de gradients thermiques.
- (iii) 70 min à 900 °C sous air avec le dispositif de gradients thermiques.

Dans chaque cas, la contrainte à rupture σ_{ben} est calculée après le test (Tableau 4.11). L'échantillon ayant subi des cycles thermiques présente une résistance à la rupture inférieure de 30 % à celle de l'échantillon soumis à une température constante. Cependant, cette valeur de 91 MPa est dans la même gamme que celles obtenues pour les baguettes ex-CVD non traitées thermiquement. Ainsi, même s'ils ne sont pas assez nombreux, ces tests montrent que le cyclage thermique subi par le matériau n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques. Ce matériau semble être pertinent pour une application en tant que récepteur volumique. Des tests plus longs devraient être réalisés pour mieux simuler les conditions réelles.

Tableau 4.11 - Valeurs de contrainte à la rupture pour des baguettes ex-CVD traitées thermiquement.

	(i) ATG (1200 °C – 50 h)	(ii) 70 cycles thermiques (900 °C)	(iii) 70 min à 900 °C (pas de cycle thermique)
σ_{ben} (MPa)	98	91	136

4.5. Propriétés optiques : mesures d'émissivité à température ambiante

Lorsqu'un rayonnement lumineux à une longueur d'onde donnée rencontre un matériau, il peut être soit réfléchi (réflectivité r), soit transmis (transmittivité w , si le milieu est transparent), soit absorbé (absorptivité ξ_t) par celui-ci. La somme de ces trois coefficients est égale à 1. L'émissivité d'une surface correspond pour une longueur d'onde donnée à la fraction de l'énergie qui peut être réémise par rayonnement par rapport à celle qui serait réémise par un corps noir idéal (l'énergie émise par le corps noir en fonction de la température et de la longueur d'onde se calculant par la loi de Planck). La loi de Kirchoff dit qu'à une longueur d'onde et à une température donnée, l'absorptivité et l'émissivité d'une surface sont identiques. La réflectivité r et la transmittivité w (à 300 K) ont été mesurées sur des échantillons bruts et renforcés uniquement par CVD (Tableau 4.5). A partir de ces mesures, l'émissivité ϵ_λ a été calculée (Figure 4.30). De ces résultats, l'absorptivité solaire

totale ξ_t dans la plage : 0,28 - 4 μm et l'émissivité totale ε_t à 300 K ont été déduites (Figure 4.31). L'absorptivité totale correspond au rapport entre le flux solaire absorbé (par le matériau) et le flux solaire total reçu. Il traduit la capacité de la surface du matériau à absorber le flux solaire. L'émissivité totale est le rapport entre le rayonnement émis par le matériau à une température donnée sur le rayonnement qui serait émis par le corps noir à la même température. Ces deux valeurs sont différentes car le spectre solaire se trouve dans la gamme 0,2-2,5 μm alors que la puissance réémise par un corps noir à 300 K se trouve principalement dans la gamme IR (plus la température du matériau est élevée, plus ces courbes sont amenées à se chevaucher).

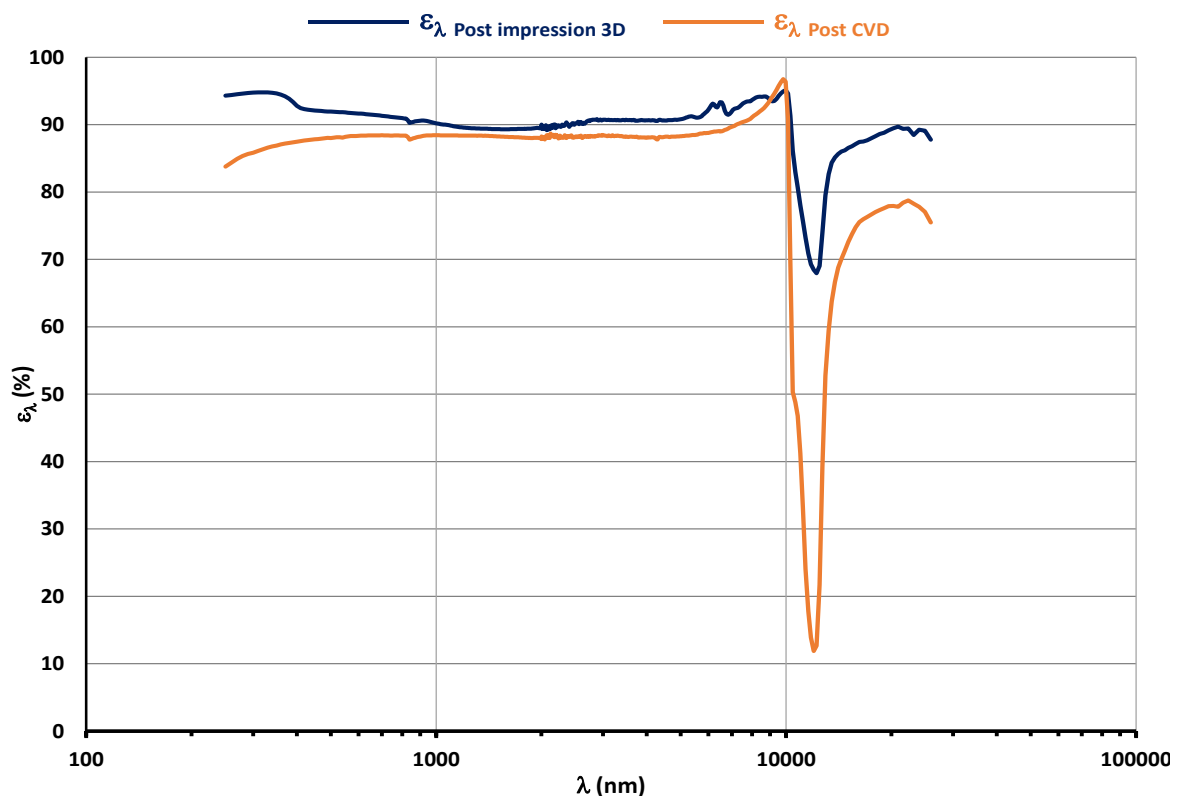


Figure 4.30 - Emissivité en fonction de la longueur d'onde (à 300 K) pour les échantillons ex-impression 3D et ex-CVD.

Un bon récepteur solaire doit pouvoir absorber un maximum du flux solaire incident, tout en perdant un minimum de chaleur par rayonnement (les transferts radiatifs étant prépondérants à haute température). L'absorptivité ξ_t et le rapport ξ_t/ε_t doivent donc être les plus élevés possibles. Les mesures effectuées à 300 K sont purement indicatives car la température est typiquement de 1000 K en conditions de travail. A 300 K, le matériau ex-impression 3D présente une absorptivité solaire (0,90) et une émissivité totale (0,87) supérieure aux valeurs obtenues pour le matériau après CVD (respectivement ξ_t de 0,88 et ε_t

de 0,72). Ceci peut s'expliquer par une porosité de surface supérieure augmentant l'absorptivité et l'émissivité par réflexions multiples. Néanmoins, le rapport ξ_t/ε_t est amélioré avec le renforcement CVD, passant de 1,04 à 1,22.

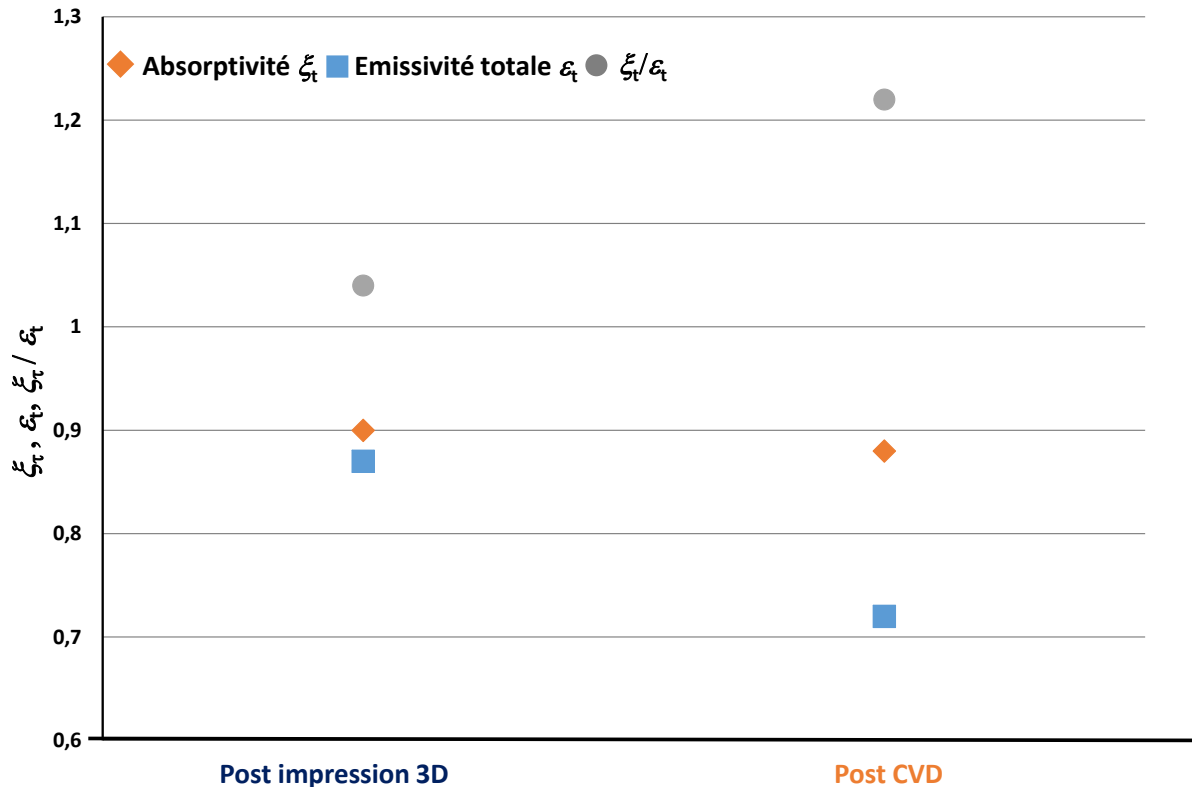


Figure 4.31 - Valeurs de l'absorptivité solaire ξ_t , de l'émissivité totale ε_t et du rapport ξ_t/ε_t pour des échantillons ex-impression 3D et ex-CVD.

5. Conclusion sur l'utilisation de préformes 3D céramiques

Des céramiques majoritairement constituées de SiC ont été synthétisées pour une utilisation en tant que récepteur volumique dans une centrale solaire thermodynamique. L'impression 3D par projection de liant a permis de réaliser des pièces avec une géométrie contrôlée. Un aspect innovant du procédé est l'utilisation d'un agent porogène pour créer une forte microporosité interne, favorisant le renforcement par CVI. L'importante macroporosité (de l'ordre du cm) requise pour l'application, a été choisie lors de la conception de la structure par CAO. On obtient donc une structure à plusieurs échelles de porosité microscopique et macroscopique. Le procédé d'impression 3D permet, après post-traitements (imprégnation par une résine précéramique, traitements thermiques et chimiques pour éliminer l'agent

porogène), d'obtenir une structure poreuse dont les principaux composants sont les particules de SiC α et la PDC. Selon la méthode de caractérisation considérée, l'échantillon a été fabriqué avec une géométrie spécifique. Deux structures différentes ont été élaborées : les structures cubiques (3D) et les baguettes (1D). Après impression et pyrolyse de la résine, les propriétés mécaniques de l'objet brut sont médiocres. L'originalité de ce travail a donc été de renforcer mécaniquement les structures par des procédés par voie gazeuse type CVI/CVD, en utilisant le système MTS/H₂ comme précurseur de SiC. Les structures cubiques ont été traitées successivement par une étape de CVI (pénétration de SiC au sein de la microporosité au cœur des ligaments pour le renforcement interne de la structure) et de CVD (renforcement externe des ligaments par une couche dense et épaisse de SiC). Les baguettes ont été uniquement traitées par CVD (par gain de temps). Au final, on obtient un matériau céramique uniquement composé de SiC, décliné sous trois différentes phases : SiC α / PDC / SiC-CVI/CVD. Après CVI/CVD, respectivement 4 h et 6 h, la microporosité diminue de 57 à 13 % pour les structures cubiques. Celle-ci peut bien entendu être contrôlée en ajustant la durée des traitements de CVI/CVD. La surface spécifique est diminuée au moins d'un facteur 4, ce qui confirme le bouchage de la microporosité par traitement par voie gazeuse. Les baguettes ont un diamètre supérieur à celui des ligaments constituant les structures cubiques et n'ont pas subi l'étape spécifique de CVI. Le comblement de la microporosité interne n'est donc pas aussi satisfaisant que pour les structures cubiques. Le dépôt de SiC-CVD est épais et restreint à une zone de 500 μ m autour de la surface des baguettes. Le cœur des baguettes est donc dépourvu de dépôt, ce qui explique que la microporosité résiduelle (23 %) soit plus élevée que celles des structures cubiques. Un grand nombre de caractérisations a été mené afin de comparer les propriétés de la structure avant et après renforcement par voie gazeuse. Le dépôt de SiC déposé par CVD n'a pas une grande influence sur les propriétés thermomécaniques de la structure. Par contre, il joue un rôle majeur sur les propriétés thermiques du matériau. En effet, la diffusivité thermique du SiC-CVD de grande pureté est deux ordres de grandeur plus importante que celle de la PDC, contenant du carbone libre. Selon sa proportion et sa localisation dans la microstructure de la céramique, la PDC peut donc limiter les transferts thermiques au sein du matériau. Les baguettes renforcées ont montré une très bonne résistance à des cycles de chocs thermiques sous air, sans apparition de fissure ni rupture. Le matériau brut est sensible à l'oxydation sous air. Les phases SiC α et PDC s'oxydent rapidement à 1000 °C à cause de la

surface spécifique élevée du matériau et de la forte microporosité. L'oxydation se fait néanmoins selon un mécanisme passif. Pour les structures renforcées par CVI/CVD, l'oxydation n'est que partielle et concentrée essentiellement à la surface externe des ligaments. La couche de silice formée autour des ligaments protège la partie poreuse (SiC_α + PDC) de l'oxydation. Après 10 h à 1200 °C, il n'y a aucune trace d'oxydation au cœur du matériau et le dépôt de SiC-CVD n'est pas fissuré. Le dépôt de SiC a permis d'améliorer très efficacement les propriétés mécaniques des structures cubiques et des baguettes. Des tests d'arrachement ligamentaire sur des structures cubiques ont montré que la force nécessaire à la rupture des ligaments après CVI/CVD est 250 fois plus importante que celle mesurée pour une structure brute. Deux différentes méthodes ont permis de déterminer le module de Young des baguettes : la flexion 4 points et l'analyse vibrationnelle (méthode non destructive). Les résultats obtenus sont cohérents et montrent une forte augmentation du module de Young des baguettes après renforcement. Après renforcement par voie gazeuse, la résistance mécanique intrinsèque des ligaments des structures cubiques semble être plus importante que celle des baguettes, probablement du fait que ces dernières demeurent beaucoup plus poreuses. Enfin, un traitement d'oxydation sous air des baguettes renforcées ne modifie pas leurs propriétés mécaniques à température ambiante. La plupart des propriétés pertinentes pour une application en tant que récepteur solaire volumique ont été examinées. Cependant il est encore délicat de prédire le comportement du matériau en utilisation réelle, c.-à-d. pour des durées beaucoup plus prolongées. La microporosité résiduelle des ligaments de la structure pourrait nuire aux transferts thermiques et donc diminuer l'efficacité de l'absorbeur. La simulation numérique pourrait être utile pour montrer s'il est profitable ou non de boucher la totalité des pores pour les propriétés thermiques, et mécaniques.

Références bibliographiques

[BERBON01] M.Z. Berbon, D.R. Dietrich, D.B. Marshall, Transverse Thermal Conductivity of Thin C/SiC Composites fabricated by Slurry infiltration and Pyrolysis, Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84, 2229-2234.

[BOITEAU-AUVRAY97] S. Boiteau-Auvray, Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC ?, Thèse de l'université de Bordeaux 1, n° 1832, 1997. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00133104>

[BOUGHEY88] J. Boughey, An investigation into the thermodynamic stability of a silicon carbide – tungsten composite, Branch report n° 32539, 1988.

[CHOLLON05] G. Chollon, R. Naslain, C. Prentice, R. Shatwell, P. May, High temperature properties of SiC and diamond CVD-monofilaments, Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25, 1929-1942. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.013>

[DRIEUX13] P. Drieux, Elaboration de tubes épais de SiC par CVD pour applications thermo structurales, thèse de l'université de Bordeaux, 2013. <http://www.theses.fr/2013BOR15203>

[FANTOZZI13] G. Fantozzi, J.C. Nièpce, G. Bonnefont, Les céramiques industrielles : propriétés, mise en forme et applications, 2013, 61-65.

[JORGENSEN59] P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth, I.B. Cutler, Oxidation of Silicon Carbide, Journal of the American Ceramic Society, 1959, 42, 613–616. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb13582.x>

[KAUR14] S. Kaur, R. Riedel, E. Ionescu, Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane, Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34, 3571-3578.

[ROLDAN14] M.I. Roldán, O. Smirnova, T. Fend, J.L. Casas, E. Zarza, Thermal analysis and design of a volumetric solar absorber depending on the porosity, Renewable Energy, 2014, 62, 116-128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.06.043>.

[ROY14] J. Roy, S. Chandra, S. Das, S. Maitra, Oxidation behavior of silicon carbide - A review, *Reviews on Advanced Materials Science*, 2014, 38, 1, 29-39.

[SLACK75] A.G. Slack, S.F. Bartram, Thermal expansion of some diamondlike crystals, *Journal of Applied Physics*, 1975, 46, 89-98.

[SREEJA10] R. Sreeja, B. Swaminathan, A. painuly, T.V. Sebastian, S. Packirisamy, Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites, *Materials Science and Engineering*, 2010, 168, 204-207.

[WATKINS93] T.R. Watkins, D.J. Green, E.R. Ryba, Determination of Young's modulus in chemically vapor-deposited SiC coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76, 1965-1968. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb08318.x>

Chapitre 5

Céramisation de structures gyroïdes imprimées par dépôt de fil fondu

Sommaire

1. Intérêts d'utiliser des structures gyroïdes imprimées en plastique	230
2. Description générale du procédé.....	233
2.1. Impression 3D par dépôt de fil fondu (FDM) et post-traitements.....	233
2.2. Imprégnation des structures par une résine thermodurcissable	237
2.3. Traitements thermiques.....	239
2.3.1. Etude préliminaire : comportement thermique des fils et des résines	239
2.3.2. Réticulation de la résine thermodurcissable	242
2.3.3. Pyrolyse de la résine thermodurcissable	243
2.4. Renforcement par CVI/CVD de SiC.....	246
3. Etude des systèmes « Polymère support / résine d'imprégnation »	249
3.1. Système PLA / RS101.....	249
3.2. Système PLA / SMP10	251
3.3. Système PORO-LAY / RS101	253
3.4. Système PORO-LAY / SMP10.....	256
3.5. Choix du système le plus prometteur pour l'application.....	257
4. Mise en forme et caractérisations d'échantillons modèles.....	260
4.1. Intérêt de l'étude	260
4.2. Etude des différents systèmes « polymère support / résine d'imprégnation »	261
4.3. Résistance à l'oxydation des échantillons modèles.....	263
5. Conclusion sur la céramisation de structures 3D plastiques	267
Références bibliographiques.....	270

1. Intérêts d'utiliser des structures gyroïdes imprimées en plastique

La réplique de mousses polymères par une résine thermodurcissable suivie de la pyrolyse est une technique pratiquée depuis de nombreuses années, notamment par les sociétés Ultramet, ERG et le CEA. Elle permet par exemple la synthèse de mousses céramiques après CVI [SCHEFFLER05] [DELETTREZ08]. L'inconvénient est que la structure polymère est figée par le procédé de moussage qui rend difficile le contrôle de l'homogénéité de la structure poreuse et de la taille de pores. L'impression 3D de polymères permet de contourner cet obstacle soit par la méthode fil chaud (FDM - Fused Deposition Modeling) pour les architectures poreuses macroscopiques (autour du cm et plus) soit par la photolithographie, dont la résolution autorise des pores plus petits ($<100 \mu\text{m}$). L'impression 3D de fil en matière plastique, pour élaborer des pièces aux géométries complexes, est un procédé en plein développement. Ce procédé est simple et peu coûteux et permet d'élaborer toutes les géométries même les plus complexes, par fusion couche par couche d'un fil extrudé au travers une buse chauffante. La taille des pièces obtenues varie de quelques millimètres à plusieurs dizaines de centimètres pour une résolution de $\sim 1 \text{ mm}$. Outre les matériaux conventionnels tels que le PLA ou l'ABS, l'utilisation d'un mélange de polymère soluble et d'élastomère insoluble (qui conduit à une porosité ouverte de taille inférieure à celle du fil) et du procédé FDM (qui peut mener à une porosité ouverte à l'échelle du fil) pourrait permettre une distribution plus homogène d'une résine thermodurcissable autour de l'élastomère insoluble. Ce moyen permettrait de maintenir une meilleure tenue de l'objet lors de la pyrolyse et de créer un réseau poreux multi-échelle favorable à la CVI. Cependant, transformer cette structure imprimée (en matière plastique) en une structure céramique dense ayant une bonne tenue mécanique est un challenge que nous nous proposons de relever grâce au procédé mis au point au cours de la thèse. Les structures gyroïdes sont des solides à surfaces minimales triplement périodiques. Elles appartiennent au groupe d'espace cubique Ia-3d et forment des structures poreuses dont la topologie paramétrable peut s'apparenter à une mousse à cellules ouvertes [KHADERI14]. Pour certaines applications électriques, on utilise des couches minces dont le matériau constitutif adopte une telle structure. Par exemple, ces couches sont utilisées pour confectionner des écrans (employant l'électrochromisme) ou encore des électrodes pour piles à combustible. Une approximation

de l'équation définissant la géométrie de ces structures à surface minimale peut être décrite par les Eq. 5.1,2 [WOHLGEMUTH01].

$$F(x,y,z) = \rho \quad (5.1)$$

$$F(x, y, z) = \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right) + \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right)\cos\left(\frac{2\pi z}{a}\right) + \sin\left(\frac{2\pi z}{a}\right)\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \quad (5.2)$$

ρ est une constante dont la valeur est située dans l'intervalle $-1,5 < \rho < 1,5$ et a est la périodicité de la structure. Les propriétés de la structure 3D (porosité, surface spécifique) sont fonction de la valeur de ρ . Plus la valeur absolue de ρ tend vers 1,5, plus la macroporosité augmente. Elle est minimale pour $\rho = 0$. Dans ce cas-là, la proportion de vide et de solide est identique et les volumes vides et solides ont la même géométrie. Pour chaque nœud de la structure, la connectivité est de trois. Grâce à leur géométrie, ces structures pourraient être utilisées en tant qu'absorbeur solaire pour centrale solaire thermodynamique. L'importante surface d'échange paramétrable pourrait servir à optimiser les échanges d'énergie entre le rayonnement, le solide et le fluide caloporteur. L'orientation de la structure par rapport au rayonnement et à l'écoulement du fluide, permet par ailleurs de faire varier les transferts thermiques. Leur courbure apporterait une souplesse à la structure 3D (par rapport à la structure cubique décrite dans le chapitre 4) ainsi qu'une bonne résistance aux chocs et gradients thermiques. Le premier aspect original de ce travail est d'utiliser l'impression 3D pour générer une structure complexe macroporeuse, soit en PLA soit en fil microporeux (PORO-LAY). L'avantage de ce dernier est de générer une microporosité au sein même des parois de la structure après dissolution. Le but est ainsi de recouvrir voire imprégner la structure obtenue par une résine thermodurcissable (phénolique ou pré-céramique selon les cas). Le traitement thermique (réticulation + pyrolyse) de l'ensemble permet d'une part de rendre la résine infusible et d'autre part d'obtenir un échantillon en carbone ou céramique (selon la résine d'imprégnation utilisée) de même géométrie que la structure initiale en plastique. La pyrolyse entraîne la fissuration du carbone ou de la PDC. Là encore, une dernière étape de consolidation par CVI/CVD permettra d'améliorer les propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation. Les différentes étapes du procédé sont résumées en figure 5.1. L'optimisation de ce procédé (choix du polymère support, choix de la résine d'imprégnation, conditions CVI/CVD...) sera

par la suite présentée et des échantillons modèles permettront d’analyser le comportement des structures sous atmosphère oxydante.

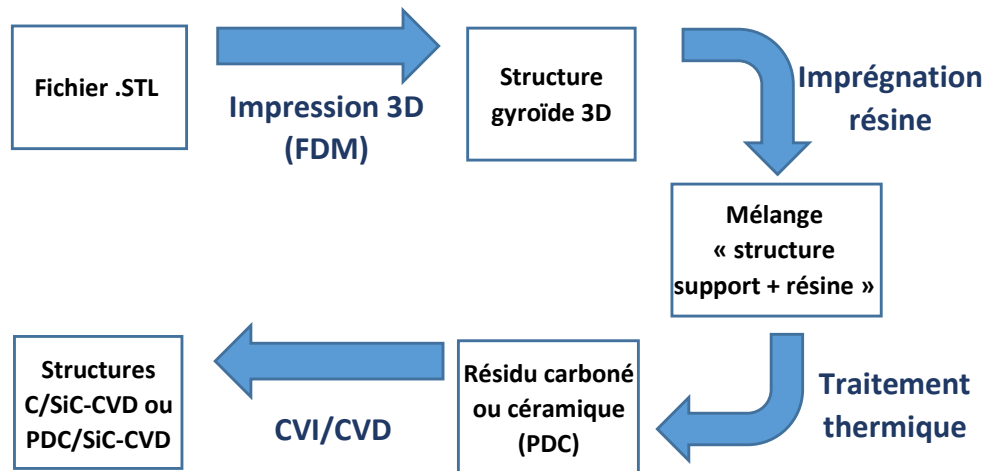


Figure 5.1 - Schéma général du procédé de synthèse.

2. Description générale du procédé

2.1. Impression 3D par dépôt de fil fondu (FDM) et post-traitements

Les structures gyroïdes sont imprimées par dépôt de fil fondu. Après obtention d’un fichier .STL (Figure 5.2.a,b) à l’aide d’un logiciel de CAO (FreeCAD), il est possible de générer un fichier G-code (obtenu après tranchage de l’objet par le logiciel Repetier) compatible avec une imprimante 3D (Figure 5.2.c). Ce logiciel permet d’optimiser l’ensemble des paramètres d’impression nécessaires à la conception de l’objet. Un exemple de la première couche d’impression d’une structure gyroïde est montré en figure 5.2.d. Le principe détaillé de la technique d’impression 3D par dépôt de fil fondu est décrit dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

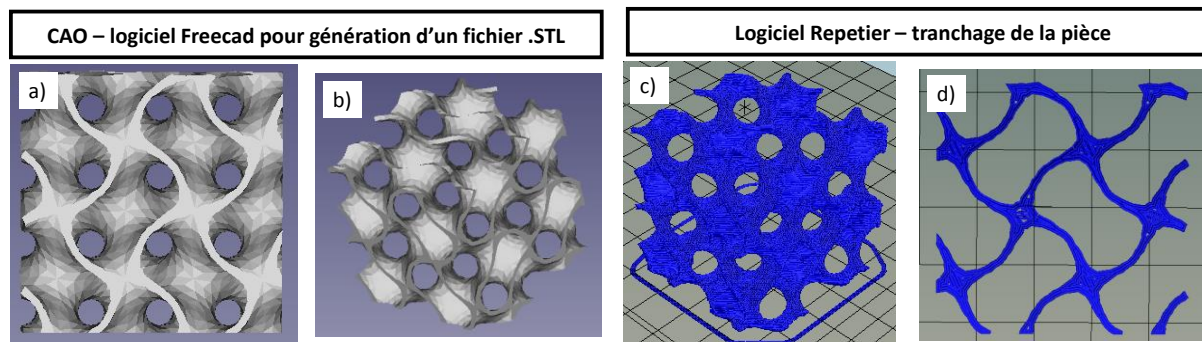


Figure 5.2 - (a) et (b) Conception Assistée par Ordinateur pour génération d’un fichier .stl, (c) tranchage de l’objet avec le logiciel Repetier, (d) exemple de la première couche d’impression de la pièce.

Pour la thèse, deux matières plastiques sont utilisées pour mettre en forme les structures de base :

- L'acide polylactique (PLA) commercial. Ce fil est produit par la société Ultimaker. Il est blanc, vert ou jaune et son diamètre est de 1,75 mm.
- Un fil microporeux commercial : PORO-LAY LAY-FOMM 40 Porous Filament. Le diamètre du fil est de 1,75 mm. Le fil est composé de deux matériaux : une partie constituée d'un élastomère (on ne peut trouver aucune donnée supplémentaire sur ce polymère), l'autre partie étant de l'alcool polyvinylique (PVA). Ce dernier a la particularité d'être soluble dans l'eau, créant ainsi une microporosité ainsi que des propriétés de flexibilité après rinçage du fil en milieu aqueux.

Au regard de l'équation caractéristique des structures gyroïdes (Eq. 5.1), des tests d'impression ont été faits pour des valeurs de $p > 1$. Dans ce cas, la porosité est trop importante et la structure imprimée ne se tient pas mécaniquement. A l'inverse, pour des valeurs de $p < 0,6$, le volume de matière est trop important, ce qui conduit à une trop faible perméabilité. De ce fait, pour l'ensemble de ces travaux, la structure gyroïde choisie est définie pour une valeur de $p = 0,8$. Compte tenu de la géométrie 3D de la structure, des échantillons cubiques de plusieurs dimensions ont été testés (15 mm, 20 mm, 25 mm et 30 mm de côté). Ceux de 25 mm de côté ont fourni les résultats les plus prometteurs après transformation par le procédé qui va être décrit par la suite.

Pour les échantillons de 15 mm et 20 mm, l'étape d'imprégnation de la résine (visqueuse) a tendance à boucher les macro-pores. Ceux de 30 mm se déforment fortement au cours de l'étape de pyrolyse de la résine. Les paramètres d'impression d'une seule structure de 25 mm de côté (mais il est cependant possible d'imprimer plusieurs échantillons simultanément) sont résumés dans le [tableau 5.1](#). Le taux de remplissage (paramètre machine) caractérise la proportion de matière solide contenue dans les parois de la structure imprimée. Dans notre cas, celui-ci doit être le plus faible possible, afin d'augmenter la porosité interne au sein des parois, celle-ci étant ensuite comblée par la résine thermodurcissable au cours de l'étape d'imprégnation. Le taux de remplissage ne doit pas non plus être trop faible, afin d'assurer une tenue mécanique suffisante de la structure lors de l'impression. Compte tenu de la très faible épaisseur des parois imprimées (de l'ordre du

mm) et de la résolution de l'imprimante (aussi de l'ordre du mm), le taux de remplissage n'aura pas d'effet significatif sur la porosité interne des parois de la structure. Ainsi, après optimisation, un taux de remplissage de 20 % est généralement choisi.

Tableau 5.1 - Caractéristiques de l'imprimante et paramètres d'impression 3D pour l'impression d'une structure gyroïde de 25 mm de côté avec $p = 0,8$.

Caractéristiques imprimante	Valeurs
Temps d'impression	45 min 46 s
Nombre de couches	83
Nombre total de lignes de calcul	155908
Filament nécessaire (mm)	6166
Paramètres d'impression	Valeurs
Hauteur de couches (mm)	0,3
Taux de remplissage (%)	20
Vitesse moyenne (mm/s)	1,1

En fonction des disponibilités du matériel, plusieurs couleurs du fil du PLA ont été utilisées (vert, jaune, blanc), les propriétés de chaque polymère étant totalement identiques. Le fil PORO-LAY est lui de couleur blanche. Lors de l'impression, la buse (0,4 mm) est chauffée respectivement à 170 °C ou 165 °C pour extruder le PLA ou le PORO-LAY. La [figure 5.3](#) montre une structure en PLA (blanc) au cours de l'impression. A la fin du procédé, la pièce est collée au plateau chauffant. Une raclette en plastique est utilisée pour détacher la pièce sans la casser.

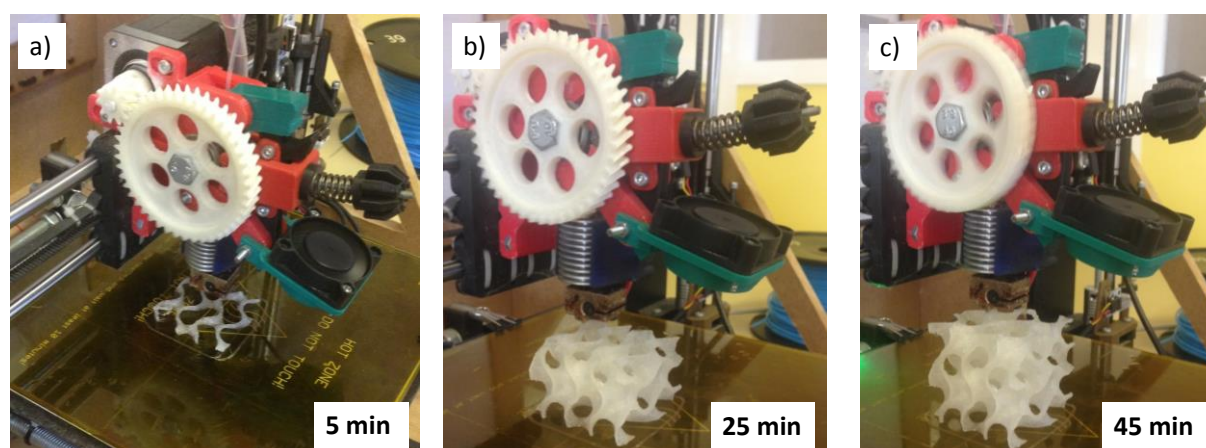


Figure 5.3 - Impression d'une structure gyroïde de 25 mm de côté ($p = 0,8$) en PLA, (a) 5 min d'impression, (b) 25 minutes d'impression, (c) 45 min d'impression.

Pour les structures PLA, aucun traitement n'est nécessaire avant les étapes de PIP ([Figure 5.4.a,b](#)). Pour les échantillons imprimés avec le fil PORO-LAY, un trempage dans l'eau pendant 4 jours (en changeant l'eau toutes les 12 h) permet de dissoudre le PVA ([Figure](#)

5.4.c-f) et ainsi obtenir une structure microporeuse (voir observation MEB en [figure 5.4.g](#)).

La structure élastomère a des propriétés de flexibilité (les déformations sont complètement réversibles) qui peuvent potentiellement être utilisées dans d'autres applications.

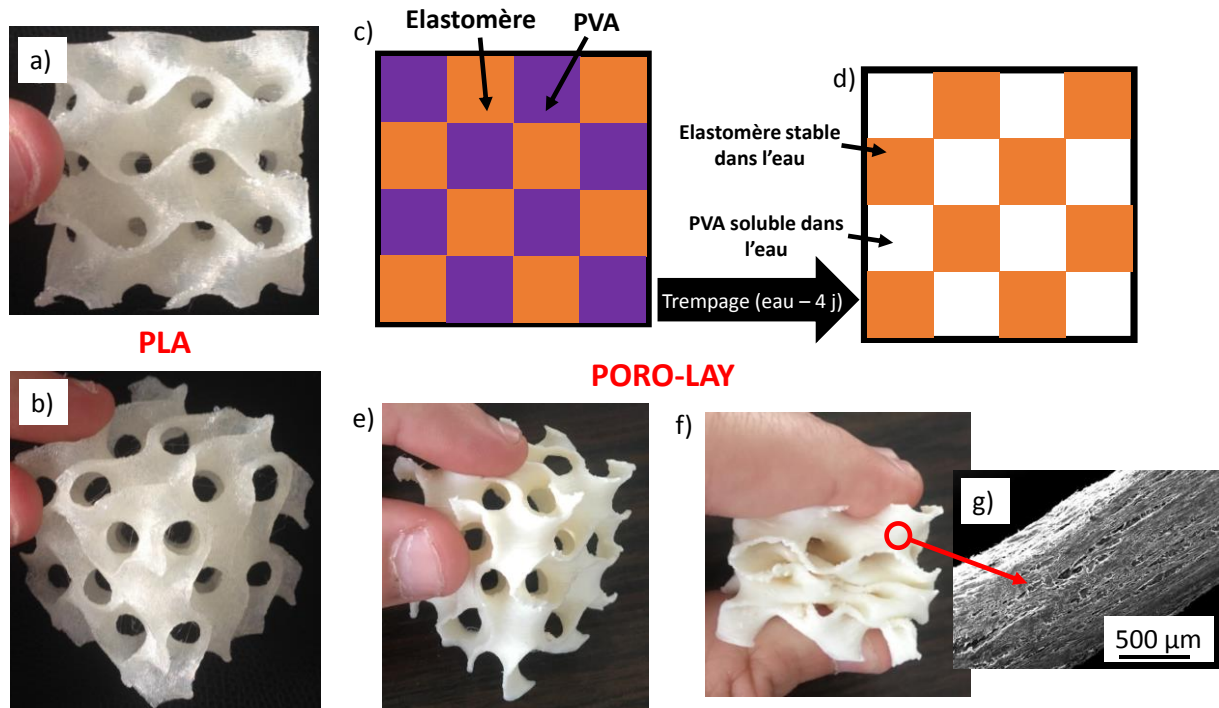


Figure 5.4 - (a) et (b) structures gyroïdes en PLA selon deux directions différentes, (c) et (d) schéma de principe du fil microporeux respectivement avant et après trempage dans l'eau, (e) et (f) structures gyroïdes en fil microporeux respectivement avant et après trempage dans l'eau, (g) observation MEB du fil microporeux après trempage dans l'eau.

2.2. Imprégnation des structures par une résine thermodurcissable

Les structures PLA ou PORO-LAY ex-impimpression 3D ont été imprégnées par deux types de résines thermodurcissables commerciales :

- Résine phénolique RS101 (ABLAPHENE RS 101 de chez Rhodia) : elle permet d’obtenir un résidu carboné après pyrolyse. Il s’agit d’une résine liquide à température ambiante et relativement visqueuse (sa viscosité est mesurée dans la suite de ces travaux). On peut utiliser cette résine pure mais elle peut aussi être diluée dans l’éthanol pour la rendre plus fluide.
- Résine précéramique (AHPCS, référence SMP10) de Starfire System : elle permet d’obtenir un résidu céramique à base de SiC amorphe ou cristallisé (selon la température de traitement thermique), après une étape de polymérisation et de pyrolyse sous atmosphère inerte. La formule chimique théorique de l’AHPCS est représentée en [figure 5.5](#). La résine SMP10 est liquide à température ambiante et sa masse volumique est d’environ 1 g/L. A partir des derniers lots de résine SMP10 fourni par Starfire System, il n’est pas rare d’obtenir un pourcentage non négligeable de carbone libre dans la céramique après pyrolyse. Dans cette étude, la résine SMP10 qui a une viscosité faible est utilisée pure.

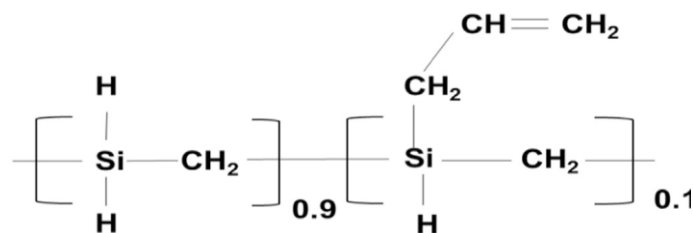


Figure 5.5 - Formule chimique de la résine SMP10.

Lors de l’imprégnation des structures, la viscosité de la résine est un paramètre important. La résine doit être la plus fluide possible pour pénétrer aisément dans la porosité ouverte. D’autre part, elle doit être la plus concentrée possible pour maximiser le rendement. Des mesures rhéologiques ([Figure 5.6](#)) ont été faites sur les deux types de résines testées à l’aide d’un rhéomètre Bohlin CV 0 100. La résine précéramique est utilisée pure alors que plusieurs dilutions de la résine phénolique (beaucoup plus visqueuse) sont expérimentées.

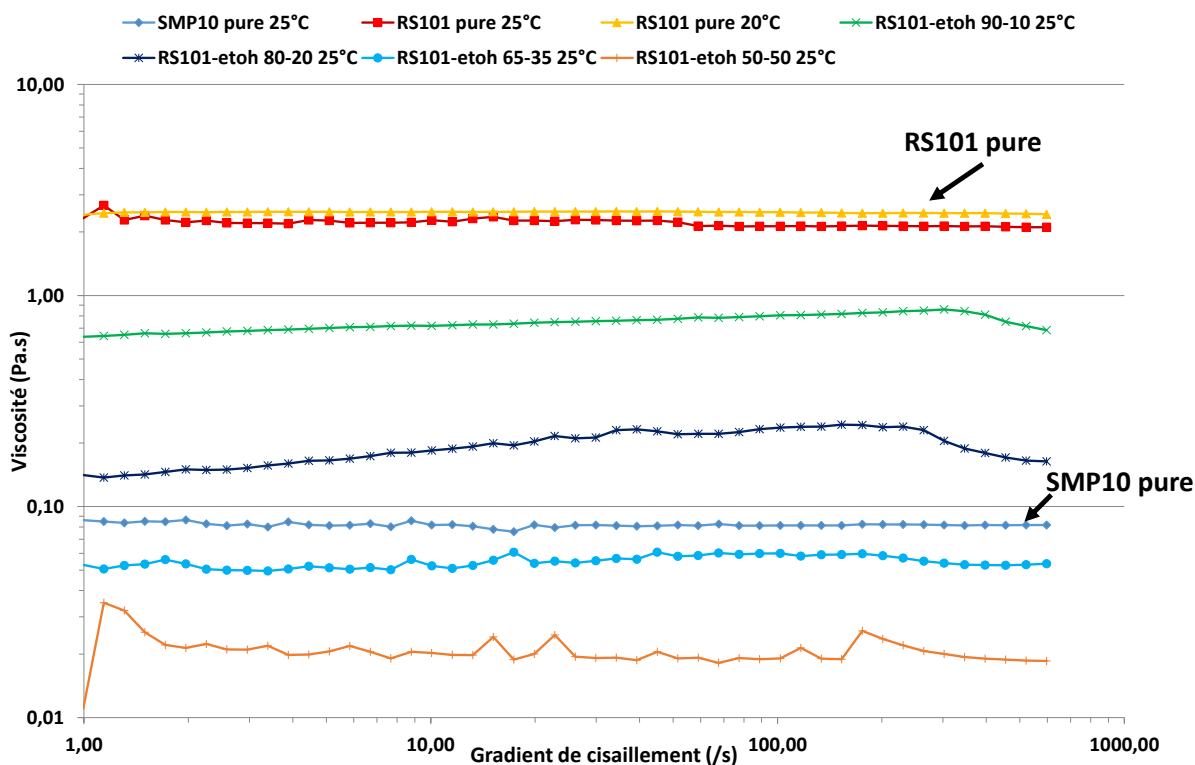


Figure 5.6 - Etude rhéologique réalisée sur les deux types de résines testées.

Le [tableau 5.2](#) résume les valeurs moyennes obtenues. On note un comportement newtonien des deux résines. En effet, la viscosité est constante quel que soit le gradient de cisaillement. La dilution de la résine RS101 a un effet notable sur la valeur de la viscosité de la solution ($\eta_{\text{EtOH}} = 1,2 \text{ mPa.s}$ à 20 °C). Il y a environ un facteur 30 entre les valeurs de viscosité des deux résines pures. Il faut une dilution 65% RS101 / 35% EtOH pour avoir une viscosité similaire à celle de SMP10 pure. C'est donc ce taux de dilution de la RS101 qui sera utilisé dans la suite de ces travaux, afin de permettre une bonne imprégnation des structures tout en assurant une tenue mécanique acceptable après pyrolyse.

Tableau 5.2 - Valeurs moyennes des viscosités obtenues pour chaque dilution testée.

T (°C)	Produit	viscosité (mPa.s)
25 °C	SMP10 pure	82
	RS101 pure	2218
	RS101- EtOH 90% - 10%	743
	RS101- EtOH 80% - 20%	193
	RS101- EtOH 65% - 35%	55
	RS101- EtOH 50% - 50%	21
20 °C	RS101 pure	2478

La méthode d'imprégnation est relativement simple de mise en œuvre. L'échantillon est maintenu par un fil d'acier, enfilé dans les macro-pores de la structure. La résine (pure dans le cas de la SMP10, diluée dans le cas de la RS101) est placée dans un bécher. La structure est trempée dans la résine à l'air libre (Figure 5.7.a) puis le surplus de résine est éliminé par simple égouttage pendant environ 1 h (Figure 5.7.b).

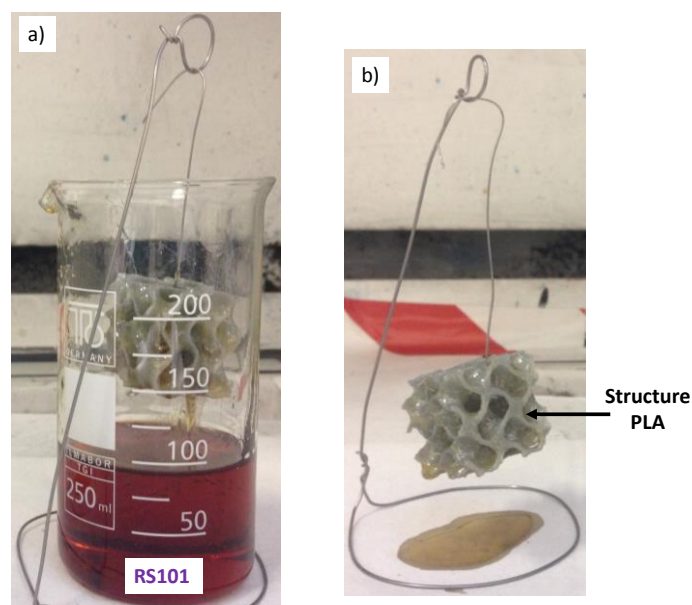


Figure 5.7 - Méthode d'imprégnation des structures, (a) trempage dans la résine, (b) égouttage des structures.

La quantité de résine imprégnée est déterminée par simple pesée des échantillons avant imprégnation et après égouttage. La répartition de la résine est relativement homogène sur toutes les parois de la structure (on peut en juger par la couleur de l'objet imprégné). Les différents traitements thermiques vont permettre de réticuler la résine, éliminer en partie le polymère support (qui, on le verra, forme aussi un résidu de carbone) et transformer la résine d'imprégnation en résidu carboné (ex-RS101) ou céramique (ex-SMP10). L'objectif est d'avoir après traitement thermique une structure dont la géométrie se rapproche le plus possible de celle de la structure support initiale (en PLA ou PORO-LAY).

2.3. Traitements thermiques

2.3.1. Etude préliminaire : comportement thermique des fils et des résines

Lors du traitement thermique, l'objectif premier est de stabiliser la résine tout en évitant la déformation de la structure gyroïde support. La température de réticulation des résines doit donc être inférieure à la température de fusion du PLA ou de décomposition de l'élastomère

du PORO-LAY. Le comportement thermique du PLA brut (Figure 5.8) a été analysé par ATG et DSC (Differential Scanning Calorimetry) alors que celui du fil microporeux PORO-LAY (avant et après trempage dans l'eau) a été établi seulement par ATG (le signal DTG est montré sur la figure 5.9.a et le signal ATG est représenté sur la figure 5.9.b) car l'élastomère ne présente pas de fusion.

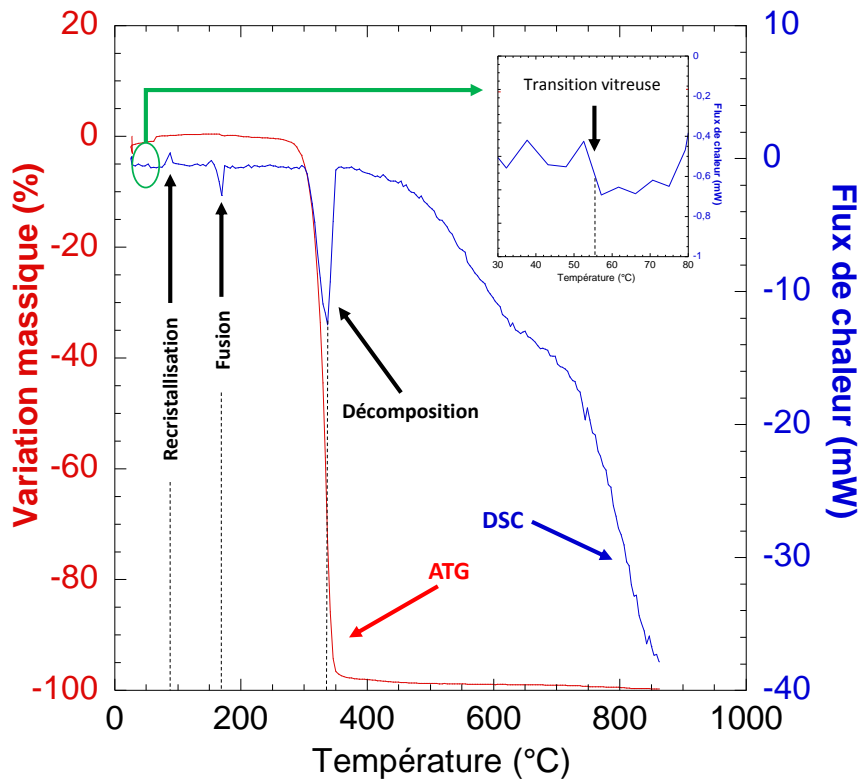


Figure 5.8 - Comportement thermique du PLA.

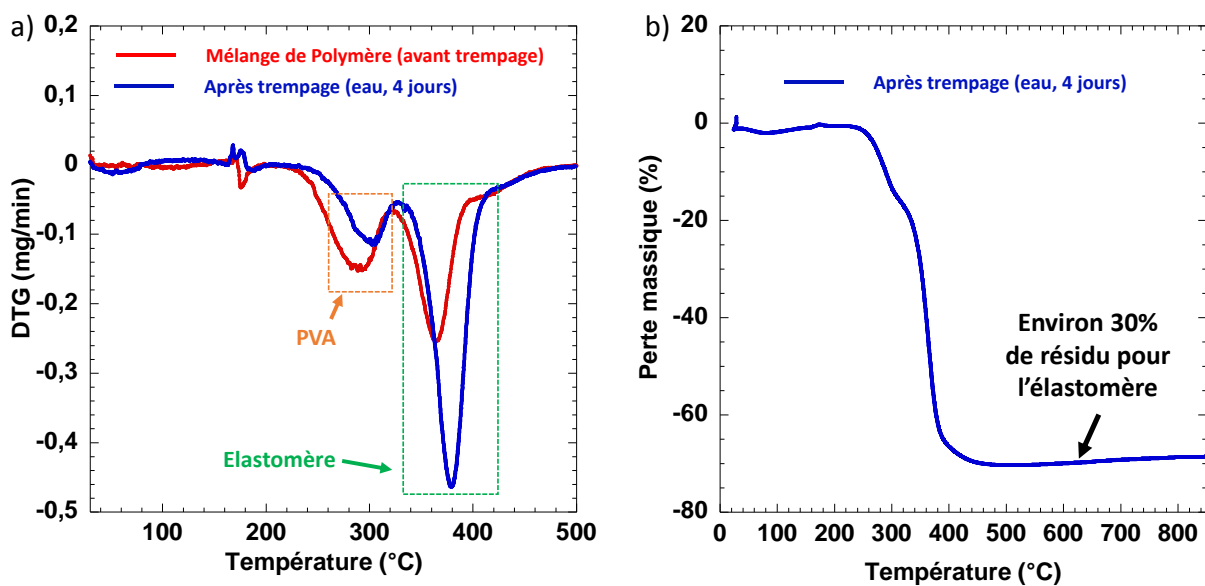


Figure 5.9 - Comportement thermique du fil PORO-LAY sous argon. (a) signal DTG avant (courbe rouge) et après (courbe bleue) trempage dans l'eau, (b) signal ATG après trempage dans l'eau.

Un échantillon de 20 mg de chaque fil est testé sous argon avec le cycle thermique suivant :

- Palier de 10 min à 20 °C.
- Montée en température à 2 °C/min jusqu'à 850 °C et palier de 10 minutes à 850 °C.
- Descente en température à 10 °C/min jusqu'à 20 °C.

La mesure ATG montre la variation massique au cours du traitement et la mesure DSC caractérise les transitions de phase (transition vitreuse, fusion, recristallisation) voire les valeurs calorifiques (chaleur de fusion, chaleur de cristallisation) ici de manière qualitative. Pour le PLA, la courbe DSC indique une légère transition vitreuse aux alentours de 55 °C. La fusion, caractérisée par une transition de phase endothermique, est mise en évidence aux alentours de 170 °C. Grâce à la courbe d'ATG, on observe une perte de masse brutale et quasi-totale du PLA aux alentours de 340 °C, en adéquation avec les travaux de Kopinke *et al.* [KOPINKE96]. A cette température, le PLA se décompose entièrement en espèces volatiles.

Grâce aux ATG réalisées sur le fil PORO-LAY, on remarque qu'après trempage dans l'eau, il persiste une quantité très réduite de PVA au sein de la structure. La perte de masse brutale aux alentours de 380 °C est caractéristique de la décomposition de l'élastomère constituant majoritairement la structure après trempage dans l'eau. On note la présence d'un résidu d'environ 30 % à 850 °C. Une analyse ATG (même cycle thermique que précédemment) de la résine RS101 a montré que la réticulation est quasi complète à partir de 150 °C (Figure 5.10). Pour la résine SMP10, les données bibliographiques montrent que le début de la réticulation s'observe à 125 °C (réticulation de la liaison CH = CH₂) et le durcissement maximal est observé à 170,6 °C [SREEJA10]. Généralement, la montée en température lors de la réticulation doit être lente pour s'assurer d'un taux minimal de perte de masse due à l'évaporation des oligomères. Un catalyseur peut permettre d'accélérer les réactions d'amorçage de la polymérisation de la résine et donc de diminuer la température de réticulation. Dans la littérature, deux principaux catalyseurs sont utilisés :

- Un complexe de Platine (Pt) / Divinyltetramethyldisiloxane dans une solution de xylène (2 % massique de Pt) [JANA17].
- Du peroxyde de dicumyl (DCP) [BAILLY15].

Environ 0,1 % massique de chaque catalyseur permettrait d’abaisser la température de réticulation de la résine SMP10. Le [tableau 5.3](#) récapitule les principales données pour les deux types de polymères supports et les deux types de résines.

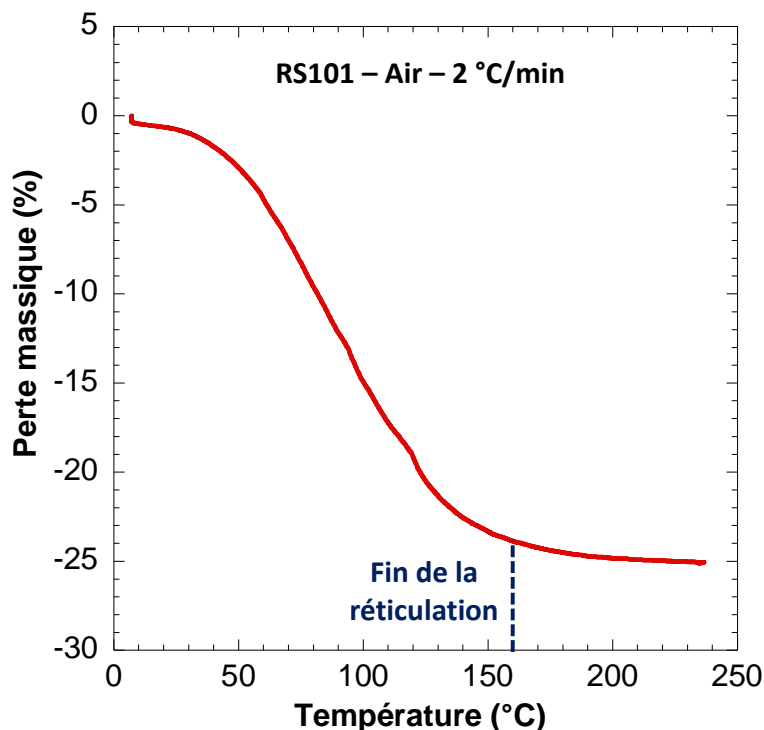


Figure 5.10 - Comportement thermique de la résine RS101 sous air.

Tableau 5.3 - Récapitulatif des principales données caractérisant le comportement thermique des polymères supports et des résines d’imprégnation.

Polymères	PLA	PORO-LAY (élastomère)
Température de fusion (°C)	170	/
Température de décomposition (°C)	340	380
Résines	RS101	SMP10
Température de réticulation (°C)	150-160	140 (catalyseur), 170 (sans catalyseur)

Dans tous les cas, la température de fusion (ou de décomposition) des polymères supports est plus grande (ou égale pour le système PLA/SMP10_{sans-catalyseur}) que la température de réticulation des résines d’imprégnation. Cet écart permettra de minimiser les déformations de la structure plastique pendant l’étape de réticulation.

2.3.2. Réticulation de la résine thermodurcissable

La réticulation des résines et l’évaporation de l’éthanol (cas de la RS101) se font sous air dans une étuve. Pour minimiser les déformations, les structures sont posées sur une plaque

en aluminium (il faut éviter de les suspendre à un fil par exemple). Pour assurer une réticulation totale, une température maximale de 170 °C a été choisie, quelle que soit la résine. Cependant, deux types de traitement thermique ont été testés : (i) la structure est directement mise dans une étuve à 170 °C pendant 3 h, (ii) une montée en température lente (0,4 °C/min) est appliquée entre 80 °C et 170 °C (température maintenue pendant 3 h). Les résultats montrent que la seconde stratégie est la plus efficace. En effet, lorsque la structure est directement mise dans une étuve à 170 °C, le polymère support a tendance à se déformer avant même le début de la réticulation de la résine. Un exemple de suivi de réticulation de la résine RS101 sur du PLA est donné en [figure 5.11](#). Quelle que soit la résine ou le polymère support utilisé, cette étape n'entraîne pas (ou très peu) de retrait volumique de la structure. Une fois sortie de l'étuve, la résine d'imprégnation est devenue infusible et la structure est complètement rigide. Au cours de la réticulation, les réactions chimiques entraînent un changement de couleur des structures.

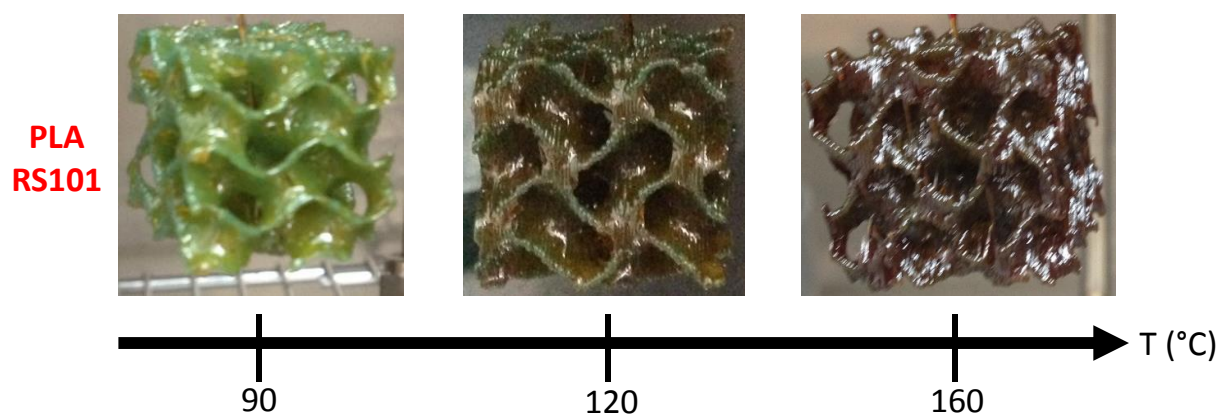


Figure 5.11 - Suivi de la réticulation de la résine RS101 sur du PLA.

2.3.3. Pyrolyse de la résine thermodurcissable

Sur les courbes d'ATG des deux polymères supports ([Figures 5.8,9](#)), on observe une perte de masse brutale du PLA aux alentours de 340 °C et du PORO-LAY aux alentours de 380 °C (quasi-totale dans le cas du PLA). C'est donc dans cette gamme de température que les polymères se décomposent préférentiellement en espèces gazeuses. Pour l'étape de pyrolyse, une rampe thermique particulièrement lente est donc primordiale aux alentours de ces températures. La pyrolyse est réalisée dans un four tubulaire, sous atmosphère d'azote. Le programme de pyrolyse retenu pour l'ensemble des tests est montré sur la [figure 5.12](#).

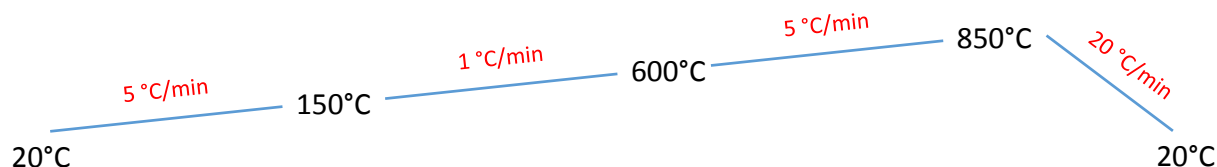


Figure 5.12 - Programme de pyrolyse des résines thermodurcissables.

Après pyrolyse, la résine phénolique (RS101) donne un résidu carboné avec un rendement massique d'environ 50 %, alors que la résine précéramique (SMP10) donne un résidu de PDC d'environ 77 % massique. Pour la résine SMP10, différentes étapes de polymérisation/céramisation ont été identifiées au cours de la pyrolyse [KAUR14] : (i) les réactions d'hydrosilylation, (ii) les réactions de déshydrocouplage, (iii) la conversion en céramique à plus haute température. La plus importante perte de masse est observée entre 300 et 650 °C et correspond aux réactions de déshydrocouplage. Pour les températures supérieures à 850 °C, on n'enregistre aucune perte de masse significative [KAUR14]. Ainsi, on peut conclure que la transformation du polymère en céramique est quasiment complète à une température de 850 °C. A cette température, le résidu minéral obtenu est amorphe. Un traitement thermique à plus haute température (typiquement 1500 °C) permettrait de cristalliser SiC sous forme β [KAUR14]. Quelle que soit la résine ou le polymère support utilisé, le retrait volumique est légèrement anisotrope. Pour les structures utilisant du PLA comme polymère support, le retrait est de 20 % dans la direction d'impression contre 15 % dans les deux autres directions. Avec le PORO-LAY, le retrait est légèrement plus important dans la direction d'impression car la dissolution du PVA génère une microporosité entre les couches, qui vient s'ajouter à la force de pesanteur. Le traitement thermique entraîne la contraction de la structure et le rapprochement des couches d'impression. Dans ce cas, le retrait volumique est de 30 % dans la direction d'impression et de 15 % dans les deux autres directions. Cette déformation devrait être anticipée en corrigeant les dimensions de la gyroïde initiale dans le fichier .STL. Deux exemples de structures réticulées puis pyrolysées avec le PLA comme polymère support sont montrés sur la [figure 5.13](#) (l'aspect macroscopique est similaire pour les objets utilisant le fil PORO-LAY comme support). Malgré le retrait anisotrope décrit précédemment, la géométrie de la structure de base est maintenue après pyrolyse. Afin de caractériser les résidus de carbone (ex-RS101) et céramique (ex-SMP10) après pyrolyse, indépendamment du polymère support, 200 mg de

chaque résine ont subi les mêmes traitements thermiques que ceux décrits précédemment. Les résidus ont ensuite été observés au MEB (Figure 5.14). Le résidu carboné est très dense et présente très peu de fissures. A l'inverse, le résidu céramique a tendance à se craqueler fortement pendant la pyrolyse, ceci étant dû à l'évaporation d'oligomères et de sous-produits gazeux (H_2 en majorité) lors de la conversion en céramique [RAHMAN16]. Cette fissuration permet d'obtenir une microporosité ouverte supplémentaire, potentiellement infiltrable par voie gazeuse.

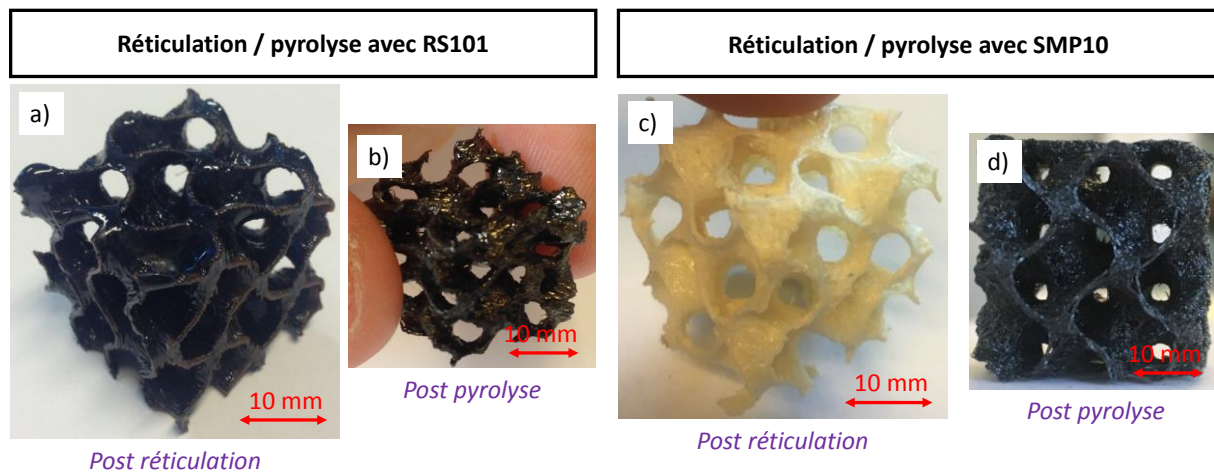


Figure 5.13 - Photographie des échantillons (PLA comme polymère support), (a) et (b) respectivement après réticulation et après pyrolyse de la résine RS101, (c) et (d) respectivement après réticulation et après pyrolyse de la résine SMP10.

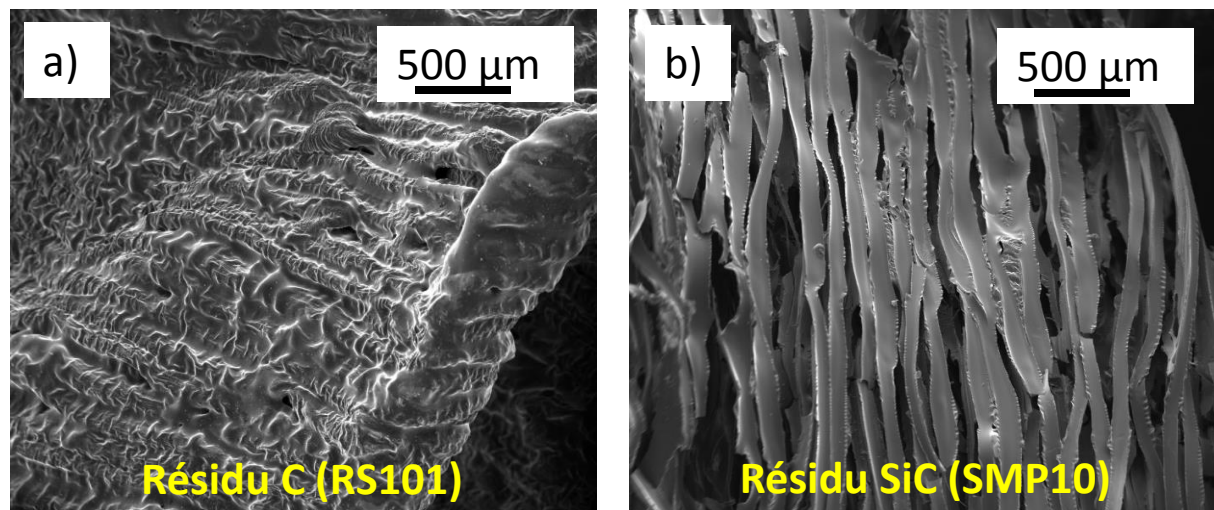


Figure 5.14 - Images MEB après pyrolyse de la résine (a) phénolique RS101, (b) précéramique SMP10.

Le procédé PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) ainsi réalisé est schématisé sur la figure 5.15. Après pyrolyse, l'objet est manipulable mais reste très fragile. Un traitement par voie gazeuse va permettre d'améliorer la résistance mécanique des structures.

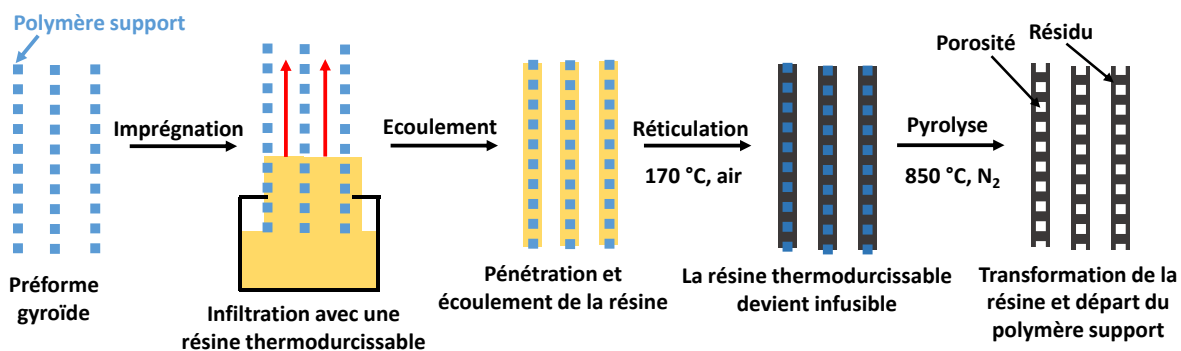


Figure 5.15 - Procédé PIP utilisé pour la transformation des structures gyroïdes.

2.4. Renforcement par CVI/CVD de SiC

Une étape de CVI suivie d'une étape de CVD vont permettre respectivement de combler les microfissures apparentes en surface et de déposer une couche dense de SiC ($\approx 100 \mu\text{m}$ d'épaisseur) sur toutes les parois des structures. Ces étapes vont permettre d'obtenir, selon la nature du résidu post-pyrolyse (carbone ou PDC), des structures C-SiC ou PDC-SiC. Les paramètres expérimentaux choisis (pour l'ensemble des tests) sont inspirés de ceux utilisés pour le renforcement des structures en treillis cubiques (imprimées par projection de liant) du chapitre 4, et sont présentés dans le tableau 5.4. La figure 5.16.a montre un exemple de structure (PLA comme polymère support et RS101 comme résine d'imprégnation) obtenue après traitement par voie gazeuse. Le dépôt (similaire pour tous les échantillons) a été analysé par MEB (Figure 5.16.b) et par spectroscopie Raman (Figure 5.16.c). Les étapes de CVI/CVD ne modifient pas l'aspect macroscopique des structures (pas de retrait volumique supplémentaire, ni de déformation). Le dépôt CVD recouvre la totalité de la surface de la structure d'une couche de SiC dense, avec une microstructure caractéristique de SiC à cristallinité élevée (dépôt haute température – 1200 °C). Grâce à l'importante fissuration de la résine SMP10 après pyrolyse, le gain massique en SiC-CVD est plus important lorsque l'étape de PIP est réalisée avec cette résine plutôt qu'avec la RS101 (environ 400 % contre 300 %).

Tableau 5.4 - Conditions expérimentales pour les étapes de CVD et CVI.

	T (°C)	P_{totale} (mbar)	Q_{MTS} (sccm)	Q_{H_2} (sccm)	t (h)
CVI	950	50	60	180	4
CVD	1200	100	200	600	6

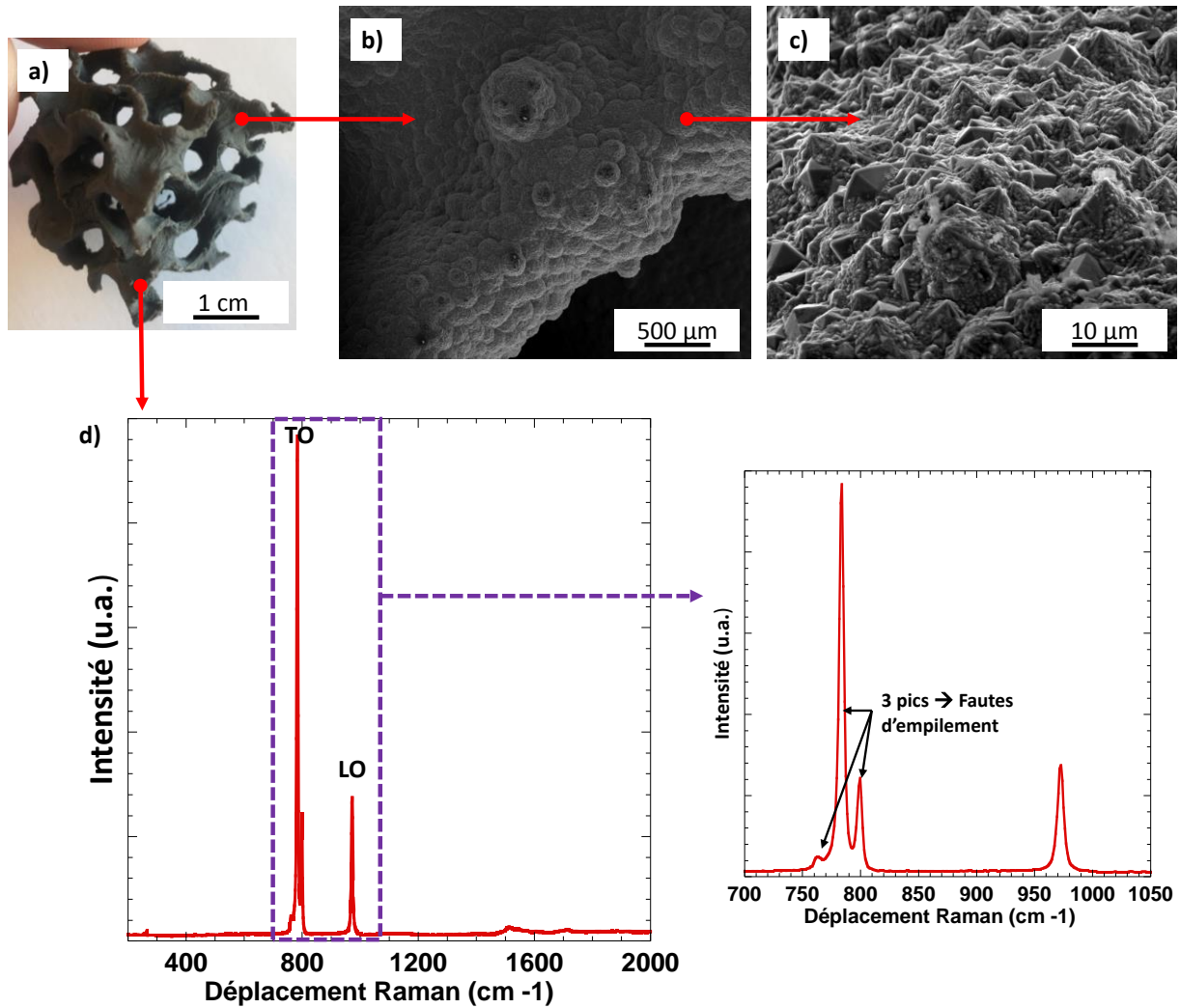


Figure 5.16 - (a) exemple de structure (PLA comme polymère support et RS101 comme résine d'imprégnation) après traitement CVI/CVD, (b) et (c) images MEB du dépôt de SiC-CVD haute température avec deux grandsissements différents, (d) spectre Raman du dépôt de SiC-CVD haute température.

La forte cristallinité de SiC_β est confirmée par spectroscopie Raman. Les pics (TO) et (LO) sont en effet très fins. La bande TO est composée de 3 pics, dus à des défauts d'empilement suivant l'axe de croissance au sein de la structure, voire à la présence de différents polytypes à l'échelle nanométrique. L'étape de CVI n'a pas été analysée en détails au cours de ces travaux. En résumé, le procédé peut donc être décrit par les trois étapes successives suivantes :

(i) La **Fabrication** de la préforme : l'impression 3D de fil fondu est utilisée pour réaliser une structure en matériau polymère de géométrie complexe. Dans le cas de l'utilisation d'un fil microporeux de type PORO-LAY, la structure imprimée est rincée à l'eau pour obtenir une microporosité par dissolution du PVA.

(ii) La **transformation** de cette structure polymère en matériau inorganique se fait par trempage dans une résine phénolique (si on souhaite obtenir une structure carbone) ou bien AHPCS (si on souhaite obtenir une céramique à base de carbure de silicium). La résine qui se dépose à l'intérieur de la microporosité et en surface de la structure polymère permet après réticulation et pyrolyse d'obtenir une structure céramique ou carbone. Ainsi, comme pour les mousses réticulées ex-polyuréthane, on transforme un matériau plastique en un matériau inorganique de même géométrie. Cette structure minérale reste cependant très friable. Il convient donc de la consolider.

(iii) La **consolidation** se fait par CVI/CVD. Un traitement classique en deux étapes permet d'une part, de combler les microfissures apparentes et d'autre part, de déposer une couche d'environ 100 μm d'épaisseur de SiC pour renforcer la pièce post-pyrolyse. Le matériau final possède donc une bonne tenue mécanique apparente.

L'objectif final est de concevoir des structures pouvant être utilisées en tant qu'absorbeurs solaires pour les centrales thermodynamiques. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation afin d'optimiser au mieux les structures. Dans la suite de ces travaux, les différents systèmes « polymère support / résine d'imprégnation » vont être étudiés en détails. Les avantages et inconvénients de chacun seront exposés. L'objectif sera de définir le système dont les propriétés se rapprochent au mieux de celles imposées par l'application.

3. Etude des systèmes « Polymère support / résine d'imprégnation »

Quatre structures différentes ont été réalisées (Tableau 5.5) selon le procédé décrit précédemment. Les deux types de polymères ont été utilisés : le fil de PLA pour les échantillons 1 et 2 et le fil microporeux de type PORO-LAY pour les échantillons 3 et 4. Pour chaque type de polymère, les deux résines (RS101 et SMP10) ont été testées. L'objectif est de sélectionner (principalement par des analyses par tomographie-X) le système « polymère support / résine d'imprégnation » qui donnera les résultats les plus satisfaisants pour une application en tant qu'absorbeur solaire. On cherche notamment à obtenir après consolidation, une structure céramique non déformée, avec de bonnes propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation.

Tableau 5.5 - Récapitulatif des différents échantillons testés.

N° échantillon	1	2	3	4
Architecture	Gyroïde	Gyroïde	Gyroïde	Gyroïde
Nature du fil d'impression 3D	PLA	PLA	PORO-LAY	PORO-LAY
Résine de transformation	RS101 (précurseur de C)	SMP10 (précurseur de SiC)	RS101 (précurseur de C)	SMP10 (précurseur de SiC)
Etape de consolidation	CVI/CVD de SiC	CVI/CVD de SiC	CVI/CVD de SiC	CVI/CVD de SiC

3.1. Système PLA / RS101

Pour chaque étape de la transformation (post-impression 3D, post-pyrolyse, post-CVI/CVD), une tomographie-X (Résolution = 20 μm) a permis de caractériser la structure 3D des différents échantillons. Des coupes transversales sont représentées sur la figure 5.17. La structure en PLA est très dense (Figure 5.17.a), l'épaisseur des parois étant d'environ 1 mm. Lors de l'imprégnation, la résine phénolique ne s'infiltré donc pas au cœur des parois mais recouvre seulement la surface de la structure. Après pyrolyse, il en résulte un squelette prenant la forme du contour des parois de la gyroïde (Figure 5.17.b et 5.18). Pour assurer une tenue mécanique acceptable, la résine phénolique doit être utilisée relativement concentrée (65% RS101 / 35% EtOH), ce qui conduit à une quantité importante de carbone ex-pyrolyse. Sachant que le carbone vitreux est très oxydable et se gazéifie entièrement en

conditions oxydantes, il est nécessaire de minimiser sa proportion au sein du matériau final. La résine n'étant pas infiltrée au cœur des parois, la décomposition du PLA à haute température laisse un espace d'une épaisseur de l'ordre de celle de la paroi initiale, soit ≈ 1 mm. L'étape de CVI, puis l'étape de CVD rapide, permettent le dépôt de SiC à l'extérieur des parois en carbone mais aussi sur les surfaces internes, révélant ainsi le caractère poreux du carbone ex-pyrolyse. Cette étape de CVD ($\approx 13 \mu\text{m/h}$) ne permet pas de combler l'ensemble de l'espace laissé vide par la décomposition du PLA en un temps raisonnable à l'échelle du laboratoire (Figure 5.17.c). La résistance mécanique des structures risque donc d'être encore faible à ce stade de la densification.

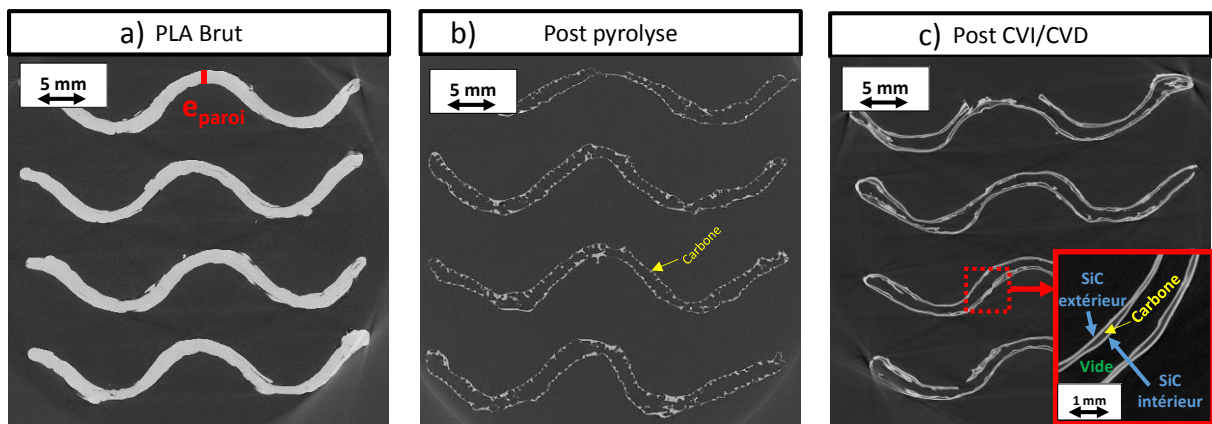


Figure 5.17 - Coupes par tomographie-X d'une structure gyroïde aux différents stades de la céramisation (système PLA/RS101), (a) post impression 3D, (b) post pyrolyse, (c) post CVI/CVD.

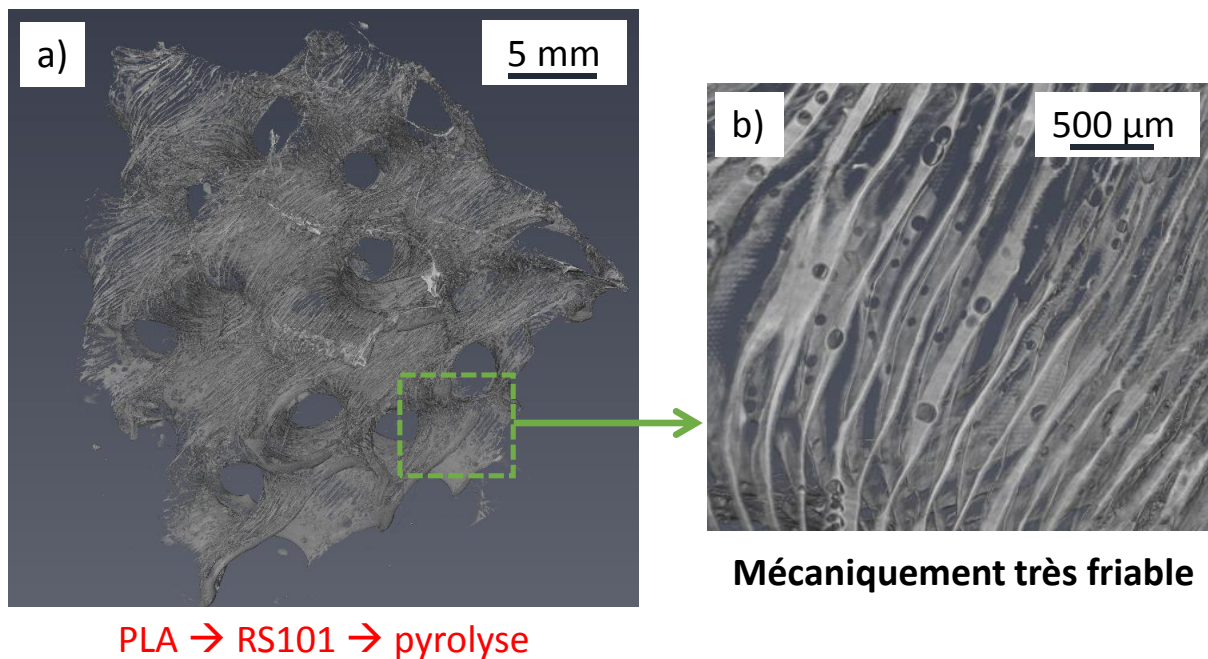


Figure 5.18 - (a) reconstitution par tomographie-X de la structure en PLA, imprégnée de résine RS101, puis pyrolysée, (b) agrandissement.

La [figure 5.19](#) schématise le processus de transformation des structures en PLA au cours du procédé de céramisation. Afin de pouvoir minimiser la quantité de carbone ex-pyrolyse et de combler plus efficacement par CVI/CVD les parois des structures, plusieurs solutions ont été proposées. Une diminution de l'épaisseur des parois a été soumise ; cependant, la technologie (FDM) est limitée à des épaisseurs de parois de 800 μm , ce qui est encore excessif dans l'optique de combler le vide par CVI/CVD. Une seconde stratégie est de remplacer la résine phénolique (RS101) par une résine précéramique type SMP10. Elle a pour avantage de fournir un résidu céramique (présentant donc une meilleure résistance à l'oxydation) extrêmement fragmenté après pyrolyse, et ainsi pouvant être plus facilement renforcé par CVI/CVD (cf. [figure 5.14](#)).

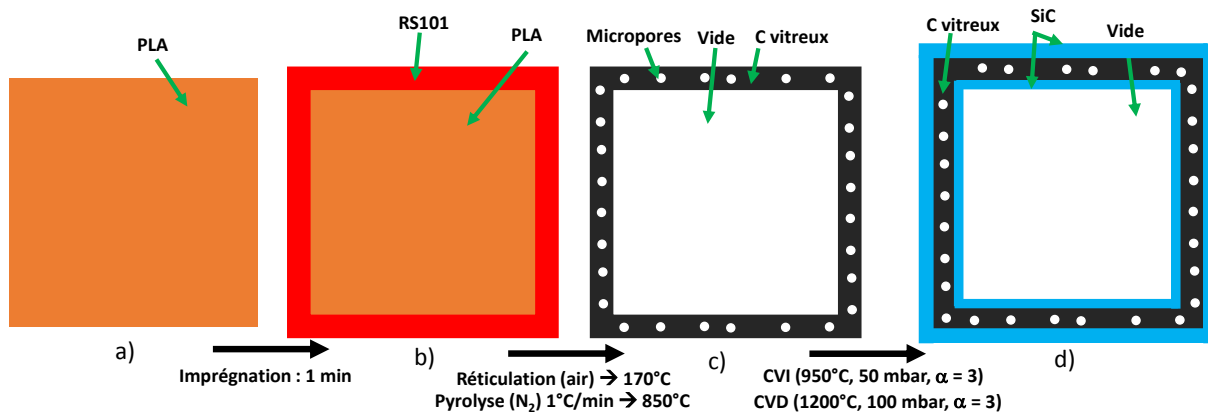


Figure 5.19 - Schéma des différentes étapes du procédé de céramisation en utilisant une structure en PLA et RS101 comme résine d'imprégnation, (a) post impression 3D, (b) post imprégnation, (c) post pyrolyse, (d) post CVI/CVD.

3.2. Système PLA / SMP10

Comme expliqué précédemment, la pyrolyse de la résine SMP10 engendre une forte porosité des blocs de céramiques, sous forme de nombreuses craquelures de retrait ([Figure 5.20.d](#)). Cette multi-fissuration entraîne une diminution de la résistance mécanique mais augmente ainsi considérablement la surface disponible pour le dépôt SiC-CVD. Comme précédemment avec la RS101, la structure PLA étant dense, la résine SMP10 recouvre seulement la surface externe de la gyroïde. Lors de la décomposition du PLA et de la pyrolyse de la SMP10, on observe une redistribution de cette dernière, par retrait et multi-fissuration en fragments de petite dimension. Dans ce cas, contrairement au système PLA/RS101, les résidus de la résine pénètrent dans les parois de la structure gyroïde,

comblant ainsi une partie de l'espace laissé par la décomposition du PLA (Figure 5.20.b). De par l'importante surface spécifique développée par le squelette ex-PDC, les parois sont donc plus efficacement renforcées après 6h de dépôt (Figure 5.20.c) qu'avec l'utilisation de la résine RS101 (Figure 5.17.c). Cependant, les grandes cavités n'ont pas pu être comblées par CVI/CVD. De plus, du fait de la multi-fissuration de la PDC, le renforcement des parois externes de la structure gyroïde par CVI/CVD est amoindri. On distingue encore les craquelures issues de la pyrolyse de la SMP10 après l'étape de CVI/CVD (Figure 5.21). La poursuite du dépôt quelques heures supplémentaires, en fusionnant les fragments, permettrait sans doute un renforcement plus efficace des parois externes de la gyroïde.

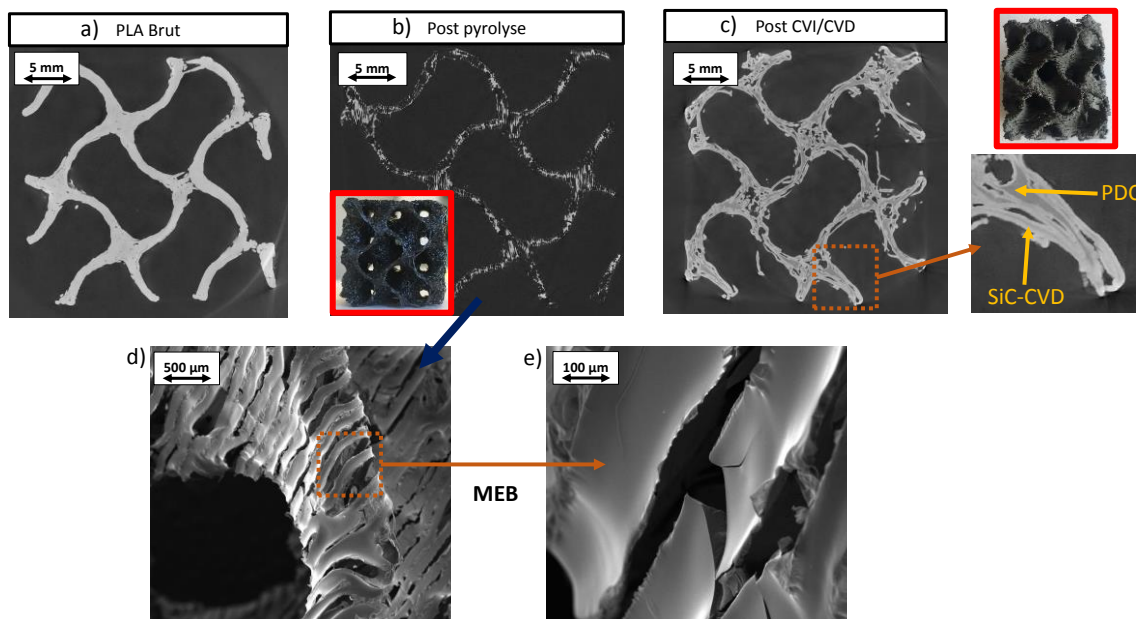


Figure 5.20 - Coupes d'une tomographie de l'échantillon de PLA, (a) brut, (b) post pyrolyse de la résine SMP10, (c) post traitement CVI/CVD ; (d) et (e) images MEB (SE) de la structure après pyrolyse.

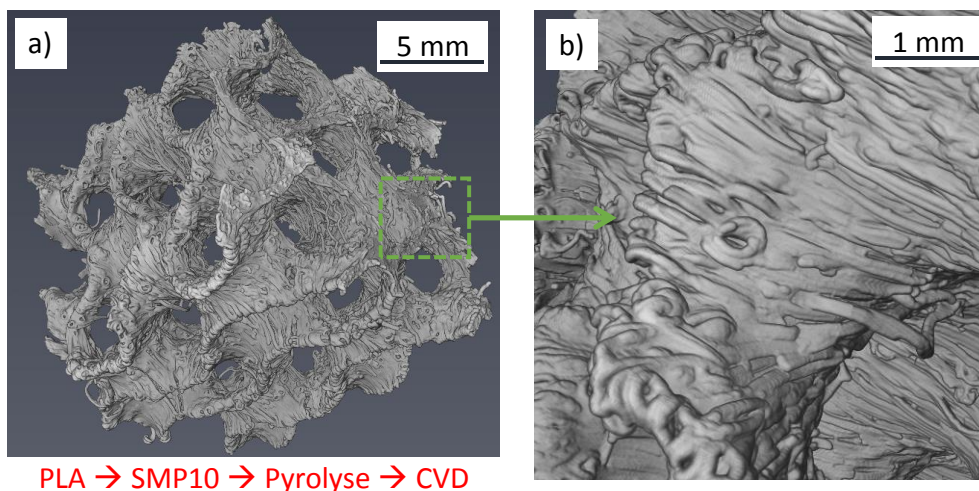


Figure 5.21 - (a) cliché de tomographie-X de la structure en PLA, imprégnée de résine SMP10, puis pyrolysée et renforcée par CVI/CVD, (b) agrandissement.

Au vu des échantillons obtenus et présentés, il est nécessaire d'améliorer l'imprégnation des structures par la résine thermodurcissable afin de renforcer mécaniquement le résidu carbone ou céramique post-pyrolyse. Pour ce faire, l'utilisation d'un polymère microporeux (après trempage dans l'eau) PORO-LAY et imprimable à l'aide d'une imprimante commerciale, a été envisagée.

3.3. Système PORO-LAY / RS101

L'objectif est ici d'obtenir une structure gyroïde en carbone la plus poreuse possible. Contrairement au résidu carboné ex-RS101 obtenu avec les structures en PLA, la tenue mécanique apparente du résidu issu du PORO-LAY est bien meilleure. Ce résultat suggère que l'infiltration de la résine phénolique au cœur des parois a été dans ce cas plus efficace. Les étapes de CVI/CVD de SiC doivent donc permettre le renforcement à la fois interne et externe des parois de la gyroïde. La figure 5.22 illustre le scénario de la transformation idéale des structures PORO-LAY en carbone puis en SiC.

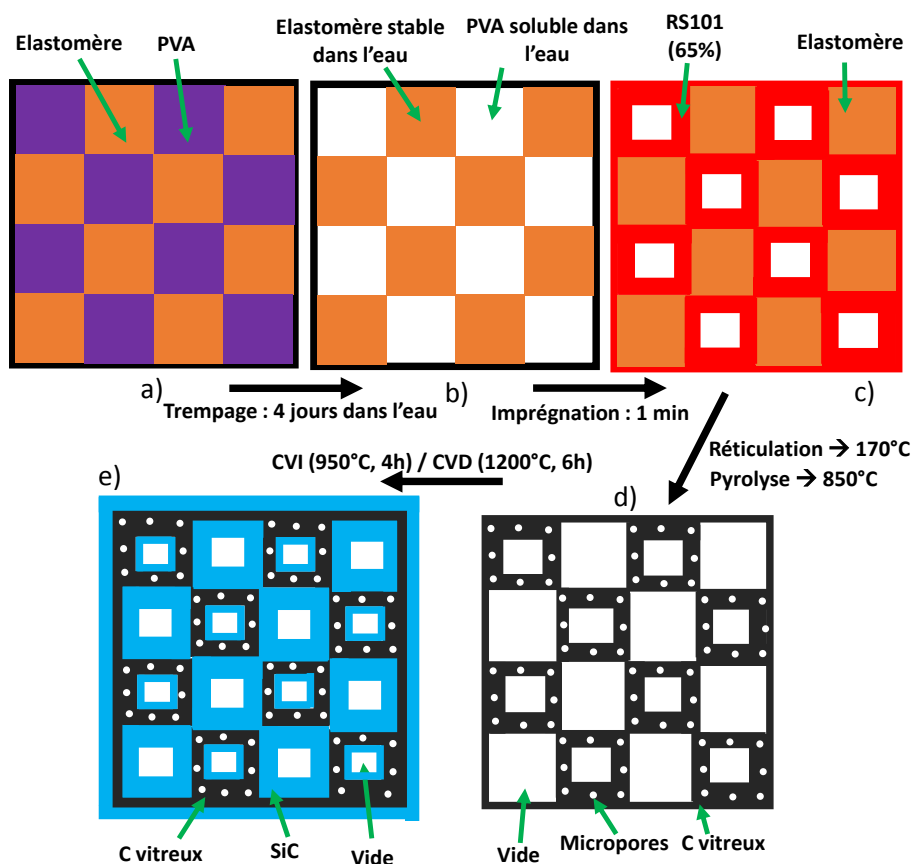


Figure 5.22 - Schéma des différentes étapes de la transformation « désirée » en utilisant une structure en polymère microporeux et RS101 comme résine d'imprégnation, (a) post impression 3D, (b) post trempage dans l'eau, (c) post réticulation de RS101, (d) post pyrolyse de RS101, (e) post CVI/CVD.

Il est important de noter que bien que l'imprégnation de la résine thermodurcissable est plus facile, il sera impossible de combler la totalité du vide laissé par la dissolution du PVA et la décomposition de l'élastomère. Le nombre d'échantillons étant limité, chaque structure de 25 mm a été découpée en 3 morceaux (de même dimension) après l'étape de dissolution du PVA. L'objectif était alors de pouvoir multiplier les tests d'imprégnation. La [figure 5.23](#) montre l'aspect de la structure après chaque étape de la transformation. Le retrait après pyrolyse est d'environ 30 % dans la direction d'impression et de 15 % dans les deux autres directions, ce qui entraîne une déformation macroscopique. Des analyses par tomographie-X à une résolution de 15 μm , ont montré que la structure semble dense après trempage dans l'eau ([Figure 24.a](#)). Une acquisition à meilleure résolution (2,5 μm) a donc été faite pour mettre en évidence la dissolution du PVA après trempage. Pendant l'acquisition (3 h, deux fois plus que lorsque la résolution est de 15 μm), l'eau contenue dans l'échantillon s'évapore, ce qui a pour effet de contracter la structure.

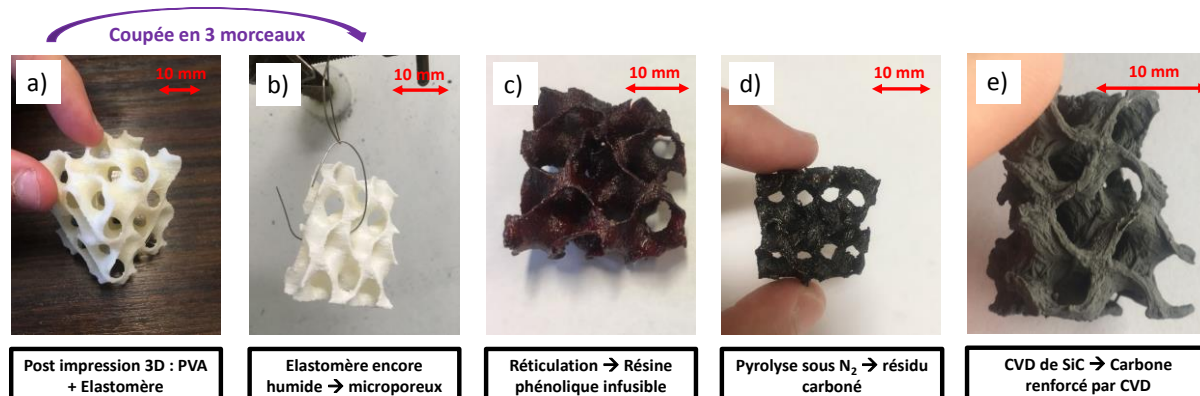


Figure 5.23 - Photographies des échantillons avec le système PORO-LAY / RS101, (a) post impression 3D, (b) post trempage dans l'eau, (c) post réticulation de la résine RS101, (d) post pyrolyse, (e) post CVI/CVD.

Ce mouvement parasite est à l'origine de la qualité médiocre des images obtenues ([Figure 5.24.b](#)). Après seuillage d'une des coupes, on observe néanmoins des zones dépourvues de matière au sein de l'échantillon, révélant la microporosité attendue. Après pyrolyse, on observe une meilleure imprégnation de la résine phénolique (RS101) au sein des parois de la structure gyroïde (en comparaison avec le système PLA/RS101 sur la [figure 5.17.b](#)). L'ouverture de la microporosité par dissolution du PVA dans l'eau a permis une pénétration plus en profondeur de la résine ([Figure 5.24.c](#)). La dilution de la résine RS101 dans l'éthanol (65 %) permet de diminuer sa viscosité et donc facilite l'imprégnation. Cependant, après renforcement par CVI/CVD, on note que le SiC-CVD ne s'infiltre pas au cœur des parois

comme dans le cas du système PLA/RS101 (Figure 5.17.c). Le résidu carboné ex-pyrolyse est très dense, de sorte que la couche de SiC ne recouvre que sa surface externe. La tenue mécanique apparente du matériau après pyrolyse est certes améliorée avec l'utilisation du polymère microporeux, mais la plus grande quantité de résine imprégnée bouche la microporosité après pyrolyse, empêchant par la suite la pénétration des gaz lors du traitement CVI/CVD (Figure 5.25). Afin de faciliter la pénétration de la résine RS101 au sein des parois de la gyroïde, la structure a été trempée dans l'éthanol (quelques minutes avant imprégnation de RS101). L'eau se trouvant dans la microporosité après dissolution du PVA est ainsi successivement remplacée par l'éthanol puis par la RS101 (cette dernière étant soluble dans l'éthanol).

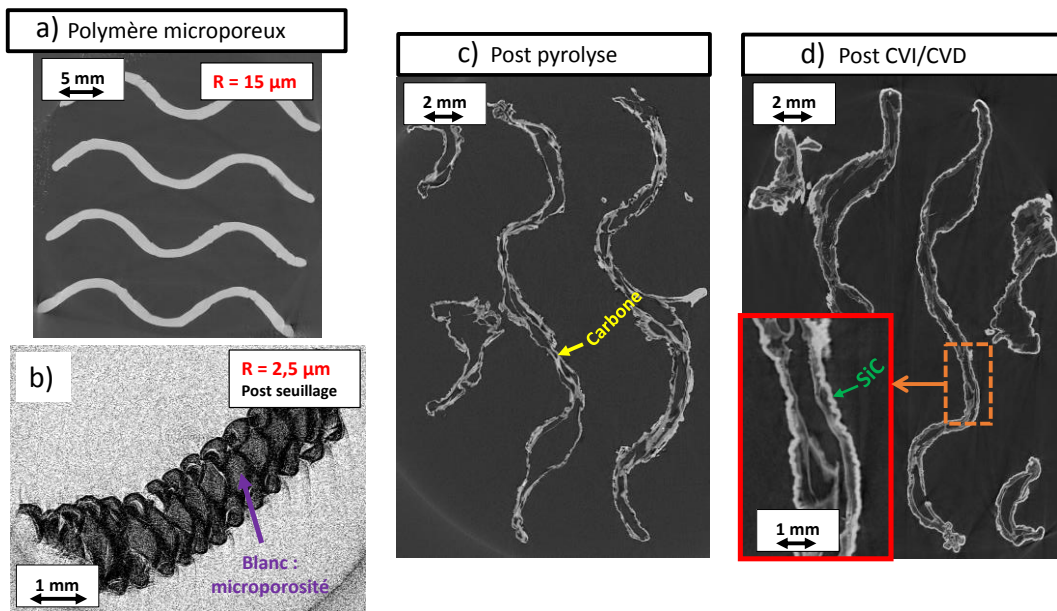


Figure 5.24 - Coupes de tomographies d'un échantillon imprimé avec le polymère poreux, (a) à faible résolution ($R = 15 \mu\text{m}$), (b) à forte résolution et après seuillage ($R = 2,5 \mu\text{m}$), (c) post pyrolyse de RS101, (d) post CVI/CVD.

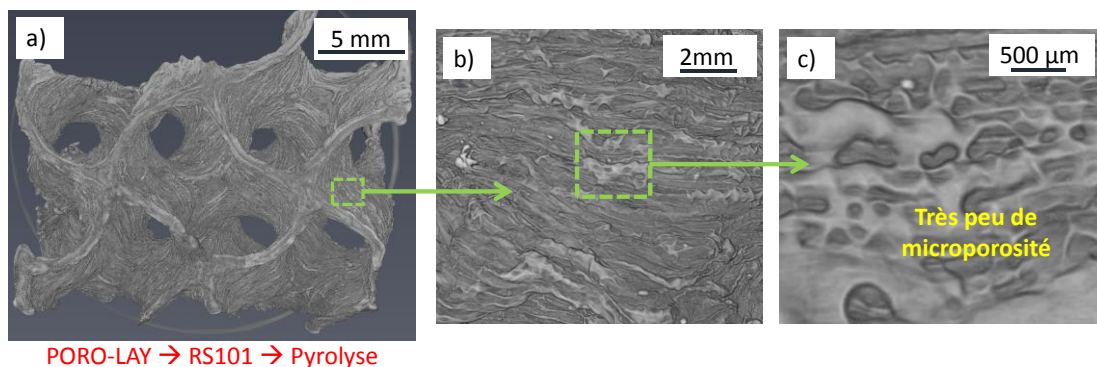


Figure 5.25 - (a) cliché de tomographie-X de la structure en PORO-LAY, imprégnée de résine RS101, puis pyrolysée, (b) et (c) agrandissements.

La quantité de résine imprégnée est certes plus importante, mais le carbone ex-pyrolyse obtenu est encore moins poreux que précédemment, ce qui empêche la pénétration des gaz lors de l'étape de CVD. Une seconde stratégie est de tirer parti des avantages de l'utilisation à la fois du polymère microporeux et de la résine précéramique SMP10. Le caractère poreux de la structure PORO-LAY associé au fait que la résine se craquèle après pyrolyse, devraient permettre d'imprégner davantage de résine tout en gardant une certaine porosité de la PDC, indispensable pour une bonne infiltration par CVD.

3.4. Système PORO-LAY / SMP10

Avec ce système, l'objectif est après pyrolyse, d'infiltrer un maximum de SiC-CVD au cœur des parois PDC de la gyroïde. La même étude tomographique que précédemment a été réalisée (Figure 5.26). Pour le polymère microporeux après trempage dans l'eau, les résultats sont similaires à ceux de la figure 5.24.a,b. Après imprégnation par la SMP10 et pyrolyse de la structure, la quantité de PDC est similaire à la quantité de carbone vitreux obtenue pour le système PORO-LAY / RS101 (Figure 5.26.a).

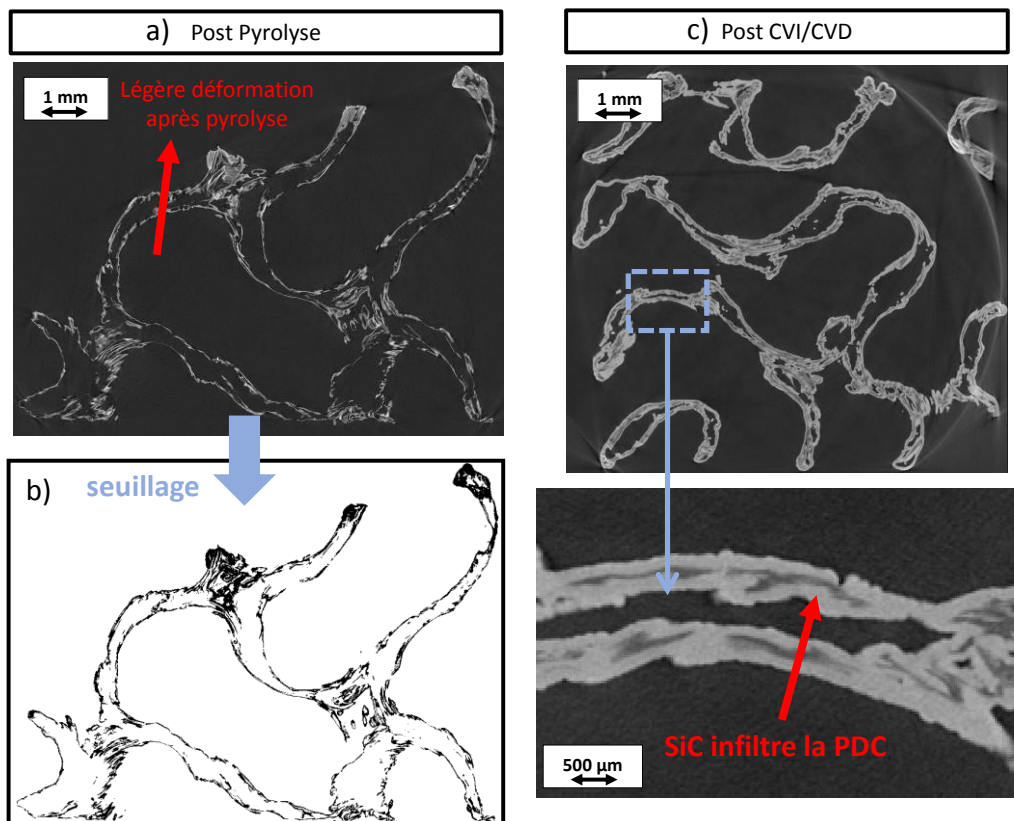


Figure 5.26 - (a) coupes de tomographies d'un échantillon imprimé avec le polymère microporeux et imprégné avec la résine SMP10, (b) seuillage de cette même coupe, (c) coupe de l'échantillon après CVI/CVD.

Ce résultat confirme que la viscosité de la résine est un paramètre important pour l'imprégnation des structures. En effet, les deux résines utilisées (RS101 diluée et SMP10 pure) ayant des viscosités similaires, elles imprègnent de façon équivalente les structures microporeuses. La tenue mécanique apparente est nettement améliorée par rapport au système utilisant le PLA comme polymère support. Cependant, quelle que soit la résine utilisée, on note toujours une légère déformation de la structure après traitement thermique. Ceci est dû au rapprochement des couches d'impression par comblement du vide laissé par la dissolution du PVA. Une amélioration notable est observée après l'étape de renforcement par CVI/CVD. Dans ce cas, on note que le SiC-CVD infiltre plus efficacement la PDC. Les craquelures obtenues après pyrolyse de la résine précéramique SMP10 engendrent une porosité favorable à l'infiltration des gaz. Le dépôt se fait à la fois sur la surface externe et la surface interne de la gyroïde. L'espace vide laissé par la décomposition de l'élastomère lors de la pyrolyse peut donc être comblé par CVI/CVD. Après 6 h de dépôt, la totalité du vide n'est pas entièrement comblé. Là encore, la poursuite de la CVD quelques heures supplémentaires permettrait sûrement un meilleur remplissage de la porosité. Les échantillons aux différents stades de la transformation sont présentés en [figure 5.27](#).

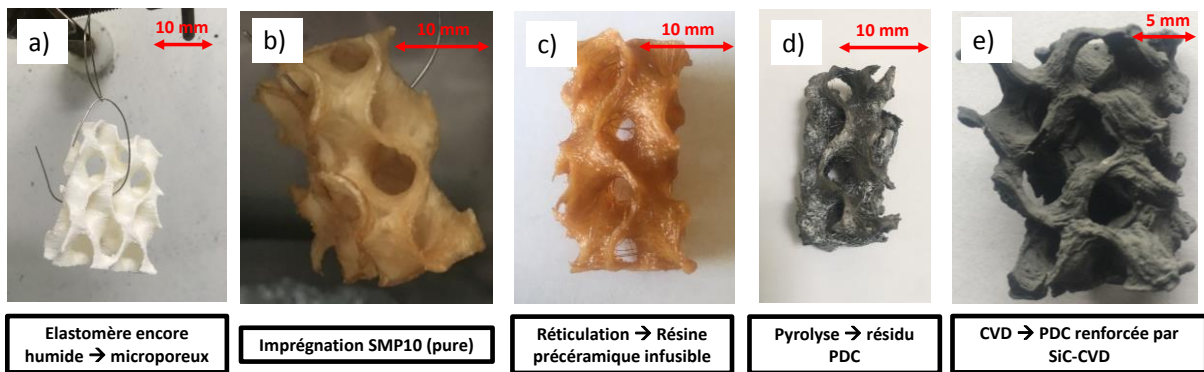


Figure 5.27 - Photographie des échantillons avec le système PORO-LAY / SMP10, (a) post trempage dans l'eau, (b) post imprégnation de SMP10, (c) post réticulation de SMP10, (d) post pyrolyse, (e) post CVI/CVD.

3.5. Choix du système le plus prometteur pour l'application

Pour chaque système et après CVI/CVD, la porosité microscopique ϕ a été calculée selon l'Eq. 5.3.

$$\phi = 1 - \rho_s^* / \rho_s \quad (5.3)$$

Où ρ_s^* est la densité apparente microscopique et ρ_s la densité vraie. ρ_s^* est calculée en déterminant le volume total des parois de la gyroïde (V_{strut}) (Eq. 5.4) et ρ_s est calculé en estimant le volume de solide V_{solide} dans chaque paroi de la gyroïde (Eq. 5.5). m est la masse totale de l'échantillon. Pour ce faire, l'ensemble des coupes successives obtenues par tomographie-X a été analysé. Les valeurs sont récapitulées dans le [tableau 5.6](#).

$$\rho_s^* = m / V_{\text{strut}} \quad (5.4)$$

$$\rho_s = m / V_{\text{solide}} \quad (5.5)$$

Tableau 5.6 - Calcul de la porosité microscopique pour chaque système.

Systèmes	PLA/RS101	PLA/SMP10	PORO-LAY/RS101	PORO-LAY/SMP10
ρ_s^*	1,7	2,1	1,5	2,3
ρ_s	2,8	2,9	2,7	2,9
ϕ	0,39	0,28	0,44	0,21
% massique de SiC	80	84	74	84

ρ_s^* est plus élevée lorsque la SMP10 est utilisée comme résine d'imprégnation. Pour des volumes de parois V_{strut} quasi identiques (structures de 25 mm de côté dans chaque cas), c'est donc la masse de SiC déposée par CVI/CVD qui est plus importante dans les systèmes utilisant la SMP10. De même, ρ_s est légèrement plus élevée lorsque la résine SMP10 est utilisée. En effet, malgré la forte proportion de SiC-CVD, la densité du résidu précéramique (PDC) est plus importante que celle du carbone vitreux obtenu après pyrolyse de la résine RS101. La valeur de porosité microscopique ϕ la plus élevée est obtenue pour le système PORO-LAY/RS101. En effet, dans ce cas, le SiC-CVD n'infiltré pas l'importante épaisseur de carbone vitreux. L'espace vide laissé par la décomposition de l'élastomère n'est pas comblé, ce qui augmente la microporosité au sein des parois de la structure. Pour les systèmes utilisant la résine SMP10, la porosité microscopique est la plus faible. L'apparition de craquelures lors de la pyrolyse de la résine SMP10 crée des chemins d'accès aux gaz réactifs de CVI/CVD, mais augmente aussi considérablement la surface offerte au dépôt. Ce processus tend donc à diminuer la microporosité. L'association du polymère microporeux et de la résine SMP10 permet de réduire la porosité à 21 % après 6 h de dépôt CVD. C'est donc ce système qui conduit aux meilleurs résultats, malgré une légère déformation macroscopique après l'étape de pyrolyse (déformation en partie due à la flexibilité du PORO-

LAY après trempage dans l'eau). En conclusion, les principaux avantages et inconvénients des quatre systèmes sont résumés dans le [tableau 5.7](#).

Tableau 5.7 - Avantages et inconvénients des systèmes PLA / RS101, PLA / SMP10, PORO-LAY / RS101 et PORO-LAY / SMP10.

Systèmes	Avantages	Inconvénients
PLA / RS101	Carbone poreux → double paroi de SiC après CVI/CVD	(1) Espace vide à combler dans les parois important (2) propriétés mécaniques apparentes et résistance à l'oxydation du carbone vitreux pauvres
PLA / SMP10	(1) Résine se craquèle après pyrolyse (2) Probablement meilleure résistance à l'oxydation	(1) Propriétés mécaniques très pauvres de la PDC (2) il est difficile de transformer des structures plus grandes que 25 mm car la quantité de résine déposée est insuffisante, entraînant un effondrement de la gyroïde
PORO-LAY / RS101	Imprégnation de la résine facilitée dans la microporosité	(1) Carbone ex-pyrolyse non fissuré, non infiltré par CVI/CVD (2) mauvaise résistance à l'oxydation de la partie carbone
PORO-LAY / SMP10	(1) Le PORO-LAY s'imprime facilement sur une imprimante classique (2) Après trempage dans l'eau, la structure PORO-LAY devient microporeuse, facilitant l'imprégnation d'une résine thermodurcissable (3) Après pyrolyse, la SMP10 a tendance à se craqueler (du fait du retrait important), laissant une porosité favorable à l'infiltration des gaz de CVI/CVD (4) Après CVI/CVD, les parois internes et externes de la structure gyroïde sont recouvertes d'un dépôt de SiC (5) Après pyrolyse, le résidu est de type PDC et non carbone. Les propriétés de résistance à l'oxydation seront probablement meilleures.	Légère déformation macroscopique

Le procédé d'élaboration étant maintenant à peu près maîtrisé, il est nécessaire de déterminer les propriétés des structures élaborées. La forme et la taille des structures gyroïdes n'étant pas adaptées aux moyens de caractérisations disponibles au laboratoire (four d'ATG pour tests d'oxydation, moyen d'essais mécaniques...), des échantillons modèles ont été réalisés.

4. Mise en forme et caractérisations d'échantillons modèles

4.1. Intérêt de l'étude

L'objectif est d'imprimer (par la même technique de dépôt de fil fondu) en PLA ou POROLAY, et de céramiser des échantillons modèles compatibles avec les moyens de test du laboratoire (mécanique, oxydation...). La transformation est basée sur le procédé optimisé précédemment :

- Imprégnation par une résine thermodurcissable (RS101 ou SMP10).
- Réticulation de la résine (170 °C, sous air).
- Pyrolyse de l'ensemble « polymère support/résine d'imprégnation » (850 °C, sous N₂).
- Renforcement par CVI/CVD (cf. Tableau 5.4).

Pour se rapprocher au mieux des structures étudiées, on cherche à concevoir des échantillons dont l'épaisseur des parois est comparable à celle des structures gyroïdes ($\approx 1,5$ mm après impression 3D) et qui pourraient facilement faire l'objet de tests d'oxydation (ATG) et de compression (axiale en flambement ou radiale en flexion). La géométrie choisie est présentée en [figure 5.28.a](#) : un cylindre creux de 10 mm de hauteur, 10 mm de diamètre extérieur et 7 mm intérieur (paroi d'épaisseur 1,5 mm). La pièce a été dessinée par CAO ([Figure 5.28.b](#)) puis « tranchée » ([Figure 5.28.c](#)) avant d'être imprimée avec les paramètres décrits dans le [tableau 5.8](#). Les quatre systèmes « polymère support / résine d'imprégnation » ont été testés. Cette étude a pour objectif de conclure sur le système permettant d'obtenir le matériau final (renforcé par CVD) avec les meilleures propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation.

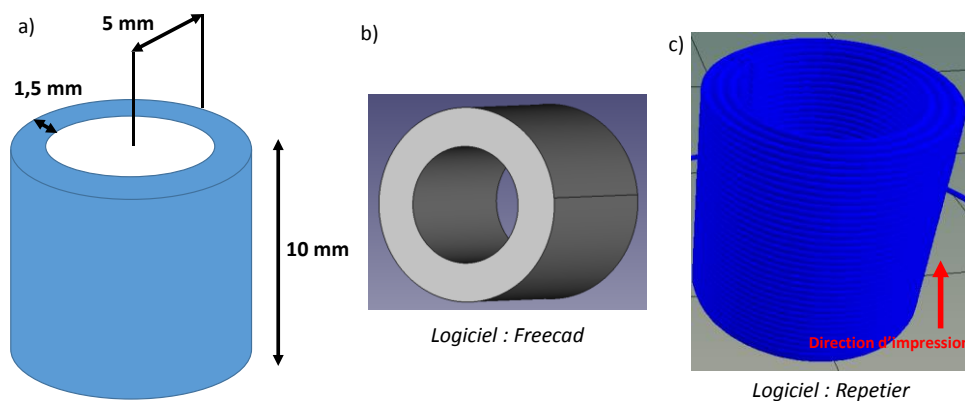


Figure 5.28 - (a) géométrie des échantillons modèles, pièce après (b) CAO, (c) tranchage.

Tableau 5.8 - Paramètres d'impression des échantillons modèles.

Caractéristiques	Valeurs
Temps d'impression (pour une pièce)	15 min
Taux de remplissage optimal	20 %
Filament nécessaire	700 mm
Diamètre du fil (PLA ou PORO-LAY)	1,75 mm
Hauteur des couches	0,3 mm

4.2. Etude des différents systèmes « polymère support / résine d'imprégnation »

Avec l'utilisation du PLA, il n'a pas été possible de conserver l'intégrité de l'objet après pyrolyse (Figure 5.29). En effet, la quantité de résine répartie (dilution de 65 % dans l'éthanol) sur la surface de la structure est insuffisante pour assurer une tenue mécanique satisfaisante après traitement thermique. La surface des échantillons modèles n'est pas autant interconnectée que celle des structures 3D gyroïdes. Pour le système « PLA / RS101 », des tests ont été réalisés avec une concentration de la résine plus importante (90 % RS101 / 10 % EtOH), pour augmenter la quantité de carbone ex-pyrolyse. Les résultats sont similaires ; le cylindre se déforme et se fragmente.

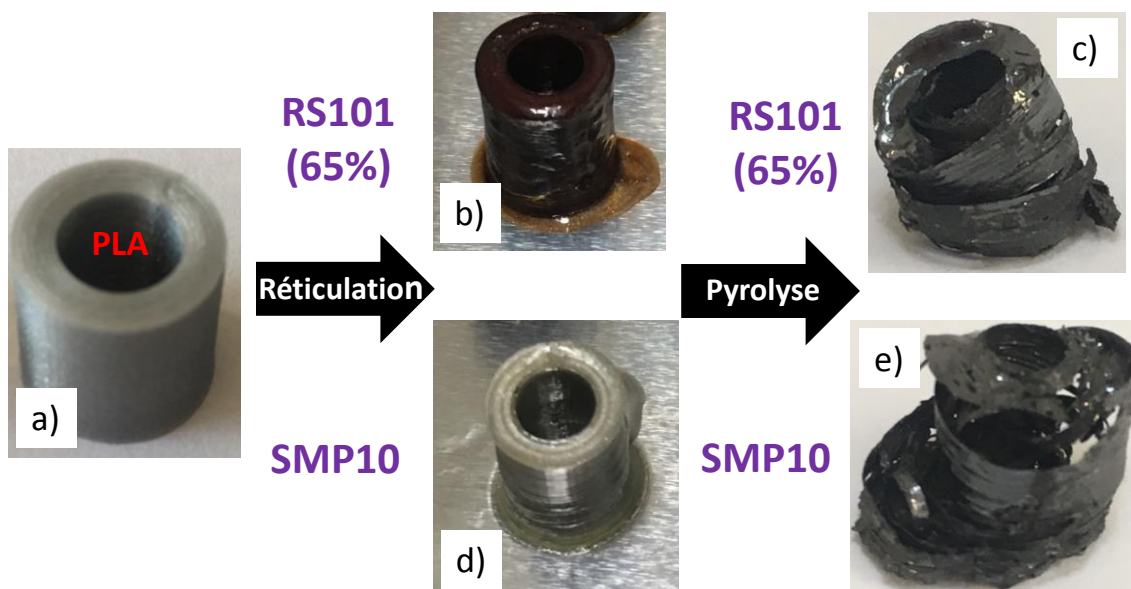


Figure 5.29 - Transformation des échantillons modèles avec le système PLA / RS101, échantillons (a) post impression 3D, (b) post réticulation, (c) post pyrolyse. Transformation des échantillons modèles avec le système PLA / SMP10, échantillons (a) post impression 3D, (d) post réticulation, (e) post pyrolyse.

Les échantillons modèles en PLA n'ont pas pu être infiltrés par CVI/CVD et ne seront donc pas étudiés par la suite. Afin d'améliorer l'imprégnation de la résine, l'utilisation du polymère microporeux (PORO-LAY) est indispensable. Après impression 3D, les cylindres

sont plongés dans l'eau pendant 96 h afin de dissoudre le PVA et ainsi révéler la microporosité. On note un allongement et un gauchissement de la forme cylindrique après cette première étape (Figure 5.30.a). L'imprégnation a été réalisée dans ce cas avec une dilution de la résine 65 % RS101 / 35 % EtOH, ce qui donne des résultats assez satisfaisants. Après réticulation de la résine (RS101 diluée ou SMP10 pure), on observe une contraction du cylindre dans le sens de l'impression (la hauteur du cylindre L_0 est environ diminuée de moitié comme le montre la figure 5.30.b), ce qui n'était pas le cas pour les gyroïdes. La structure tridimensionnelle de ces dernières bloque en partie les déformations lors des traitements thermiques. Dans le cas des échantillons modèles (comme pour les gyroïdes), la dissolution du PVA crée un vide au sein des parois de la structure. Cette porosité ouverte est facilement comblée par la résine d'imprégnation. Le retrait axial est alors vraisemblablement lié au fait que la structure de l'élastomère s'effondre avant le durcissement de la résine lors de l'étape de réticulation.

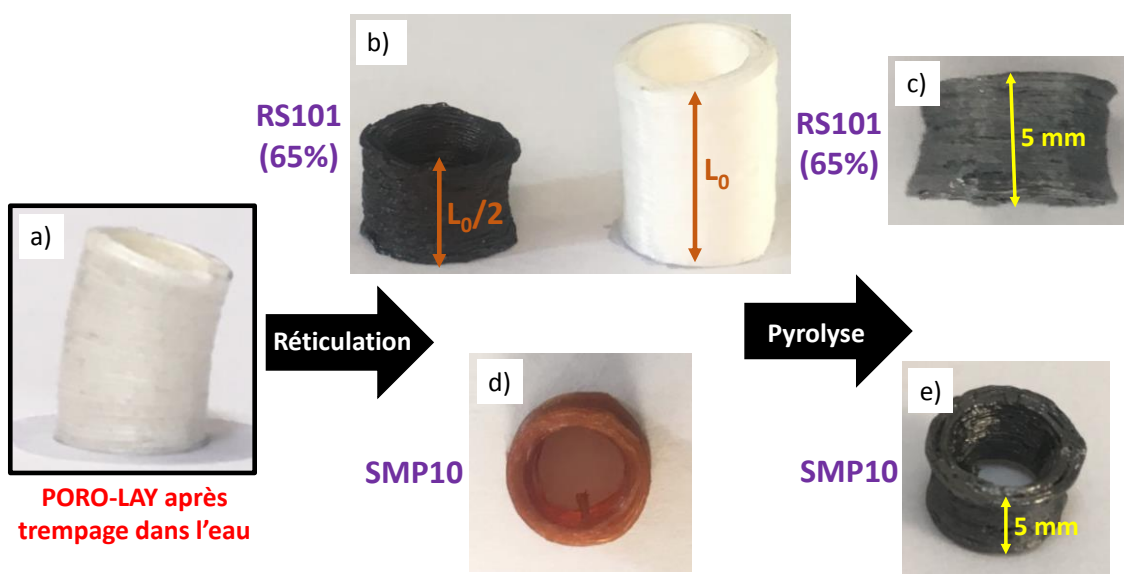


Figure 5.30 - Transformation des échantillons modèles avec le système PORO-LAY / RS101, échantillons (a) post impression 3D et trempage dans l'eau, (b) post réticulation, (c) post pyrolyse. Transformation des échantillons modèles avec le système PORO-LAY / SMP10, échantillons (a) post impression 3D et trempage dans l'eau, (d) post réticulation, (e) post pyrolyse.

A la suite de la réticulation, la pyrolyse n'induit quasiment aucune déformation supplémentaire (Figure 5.30.c,e). Contrairement au système PLA/SMP10, la structure semble présenter une bonne tenue mécanique apparente. Les cylindres post-pyrolyse issus du PORO-LAY ont donc été renforcés par CVI/CVD de SiC. Le gain massique moyen en SiC des échantillons issus du système « PORO LAY / RS101 » est de 300 %, alors qu'il est de plus de 450 % pour ceux issus du système « PORO LAY / SMP10 ». Ce résultat confirme que la résine

SMP10 se craquèle pendant la pyrolyse, augmentant ainsi la surface disponible pour le dépôt CVD. Bien que les échantillons issus de la structure PORO-LAY aient conservé une bonne intégrité jusqu'à la fin de l'élaboration, la déformation importante des cylindres par rapport à leur faible dimension n'a pas permis d'envisager de réaliser des essais mécaniques de compression axiale ou radiale. Les différents échantillons n'ont donc été soumis qu'à des tests d'oxydation sous air.

4.3. Résistance à l'oxydation des échantillons modèles

Des tests d'oxydation ont été réalisés par ATG sous air reconstitué sur les cylindres modèles, avant et après renforcement par CVD. Pour les échantillons pyrolysés non renforcés par CVI/CVD, une montée en température lente (2 °C/min) est appliquée jusqu'à 1200 °C. Ce programme temps-température a été aussi utilisé pour caractériser un résidu (sous forme de poudre) précéramique ex-SMP10 (après réticulation et pyrolyse) dépourvu de polymère PORO-LAY support. Les échantillons renforcés par CVI/CVD ont eux été soumis à une montée en température rapide (20 °C/min) jusqu'à 1200 °C et maintenus à cette température pendant 20 h. La variation relative de masse $\Delta m/m_0$ est tracée soit en fonction de la température pour les échantillons non renforcés et le résidu ex-SMP10, soit en fonction du temps pour les structures renforcées. Sans renforcement, on observe une oxydation quasi-totale de l'échantillon (perte de masse de 95 %) issu du système « PORO-LAY / RS101 » vers 1000 °C, avant la fin de la rampe de température (Figure 5.31.b). La première perte de masse correspond à l'évaporation de l'humidité résiduelle tandis que la seconde montre l'oxydation du carbone issu de la pyrolyse de la résine RS101 et du polymère PORO-LAY. Il persiste un résidu solide indéterminé (5 % massique) issu de l'oxydation du résidu de pyrolyse de l'élastomère (la résine RS101 ne laisse, elle, aucun résidu minéral après oxydation). Pour l'échantillon issu du système PORO-LAY / SMP10, la première perte de masse correspond aussi à l'évaporation de l'humidité. Le comportement à l'oxydation du résidu céramique ex-SMP10 (sans support) est, lui, très différent (Figure 5.31.b). On ne note aucune évolution de masse en dessous de 900 °C (contrairement à l'échantillon issu du système PORO-LAY / SMP10) puis une perte de masse très faible (0,5 % entre 900 °C et 1200 °C). Cette dernière peut sans doute être expliquée par l'oxydation de carbone libre au sein du résidu précéramique ex-SMP10 (10 % at de carbone libre comme explicité au chapitre 4).

L'oxydation de la céramique amorphe débute donc à partir de 900 °C avec une cinétique lente. Ces résultats nous confirment qu'après la pyrolyse des échantillons (850 °C sous N₂), il demeure un résidu de l'élastomère (formant le polymère support) qui est probablement riche en carbone, puisqu'il est très oxydable.

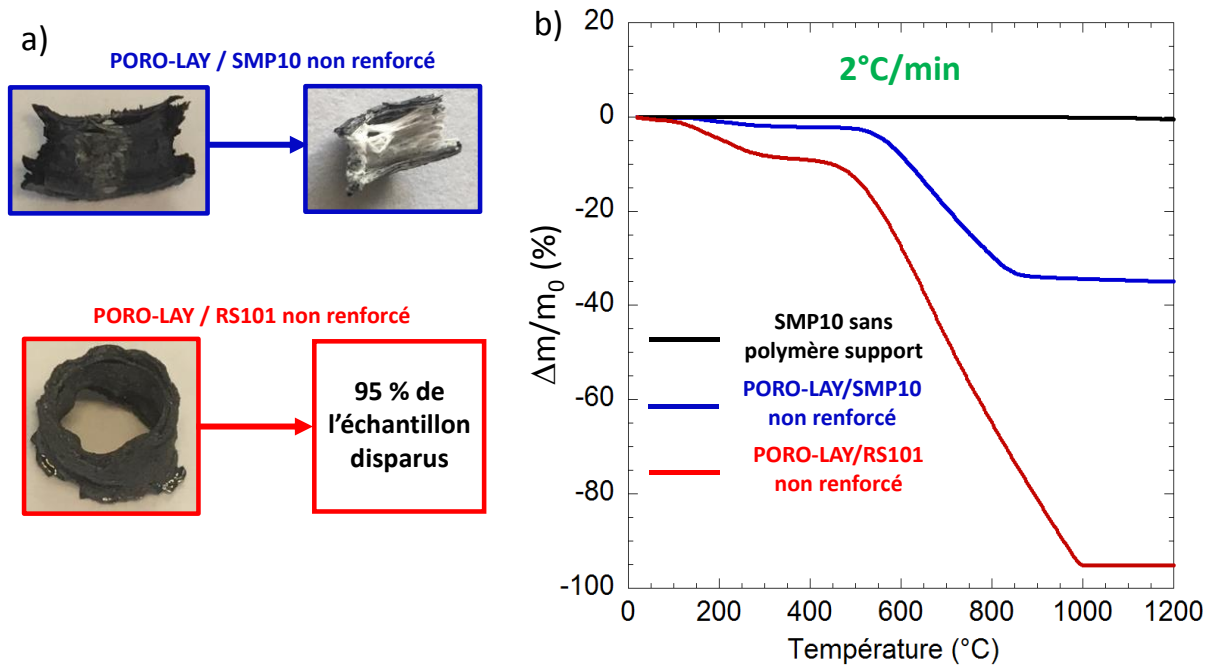


Figure 5.31 - (a) photographies des échantillons non renforcés avant et après oxydation, (b) variation relative de masse en fonction de la température pour les échantillons modèles non renforcés et pour le résidu ex-SMP10 sans support.

Pour l'échantillon issu du système PORO-LAY / SMP10, au cours de la seconde perte de masse (entre 600 et 900 °C), on a donc une compétition entre l'oxydation du carbone issu de la pyrolyse de l'élastomère, du carbone libre de la PDC (les deux entraînent une perte de masse) et du SiC de la PDC, provoquant un gain de masse. Ceci est confirmé par la pente de la perte de masse moins abrupte que celle observée pour l'échantillon issu du système PORO-LAY / RS101. La perte de masse finale de 35 % est donc majoritairement attribuée à l'oxydation du résidu issu de la pyrolyse de l'élastomère (en accord avec la [figure 5.9.b](#)). Après oxydation, la couche externe de PDC est recouverte d'une couche de silice de couleur blanche ([Figure 5.31.a](#)). L'échantillon garde sa forme, et la tenue mécanique apparente est aussi médiocre que celle de l'échantillon avant oxydation. L'échantillon issu du système « PORO-LAY / RS101 » et renforcé par CVD subit une perte de masse d'environ 26 % pendant la phase de montée en température ([Figure 5.32.b](#)). Cette dernière correspond exactement à la masse de l'échantillon avant le dépôt de SiC-CVD. L'oxygène a donc pénétré au cœur du matériau pour oxyder le carbone issu des polymères. Le trempage dans l'eau des

échantillons imprimés a dissous le PVA et donc fait apparaître un espace vide entre les couches. Le traitement thermique a certes entraîné un retrait volumique et donc un rapprochement des couches, mais un espace reste encore présent. La CVD n'a pas permis de combler la totalité de cet espace et le cœur de la structure est alors accessible à l'oxygène (Figure 5.33.a). On observe donc une oxydation active de tout le carbone présent au sein du matériau, créant ainsi des cavités qui diminuent potentiellement la résistance mécanique des échantillons. Pendant le palier de température à 1200 °C, SiC-CVD s'oxyde de manière passive (Figure 5.32.c). La cinétique est parabolique et le gain massique est très faible (0,2 % en \approx 20 h). En surface du matériau, l'échantillon a changé de couleur, probablement du fait de la couche de silice formée (Figure 5.32.a). Cela est confirmé par des clichés MEB qui montrent une oxydation préférentielle des zones les plus exposées à l'air, c.-à-d. la surface externe (Figure 5.33.b). Pour l'échantillon issu du système «PORO-LAY / SMP10», on a tout d'abord la compétition entre l'oxydation du carbone libre de la PDC, du carbone résiduel issu de la pyrolyse de l'élastomère, de la PDC et du SiC-CVD. La perte de masse d'environ 4,5 % entre 1 h et 14 h de traitement à 1200 °C est majoritairement attribuée à l'oxydation du résidu issu de la pyrolyse de l'élastomère. En comparant les échantillons issus du système « PORO-LAY / SMP10 » renforcés et non renforcés par CVI/CVD, on note que la perte massique est similaire (\approx 10 mg). Ceci nous permet de dire que la totalité du résidu issu de la pyrolyse de l'élastomère a été oxydée dans l'échantillon renforcé. Comme dans le cas de l'échantillon renforcé issu du système « PORO-LAY / RS101 », l'oxygène a donc pu pénétrer au sein du matériau, malgré la couche de SiC-CVD. Cependant la quantité de carbone est assez faible dans l'échantillon issu du système « PORO-LAY / SMP10 » (en comparaison avec l'échantillon issu du système PORO-LAY / RS101 ». L'oxydation de SiC de la PDC permet la formation de la silice (Figure 5.34.b), solide assurant une assez bonne tenue mécanique, alors que l'oxydation du carbone ne crée que des vides laissés par le départ des espèces volatiles (Figure 5.34.a). En conclusion, il est évident que le renforcement par CVD permet une amélioration significative de la résistance à l'oxydation des structures. On révèle cependant une oxydation au cœur de l'échantillon. Pour pallier ce problème, quelques heures supplémentaires de CVD pourraient peut-être permettre de boucher les zones accessibles à l'oxygène et donc de protéger le cœur du matériau de l'oxydation. L'utilisation de la résine RS101 à la place de la SMP10 permet la formation d'une proportion importante de carbone, qui est totalement éliminé par oxydation.

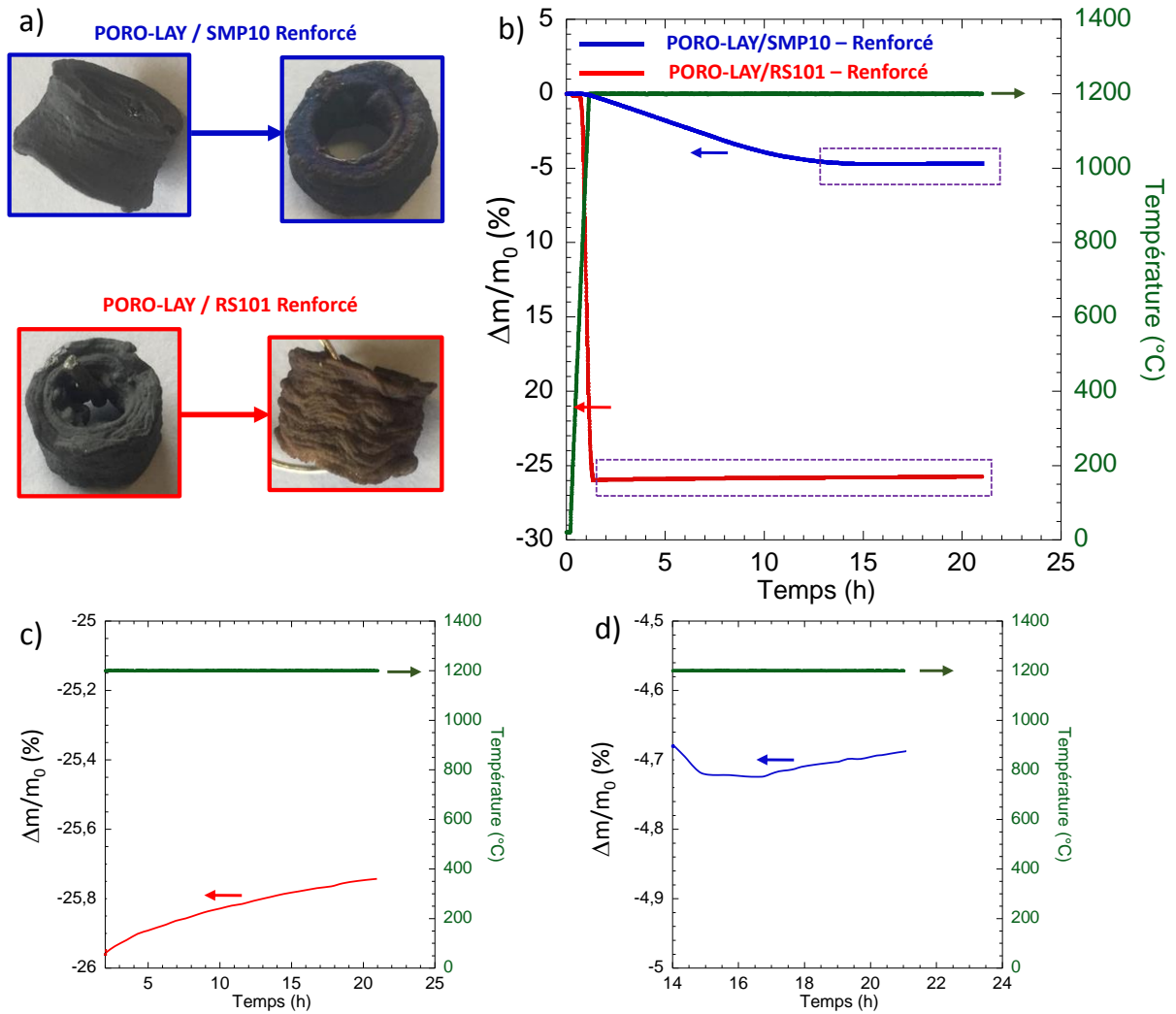


Figure 5.32 - (a) photographies des échantillons renforcés par CVD avant et après oxydation, (b) variation relative de masse en fonction du temps pour les échantillons modèles renforcés par CVD. Agrandissement pour l'oxydation du SiC-CVD pour le système (c) PORO-LAY/RS101, (d) PORO-LAY/SMP10.

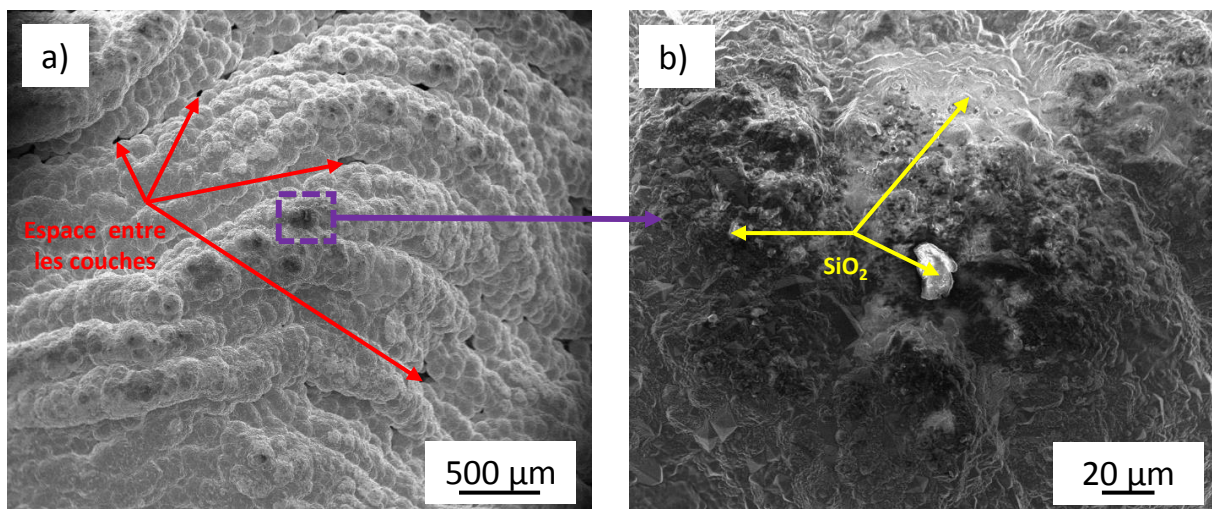


Figure 5.33 - Images MEB (SE) de la surface du dépôt de SiC (système PORO-LAY / RS101) après oxydation montrant (a) l'espace entre les couches d'impression, (b) les traces d'oxydation sur les zones exposées à l'air.

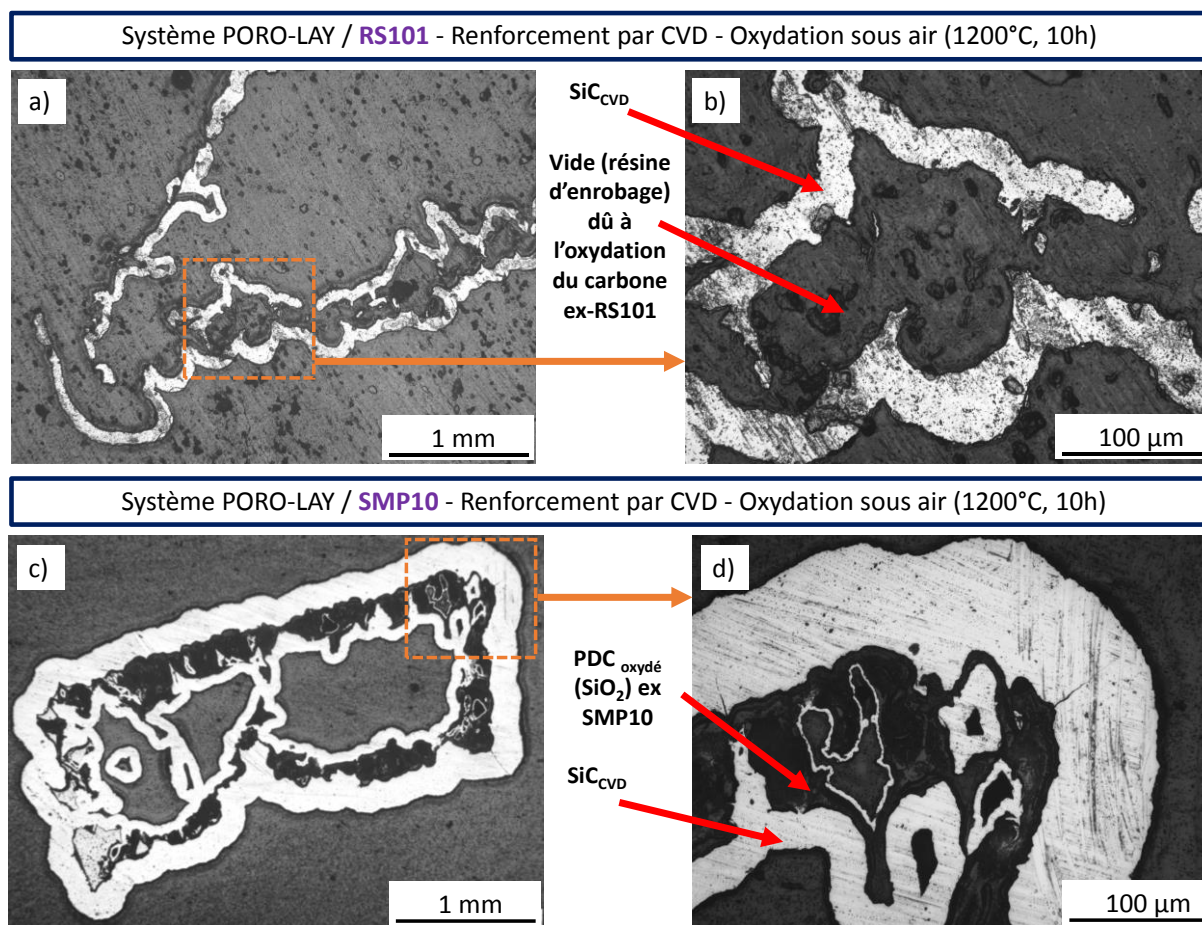


Figure 5.34 - Images au microscope optique d'un échantillon renforcé par CVD de SiC puis oxydé (10 h, 1200 °C) issu du système (a) PORO-LAY / RS101, (c) PORO-LAY / SMP10. Agrandissement d'une zone de l'échantillon issu du système (b) PORO-LAY / RS101, (d) PORO-LAY / SMP10.

5. Conclusion sur la céramisation de structures 3D plastiques

Des matériaux C / SiC-CVD ou PDC / SiC-CVD avec une porosité multi-échelle ont été réalisés pour une utilisation en tant que récepteur volumique dans une centrale solaire thermodynamique. Pour ce faire, des structures de géométrie complexe type gyroïde ont été conçues par CAO puis imprimées par dépôt de fil fondu (FDM). Ces structures ont la particularité d'avoir une porosité macroscopique intrinsèque, requise par l'application. Les structures sont imprimées soit en PLA, soit en fil PORO-LAY (polymère avec une microporosité révélée après traitement aqueux). Les structures ont ensuite été imprégnées par une résine thermodurcissable, de type phénolique (RS101, précurseur de carbone) ou polycarbosilane (SMP10, précurseur de SiC). La viscosité de la résine est un paramètre clé pour optimiser l'imprégnation des structures (la résine SMP10 est utilisée pure et la résine

RS101 est diluée dans l'éthanol). De plus, la microporosité du fil PORO-LAY facilite l'imprégnation des résines au sein des parois de la structure gyroïde. Après égouttage de la résine, un traitement thermique en deux étapes est réalisé : (i) réticulation sous air, afin de rendre la résine infusible, (ii) pyrolyse sous azote afin d'obtenir un résidu en carbone vitreux (ex-RS101) ou PDC à base de SiC (ex-SMP10). Les structures obtenues étant très friables, deux étapes de CVI/CVD de SiC avec le système MTS/H₂ permettent d'améliorer leur résistance mécanique apparente. Les microfissures sont bouchées et la surface spécifique de la structure gyroïde est recouverte d'une couche de SiC dense et épaisse. Malgré tout, le vide laissé par la décomposition du polymère support n'est pas totalement comblé par ces étapes de dépôt par voie gazeuse. Excepté un retrait volumique après pyrolyse, la structure à porosité multi-échelle est bien conservée après l'étape finale de CVI/CVD. Afin de pouvoir conclure sur le système « polymère support / résine d'imprégnation » qui donne les meilleurs résultats, il est nécessaire de distinguer deux points de vue :

(i) Si on ne se limite pas à une application en tant qu'absorbeur solaire, le procédé permet d'obtenir des structures de différentes compositions et géométries. Dans le cas où le carbone est un élément recherché dans la structure finale, la résine RS101 sera utilisée. Si on désire une structure avec des parois vides, le système PORO-LAY/RS101 sera privilégié. Il est possible d'optimiser le temps de dépôt par CVI/CVD pour combler plus ou moins le vide laissé par le départ du polymère support. On peut aussi imaginer déposer autre chose que SiC, tel que du pyrocarbone si le carbone est recherché, voire un oxyde. En résumé, avec les quatre systèmes (PLA/RS101, PLA/SMP10, PORO-LAY/RS101, PORO-LAY/SMP10), on peut obtenir des objets avec des propriétés mécaniques, structurales et de résistance à l'oxydation différente.

(ii) Si on se fixe une application en tant qu'absorbeur solaire, la résistance mécanique (obtenue dans tous les cas avec le traitement par CVI/CVD) et la résistance à l'oxydation sont les paramètres clés à privilégier. Pour cette dernière propriété, l'utilisation de la SMP10 est la meilleure des options considérées. De plus, quel que soit le polymère support, la SMP10 se craquèle pendant la pyrolyse, ce qui est favorable à l'infiltration par CVI/CVD. Le résidu post-pyrolyse doit être le plus poreux possible pour laisser diffuser les gaz réactifs à cœur. Avec le système PLA/SMP10, le résidu post pyrolyse est très fragile. Ce n'est pas du tout le cas pour le système PORO-LAY/SMP10 dont la résine a efficacement infiltré le polymère

support. Avec le système PLA/SMP10, le procédé est limité à des structures gyroïdes de 20 - 25 mm de côté. Pour des gyroïdes de plus grande taille, la quantité de résine déposée sur le PLA (et donc non imprégnée à cœur) ne permet pas d'obtenir une bonne tenue mécanique après pyrolyse. Ce n'est pas le cas avec le système PORO-LAY/SMP10 qui autorise la fabrication d'objets plus grands. En conclusion, si l'on envisage une production à grande échelle, le système PORO-LAY/SMP10 semble le mieux adapté.

Le procédé peut malgré tout être encore amélioré. Plusieurs pistes peuvent être envisagées : (i) mettre sous vide les structures gyroïdes pendant l'étape d'imprégnation de la résine thermodurcissable. Ceci pourrait améliorer l'imprégnation de la résine au cœur des parois et donc accroître la surface sur laquelle peut se faire le dépôt de SiC, à condition que le résidu post-pyrolyse soit relativement poreux, (ii) bloquer les structures gyroïdes pendant l'étape de traitement thermique pour éviter qu'elles se déforment, (iii) remplacer les structures gyroïdes initiales par une autre forme (par exemple avec des parois plus épaisses) qui minimiserait les déformations après traitement thermique, tout en gardant une épaisseur de paroi relativement faible pour pouvoir être comblée par CVI/CVD. Pour finir, il serait aussi intéressant d'étudier le comportement mécanique et de tenue au choc thermique, non pas d'échantillons modèles, mais de la structure gyroïde totale. En effet, dans ce cas et contrairement à la résistance à l'oxydation, la géométrie de la structure devrait jouer un rôle majeur sur les propriétés mécaniques du matériau (rigidité, résistance à la rupture).

Références bibliographiques

[BAILLY15] L. Bailly, Elaboration de composite SiC/SiC par PIP avec injection RTM et caractérisation, Rapport de stage, 2015, document interne au LCTS.

[DELETTREZ08] S. Delettrez, Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure silicium, Thèse de l'Université de Bordeaux I, N°3723, 2008. http://ori-oai.u-bordeaux1.fr/pdf/2008/DELETTREZ_SOPHIE_2008.pdf

[JANA17] P. Jana, E. Zera, G.D. Soraru, Processing of preceramic polymer to low density silicon carbide foam, Materials and Design, 2017, 116, 278-286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.010>

[KAUR14] S. Kaur, R. Riedel, E. Ionescu, Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane, Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34, 3571-3578. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.002>

[KHADERI14] S.N. Khaderi, V.S. Deshpande, N.A. Fleck, The stiffness and strength of the gyroïd lattice, International Journal of Solids and Structures, 2014, 51, 3866-3877. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.06.024>

[KOPINKE96] F.D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder, O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters – II. Poly(lactic acid), Polymer Degradation and Stability, 1996, 53, 329-342.

[RAHMAN16] A. Rahman, S.C. Zunjarrao, R.P. Singh, Effect of degree of crystallinity on elastic properties of silicon carbide fabricated using polymer pyrolysis, Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36, 3285-3292. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.010>

[SCHEFFER05] M. Scheffer, P. Colombo, Cellular Ceramics, 2005, 122-136.

[SREEJA10] R. Sreeja, A. Painuly, T.V. Sebastian, S. Packirisamy, Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composite, Materials Science and Engineering B, 2010, 168, 204-207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2009.12.033>

[WOHLGEMUTH01] M. Wohlgemuth, N. Yufa, J. Hoffman, E. Thomas, Triply periodic bicontinuous cubic microdomain morphologies by symmetries, *Macromolecules*, 2001, 34, 6083-6089. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0019499>

Conclusion générale de la thèse

L'objectif était de concevoir des architectures alvéolaires à porosité contrôlée qui soient compatibles avec une utilisation dans les récepteurs solaires volumiques des futures centrales thermodynamiques. Grâce à des procédés innovants, trois types de matériaux céramiques ont pu être synthétisés et caractérisés à partir de préformes décrites dans la [figure 6.1](#) :

(i) Des échantillons de balsa ont été percés par découpe laser pour créer une macroporosité. Ces échantillons ont été transformés en carbone (étape de pyrolyse) puis en TiC (étape de RCVD) et renforcés par CVD de SiC. Une fine couche de SiC (2 μm) permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques. Du fait de la mauvaise infiltration du SiC-CVD au cœur des échantillons, la résistance à l'oxydation des matériaux TiC-SiC est assez faible. Elle ne compromet toutefois pas leur tenue mécanique.

(ii) Des structures en céramique poreuse (SiC) ont été élaborées par impression 3D (projection de liant). Une première étape de PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) avec une résine précéramique (AHPCS) a permis d'améliorer la tenue mécanique des échantillons, néanmoins encore très friables à ce stade. La microporosité contrôlée volontairement générée a pu être bouchée par une étape de CVI avant le renforcement externe des ligaments par une étape finale de CVD. Une étude comparative des différentes propriétés (structurales, mécaniques, thermiques ...) a été réalisée avant et après traitements CVI/CVD. Ces derniers ont permis de boucher près de 85 % de la microporosité des ligaments. La consolidation par voie gazeuse a permis d'améliorer à la fois les propriétés mécaniques, la résistance à l'oxydation et la conductivité thermique des échantillons. Ces derniers présentent par ailleurs une très bonne tenue aux chocs thermiques sous air.

(iii) Des structures en polymère thermo-fusible et de géométrie complexe (structures gyroïdes) ont été élaborées par impression 3D de fil chaud (Fused Deposition Modeling – FDM). Ces structures ont été imprégnées par une résine précurseur de SiC (AHPCS) ou de carbone (résine phénolique). La réticulation et la pyrolyse de cette résine ont permis d'obtenir un résidu (carbone ou céramique) dont la géométrie est semblable à celle de la pièce imprimée initialement. Une dernière étape de consolidation par CVD a permis

d'améliorer significativement les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation. Le procédé peut être élargi à tout type de géométrie (compatible avec la résolution de l'imprimante 3D). Cependant, plus les parois sont fines, plus la structure est susceptible de se déformer pendant les étapes de traitement thermique.

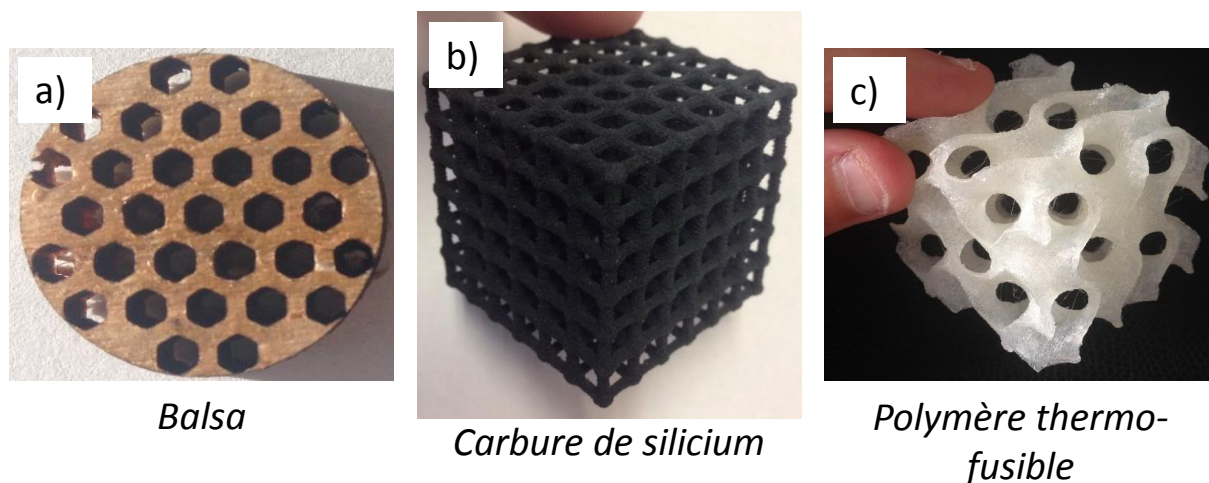


Figure 6.1 - Trois différentes préformes utilisées pour les trois différents procédés, (a) échantillon de balsa découpé par laser, (b) échantillon poreux en carbure de silicium réalisé par impression 3D de projection de liant, (c) échantillon en polymère thermo-fusible réalisé par impression 3D de fil chaud.

L'innovation de ce travail de thèse résulte donc de l'association inédite de plusieurs procédés:

- La découpe laser, la transformation par RCVD et le renforcement par CVD pour les céramiques biosourcées issues du balsa.
- L'impression 3D par projection de liant, le procédé PIP et la CVI/CVD pour les structures 3D périodiques issues de poudre de SiC.
- L'impression 3D de fil chaud, le procédé PIP et la CVD pour les structures 3D périodiques ex-polymères thermo-fusibles.

Pour les trois différentes stratégies, on note deux caractéristiques communes indispensables à l'obtention de structures compatibles avec le cahier des charges demandé :

- Les trois matériaux finaux possèdent une porosité multi-échelle. La macroporosité ouverte est indispensable pour l'application en tant que récepteur solaire car c'est au travers des macropores que le fluide caloporteur circule et reçoit l'énergie du solide. Pour les échantillons de balsa, la macroporosité est créée par découpe laser. Pour les structures imprimées en 3D, il est possible de la contrôler simplement par CAO. La

microporosité est intrinsèque à la structure du balsa alors qu'elle peut être contrôlée lors des deux étapes d'impression 3D en jouant sur la nature des polymères ou du mélange de poudres. La microporosité ouverte, elle, est indispensable aux étapes de RCVD et de CVI, car elle permet l'accès des gaz réactifs au cœur des matériaux.

- Quoi qu'il en soit, pour les trois stratégies, la CVD de SiC reste indispensable. SiC est un matériau de référence pour la conception des récepteurs solaires. En particulier, lorsqu'il est obtenu par CVD, il améliore significativement les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation. Sans cette étape de consolidation par voie gazeuse, les structures présenteraient des propriétés médiocres, insuffisantes pour répondre à l'application.

Pour pouvoir comparer l'efficacité des trois procédés, une géométrie 3D commune aurait pu être envisagée. Cependant, il est difficile voire impossible d'obtenir une même structure par les trois techniques (découpe laser, FDM, projection de liant) et qui pourrait faire l'objet de tests (mécaniques ou autres).

Sur un plan structural, la découpe laser est très limitée. En effet, les pores sont nécessairement des canaux parallèles avec une longueur limitée : les échantillons ont tendance à s'enflammer lors du perçage de pores supérieurs à 5 mm de long. De plus, les parois ne doivent pas être trop épaisses pour assurer une transformation totale des échantillons par RCVD. L'impression 3D permet l'obtention de structures de géométrie complexe. L'épaisseur des parois ou ligaments est néanmoins limitée ($\approx 800 \mu\text{m}$). Le traitement thermique d'échantillons de balsa entraîne un retrait volumique isotrope important (mais contrôlable) au cours du procédé. La transformation d'échantillons en polymère organique se fait avec une déformation anisotrope (accentuée dans le sens de l'impression des structures) lors de la pyrolyse de la résine d'imprégnation. La mise en œuvre d'échantillons poreux en céramiques par projection de liant n'admet quasiment aucune déformation au cours du procédé. Au final, en termes de complexité géométrique des structures et de variations dimensionnelles au cours du procédé, la technique associant l'impression 3D par projection de liant et le renforcement par CVI/CVD semble la plus avantageuse.

Si l'on passe en revue les propriétés indispensables à l'application en tant que récepteur solaire, les trois procédés conduisent à des échantillons mécaniquement très résistants. La couche de SiC-CVD améliore significativement les propriétés mécaniques des trois types de structures. Ce n'est donc pas ce point qui sera limitant. Les structures TiC/SiC obtenues par transformation d'échantillons de balsa ont une résistance à l'oxydation médiocre. Les structures PDC / SiC-CVD ou SiC_{particule} / PDC / SiC-CVD obtenues par les procédés utilisant l'impression 3D sont les plus intéressants en termes de tenue à l'oxydation. La céramique ex-résine (PDC) s'oxydant plus rapidement que le SiC-CVD, il est nécessaire de minimiser sa proportion. La PDC est très minoritaire dans le procédé de fabrication par projection de liant. Pour le procédé de transformation des structures complexes en polymère organique, la décomposition du polymère entraîne l'apparition de cavités, difficiles à combler par CVD. Cette porosité interne peut potentiellement limiter les transferts thermiques au sein des parois de la structure. Le matériau issu du procédé d'impression 3D par projection de liant admet donc les propriétés thermiques et de tenue à l'oxydation les plus avantageuses pour l'application.

Les trois procédés pourraient être réalisés à l'échelle industrielle. Pour la conception des préformes, la découpe laser (ou jet d'eau) de gros échantillons n'est pas du tout un frein. Pour la découpe laser, des épaisseurs supérieures seraient même sans doute découposables sous atmosphère inerte. En ce qui concerne l'impression 3D (FDM et projection de liant), des plateaux de grandes dimensions peuvent être utilisés. Les structures étant périodiques et sans support, il n'y a pas de limitation de taille. De même pour les traitements en voies gazeuses (RCVD, CVD, CVI), des entreprises spécialisées (Safran Ceramics par exemple) peuvent réaliser le renforcement de structures de grandes tailles. Parmi les trois procédés, celui de réplique avec l'étape de pyrolyse de la résine déposée sur les structures en polymère organique pourrait poser des difficultés pour réaliser des structures de grande dimension. Une distribution non uniforme de la résine et le simple poids de l'objet entraîneraient à coup sûr une déformation de la structure lors des traitements de réticulation et de pyrolyse.

Des perspectives peuvent donc être envisagées afin d'améliorer chaque procédé : (i) il est primordial d'augmenter la résistance à l'oxydation des structures TiC-SiC issues des échantillons de balsa, par exemple en infiltrant davantage SiC pour protéger le cœur du

matériau. Pour cela, une optimisation des conditions de CVI ou la réalisation d'un dépôt CVD externe plus épais et étanche pourraient être réalisées. (ii) Pour les structures céramiques mises en forme par projection de liant, il serait judicieux de poursuivre l'étape de CVI quelques heures supplémentaires afin d'essayer de tendre vers une porosité microscopique nulle des ligaments. Il serait aussi judicieux de faire varier la porosité microscopique des ligaments lors de l'impression 3D par projection de liant, en modifiant la composition du mélange de poudres. On pourrait ainsi analyser l'influence de la proportion de SiC-CVI/CVD sur les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du matériau final après les étapes de CVI/CVD. Enfin, afin de valider le procédé, la transformation de structures ayant d'autres géométries pourrait être envisagée. (iii) Pour les structures issues de la réplique de polymères organiques, une amélioration du procédé consistera à éviter ou au moins à contrôler la déformation lors des étapes de traitement thermique. Une optimisation des conditions de CVI/CVD pourrait également aider à boucher la quasi-totalité de la porosité ouverte laissée par la décomposition du polymère organique. Des tests mécaniques sur les structures gyroïdes, qui n'ont pas pu être réalisés lors de la thèse, pourraient montrer l'apport du traitement CVD au procédé de céramisation. Enfin, de même que précédemment et afin de valider le procédé, la transformation de structures ayant d'autres géométries pourrait être envisagée.

Exceptés les matériaux TiC-SiC issus de la transformation du balsa, la majorité des caractérisations a été réalisée sur une partie seulement des structures finales ou sur des objets modèles. Il serait donc judicieux de prendre en compte l'effet de la structure sur les propriétés des céramiques obtenues en réalisant des tests mécaniques et de résistance à des chocs thermiques non pas sur des échantillons modèles mais sur la structure globale. Enfin, afin de s'assurer que le matériau réponde au cahier des charges imposé par l'application, il serait préférable de réaliser des tests plus représentatifs des conditions réelles de fonctionnement, par exemple en combinant un rayonnement de forte puissance à un écoulement d'air forcé.

Résumé

L'objectif était de concevoir et réaliser des architectures alvéolaires performantes pour les récepteurs solaires volumiques des futures centrales thermodynamiques. Trois stratégies différentes sont envisagées pour l'ébauche des préformes carbonées ou céramiques : (i) la synthèse de matériaux biomorphiques issus de la découpe de balsa, (ii) l'élaboration de structures céramiques par projection de liant et (iii) la réplique de structures polymères réalisées par impression 3D, à l'aide d'une résine précurseur de carbone ou céramique. Dans tous les cas, les préformes crues sont converties par pyrolyse en C ou SiC et une étape d'infiltration/revêtement de SiC par CVD (Chemical Vapor Deposition) achève la fabrication des structures céramiques. Une étape intermédiaire de RCVD (Reactive CVD) a été mise en œuvre au cours de la première voie, afin de convertir la structure carbonée microporeuse en TiC. La composition, la microstructure et l'architecture poreuse des structures céramiques ont tout d'abord été caractérisées. Les propriétés thermomécaniques et la résistance à l'oxydation ont aussi été analysées. La perméabilité et les propriétés thermo-radiatives, qui sont également deux facteurs importants pour l'application, ont également été considérées.

Mots-clés : CVD/RCVD, PIP, impression 3D, structures alvéolaires, récepteur solaire

Abstract

The aim was to design and create efficient cellular architectures for volumetric solar receivers used in the future thermodynamic power plants. Three strategies are considered for the creation of ceramic or carbon preforms: (i) the synthesis of biomorphic materials resulting from the cutting of balsa, (ii) the elaboration of ceramic structures by binder jetting and (iii) the replication of polymer structures made by 3D printing, using a carbon or ceramic precursor resin. In all cases, the green preforms are converted by pyrolysis to C or SiC and an infiltration/coating step of SiC by CVD (Chemical Vapor Deposition) completes the manufacture of the ceramic structures. An intermediate step of RCVD (Reactive CVD) was implemented during the first strategy to convert the microporous carbonaceous structure into TiC. The composition, the microstructure and the porous architecture of the ceramic structures were first characterized. The thermomechanical properties and the oxidation resistance have also been analyzed. Permeability and thermo-radiative properties, which are also two important factors for the application, were also considered.

Keywords: CVD/RCVD, PIP, 3D-printing, cellular structures, solar receiver