



HAL
open science

Impact de l'utilisation de polycarbosilane dans l'élaboration de composites ZrC/SiC par frittage SPS

Hatim Laadoua

► **To cite this version:**

Hatim Laadoua. Impact de l'utilisation de polycarbosilane dans l'élaboration de composites ZrC/SiC par frittage SPS. Matériaux. Université de Limoges, 2019. Français. NNT : 2019LIMO0098 . tel-02477632

HAL Id: tel-02477632

<https://theses.hal.science/tel-02477632>

Submitted on 13 Feb 2020

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.

Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)
Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

LAADOUA Hatim

Le 19 décembre 2019

Impact de l'utilisation de polycarbosilane dans l'élaboration de composites ZrC/SiC par frittage SPS

Thèse dirigée par **Sylvie FOUCAUD**

Co-encadrants : **Romain LUCAS** et **Nicolas PRADEILLES**

JURY :

Rapporteurs

Mme. Laurence MAILLE, Maître de Conférences, HDR, Laboratoire LCTS, Université de Bordeaux

M. Jean-Marc CHAIX, Directeur de Recherche CNRS, Laboratoire SIMaP, Grenoble

Examineurs

Mme. Geneviève POURROY, Directrice de Recherche CNRS, IPCMS, Université de Strasbourg

Mme. Marianne BALAT-PICHELIN, Directrice de Recherche CNRS, PROMES, Odeillo

M. Romain LUCAS, Maître de Conférences, HDR, IRCER, Université de Limoges

M. Nicolas PRADEILLES, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

Mme. Sylvie FOUCAUD, Professeure, IRCER, Université de Limoges





« The three great essentials to achieve anything worthwhile are: hard work, stick-to-itiveness, and common sense »

Thomas A. Edison



À mes parents, ma grand-mère, mes proches, et ma bien-aimée



Les travaux de recherche qui font l'objet de ce manuscrit ont été réalisés au sein de l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, UMR CNRS 7315) à Limoges.

Tout d'abord, je tenais à remercier Messieurs Thierry CHARTIER et Philippe THOMAS, directeurs de l'IRCER, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie également Madame Marianne BALAT-PICHELIN, Directrice de Recherche CNRS au laboratoire PROMES à Font-Romeu-Odeillo, d'avoir accepté de présider le jury de thèse. Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à Madame Laurence MAILLE, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux, et Monsieur Jean-Marc CHAIX, Directeur de Recherche CNRS au laboratoire SIMaP à Grenoble, de m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en qualité de rapporteurs. Mes remerciements vont également à Madame Geneviève POURROY, Directrice de Recherche CNRS au laboratoire IPCMS à Strasbourg, d'avoir accepté d'examiner ces travaux en qualité d'examineur.

Ensuite, j'adresse de chaleureux remerciements à Madame Sylvie FOUCAUD et Messieurs Romain LUCAS et Nicolas PRADEILLES, pour la qualité de leur encadrement, leur disponibilité et leur soutien indéfectible durant ces trois années de thèse. Je leur suis profondément reconnaissant d'avoir pris le temps à chaque fois de m'écouter et de me faire bénéficier de leurs compétences scientifiques.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler : Etienne LABORDE pour les analyses et l'exploitation des résultats XPS ; Marina SOUSTRE et Solange DEGOT pour les analyses thermogravimétriques et les analyses élémentaires ; Marion VANDENHENDE pour sa disponibilité lors des traitements thermiques, en particulier les essais SPS. Je remercie également Emeline RENAUDIE, Patrice DUPORT, Richard MAILLET, Yves CHAMPAVIER et Pierre CARLES pour leur aide au quotidien sur les différents équipements de caractérisation.

Enfin un grand merci à toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et d'échanger de tout et de rien. Je pense à Fadoua, Sofien, Yassine, Simon, Vincent, Maxime, Assil, Nilesh, Moustapha, David, Siham, Imane, Halima, Lucas, Lizeth, Khaoula, Hamza, Mariana, Léna, Réda.

Mes derniers remerciements vont à mes chers parents qui se sont sacrifiés pour me voir réussir. Si je suis arrivé là c'est grâce à vous et pour vous. Je remercie également mon frère Anas, ma sœur Hajar, et ma petite-nièce adorée Zineb pour leur soutien sans faille durant toutes ces années. Il m'est impossible d'oublier Ons pour son aide et d'avoir été à mes côtés pour me remonter le moral surtout pendant la période de rédaction. Merci également au reste de mes amis et ma famille d'avoir été toujours présents pour me soutenir.

Je dédie ce manuscrit de thèse à ma grand-mère Mariam qui nous a quitté cette année. Celle qui m'a accompagnée durant mes premiers pas à l'école maternelle. Tes sourires, ta bonne humeur et tes chansons vont nous manquer. Tu resteras à jamais dans nos esprits. Que ton âme repose en paix. Je t'aime.





Sommaire

Sommaire

SOMMAIRE	11
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	21
I.1. Céramiques non-oxydes	21
I.2. Carbures ZrC et SiC	23
I.2.1. Propriétés intrinsèques	23
I.2.1.1. Diagrammes de phases.....	23
I.2.1.2. Propriétés structurales	25
I.2.1.3. Propriétés mécaniques	28
I.2.2. Méthodes de synthèse.....	33
I.2.2.1. Voie solide	33
I.2.2.2. Voie gazeuse	35
I.2.2.3. Voie liquide.....	36
I.2.3. Densification des monolithes ZrC et SiC.....	42
I.2.3.1. Frittage conventionnel.....	42
I.2.3.2. Frittage non-conventionnel	45
I.2.4. Comportement des monolithes en conditions extrêmes	49
I.2.4.1. Dilatation thermique.....	49
I.2.4.2. Tenue mécanique	51
I.2.4.3. Fluage.....	53
I.2.4.4. Comportement à l'oxydation	54
I.3. Composites ZrC/SiC.....	61
I.3.1. Différents types de composites	61
I.3.2. Élaboration des composites ZrC/SiC	61
I.3.2.1. Voie solide	62
I.3.2.2. Voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDC).....	63
I.3.2.3. Voie hybride.....	65
I.3.3. Relation microstructures/propriétés	67
I.3.3.1. Propriétés mécaniques	67
I.3.3.2. Comportement à l'oxydation	70
I.4. Conclusions	74
CHAPITRE II. METHODES EXPERIMENTALES.....	79
II.1. Méthodes de caractérisation physico-chimiques.....	79
II.1.1. Poudres d'oxycarbures de zirconium.....	79
II.1.1.1. Granulométrie laser	79
II.1.1.2. Analyse chimique élémentaire.....	80
II.1.1.3. Diffraction des rayons X.....	80

II.1.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	81
II.1.1.5. Microscopie électronique en transmission (MET)	81
II.1.1.6. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	81
II.1.2. Polymère SMP-10	82
II.1.2.1. Analyse chimique élémentaire	82
II.1.2.2. Spectroscopie infrarouge (ATR-IR)	83
II.1.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	84
II.1.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse (MS)	84
II.1.3. Massifs ZrC/SiC	85
II.1.3.1. Mesure de densité et de porosité ouverte par poussée d'Archimède	85
II.1.3.2. Microscopie électronique en transmission sur les massifs	85
II.1.3.3. Mesure des constantes élastiques apparentes par méthode ultrasonore	86
II.1.3.4. Mesure de microdureté par indentation Vickers	87
II.2. Réactifs et gaz utilisés	89
II.2.1. Caractérisation de la poudre de noir de fumée	89
II.2.2. Caractérisations de la poudre de zircone	90
II.2.3. Caractérisations de la poudre commerciale de SiC	91
II.3. Procédé d'élaboration des composites ZrC/SiC	93
II.3.1. Synthèse du carbure de zirconium par carboréduction	93
II.3.2. Broyage de l'oxycarbure synthétisé	94
II.3.3. Préparation des mélanges ZrC/polymère	95
II.3.3.1. Cas du mélange ZrC/polymère	95
II.3.3.2. Cas du mélange ZrC fonctionnalisé/polymère	95
II.3.4. Frittage flash (SPS: Spark Plasma Sintering)	96
II.3.5. Polissage des matériaux élaborés	97
CHAPITRE III. PREPARATION DES SYSTEMES HYBRIDES	101
III.1. Poudres synthétisées	102
III.1.1. Composition chimique et morphologie des poudres	102
III.1.2. Optimisation de la granulométrie des poudres	105
III.2. Polymère commercial SMP-10	110
III.2.1. Caractérisations structurales du polymère SMP-10	110
III.2.1.1. Spectroscopie infrarouge	110
III.2.1.2. Spectroscopie de RMN (^{29}Si) à l'état liquide	112
III.2.2. Comportement thermique du polymère SMP-10	113
III.2.2.1. Analyse ATG/SM	113
III.2.2.2. Spectroscopie de RMN (^{29}Si) à l'état solide et DRX	115
III.3. Système ZrC/SMP-10	116
III.3.1. Préparation des mélanges	116
III.3.2. Caractérisations morphologiques et chimiques du système ZrC/10wt%SiC	117

III.4. Système ZrC fonctionnalisé/SMP-10.....	121
III.4.1. Fonctionnalisation de la poudre synthétisée.....	122
III.4.2. Caractérisation morphologique et chimique du mélange ZrC fonctionnalisée/10 wt%SiC.....	124
CHAPITRE IV. DENSIFICATION DES SYSTEMES HYBRIDES.....	131
IV.1. Optimisation des paramètres de frittage.....	131
IV.1.1. Choix des paramètres expérimentaux.....	131
IV.1.2. Optimisation de la température de conversion.....	133
IV.1.3. Optimisation de la température de frittage.....	139
IV.1.4. Optimisation de la quantité du polymère.....	144
IV.1.5. Conclusion intermédiaire.....	151
IV.2. Influence de la préparation des composites ZrC/SiC.....	154
IV.2.1. Comportement en densification des différents mélanges.....	154
IV.2.2. Impact de la fonctionnalisation de la poudre de ZrC sur la microstructure.....	162
IV.2.2.1. Cas du composite ZrC-10P.....	163
IV.2.2.2. Cas du composite ZrCF-10P.....	167
IV.2.2.3. Conclusion intermédiaire.....	169
CONCLUSION GENERALE.....	175
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	181
ANNEXE.1.....	197
A. Calculs des masses des réactifs pour la carboréduction.....	197
B. Calculs des nuances ZrC/polymère.....	197
C. Fonctionnalisation de ZrC par ACDMS.....	198



Introduction générale



Introduction générale

Les céramiques non-oxydes sont considérées comme des candidats potentiels pour les applications à haute température, en raison de leur haute réfractarité et leurs bonnes propriétés thermomécaniques. Parmi ces céramiques non-oxydes, les carbures présentent les plus hautes températures de fusion et peuvent donc être utilisés pour l'élaboration des matériaux structuraux destinés à des applications aérospatiales ou nucléaires. À titre d'exemple, le carbure de zirconium est pressenti comme une alternative aux alliages de zirconium (Zircaloy) en tant que matériau de gainage de combustible nucléaire notamment grâce à sa haute température de fusion, sa transparence aux neutrons, ainsi que sa bonne résistance aux produits de fission. Toutefois, l'utilisation du carbure de zirconium à haute température est limitée par sa faible résistance à l'oxydation en présence d'oxygène.

Pour pallier cette limitation, la littérature met en évidence l'utilisation des matériaux à base de carbure de silicium. En effet, en plus de ses bonnes propriétés thermomécaniques, le carbure de silicium présente une bonne résistance à l'oxydation à haute température, notamment à travers la formation d'une couche de silice protectrice en surface, limitant la diffusion d'oxygène en profondeur. L'élaboration des composites ZrC/SiC permettrait alors de coupler la haute réfractarité du carbure de zirconium et la bonne résistance à l'oxydation du carbure de silicium.

De plus, les propriétés recherchées de ces matériaux vont dépendre étroitement de la qualité des composites élaborés en termes d'homogénéité de composition, de répartition des phases constitutives du composite, et de leurs microstructures. Dans ce contexte, le défi consiste alors à obtenir un composite ZrC/SiC avec une microstructure dense et une répartition fine et homogène des phases. Parmi les voies d'élaboration présentes dans la littérature, la voie des polymères précéramiques est considérée comme une alternative prometteuse pour accéder à une homogénéité compositionnelle et microstructurale. Toutefois, le frittage des composites élaborés par la voie des polymères précéramiques nécessite souvent une étape de réticulation préalable, qui peut parfois altérer la composition chimique du polymère, notamment par l'introduction d'oxygène.

L'objectif de ces travaux de thèse réside dans l'élaboration des composites ZrC/SiC denses ($\rho_{\text{relative}} > 96\%$) avec une répartition fine et homogène des phases. Pour ce faire, une voie dite « hybride » qui consiste à préparer des mélanges homogènes contenant une poudre synthétisée de ZrC et un polymère précéramique de SiC a été utilisée. Cette voie requiert dans un premier temps un contrôle de la qualité des matières premières en termes de pureté et de granulométrie. La densification des mélanges élaborés, sera entreprise par frittage non-conventionnel à l'aide d'un dispositif SPS (Spark Plasma Sintering). La présence du polymère dans les mélanges nécessitera la mise en place d'un traitement thermique particulier en une seule étape, qui permettra de favoriser la conversion du polymère en céramique et assurera en même temps la densification du composite.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'étude bibliographique des systèmes ZrC/SiC en se focalisant dans un premier temps sur les propriétés physico-chimiques intrinsèques et les voies d'élaboration des carbures ZrC et SiC. Dans un second temps, les travaux de la littérature portant sur le comportement de ces carbures en conditions extrêmes seront explicités et justifieront le choix de l'élaboration des composites ZrC/SiC. Enfin, les méthodes d'élaboration de ces composites seront présentées tout en mettant en évidence les relations entre les microstructures obtenues et les propriétés finales des composites.

Le second chapitre aura pour objectif de présenter les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques employées, ainsi que d'expliciter les protocoles expérimentaux adoptés pour l'élaboration des composites ZrC/SiC. Il abordera également la caractérisation des matières premières dans le but de vérifier leur pureté.

Le troisième chapitre se focalisera sur la préparation des mélanges hybrides poudre/polymère. Il abordera dans un premier temps le contrôle de la qualité des poudres ZrC synthétisées en termes de composition chimique et de granulométrie. Dans un second temps, la structure chimique du polymère et son comportement thermique seront évalués afin de vérifier sa pureté et son rendement céramique. Ce dernier servira par la suite pour préparer des mélanges poudre/polymère et poudre fonctionnalisée/polymère, respectivement. La dernière partie du chapitre sera axée alors sur les caractérisations morphologiques et chimiques des deux mélanges préparés afin d'examiner leur homogénéité.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre sera axé sur la mise en forme des composites ZrC/SiC par frittage SPS. L'objectif de ce chapitre est d'obtenir des composites ZrC/SiC denses, tout en ayant une répartition fine et homogène de la phase SiC au sein de la matrice ZrC. Une première étape sera consacrée à l'optimisation des paramètres de frittage, de manière à mettre en place un traitement thermique de conversion/frittage permettant la conversion totale du polymère en céramique et tout en assurant la densification. Une fois le cycle de conversion/frittage optimisé, la seconde étape du chapitre traitera de l'influence de l'ajout de SiC sur la densification et statuera sur la composition chimique optimale permettant d'avoir une meilleure densification. Après avoir optimisé le cycle de conversion/frittage et la teneur en SiC, trois mélanges seront préparés différemment afin d'étudier leur comportement au frittage. Les comportements au frittage et les microstructures de ces trois types de composites seront confrontés et comparés. Finalement, une étude des joints de grains à haute résolution sera menée sur les composites denses afin de mettre en exergue la présence ou non des phases secondaires.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale qui résumera les principaux résultats obtenus dans les différents chapitres et proposera des perspectives à ces travaux de thèse.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I. Synthèse bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter, de façon non-exhaustive, les travaux de la littérature portant sur l'élaboration des composites ZrC/SiC. Une première partie sera consacrée à la présentation des propriétés physico-chimiques intrinsèques des carbures ZrC et SiC. Ces propriétés étant dépendantes des méthodes d'élaboration, la deuxième partie sera dédiée à la description des voies de synthèse et de densification de ces carbures tout en les comparant d'un point de vue du contrôle de la pureté et de la granulométrie. En vue d'une application à haute température, le comportement de ces monolithes en conditions extrêmes sera étudié dans une troisième partie et justifiera le choix des composites particulières ZrC/SiC. Enfin, les voies d'élaboration de ces composites et leur influence sur la microstructure et les propriétés physico-chimiques feront l'objet d'une quatrième partie et justifieront de la démarche expérimentale suivie au cours de ces travaux.

I.1. Céramiques non-oxydes

Dans des domaines d'application tels que l'aéronautique, l'aérospatiale ou le nucléaire, l'utilisation des matériaux fonctionnant sous des conditions sévères d'environnement et de contraintes mécaniques est fortement recommandée [1, 2]. Parmi ces matériaux, les céramiques non-oxydes s'avèrent être des candidats potentiels pour les applications à haute température en raison de leur température de fusion élevée ($T_f > 2000$ °C) ainsi que leurs propriétés thermomécaniques intéressantes. Les différentes familles de matériaux dont la température de fusion est supérieure à 2000 °C sont répertoriées sur la figure I.1 [3].

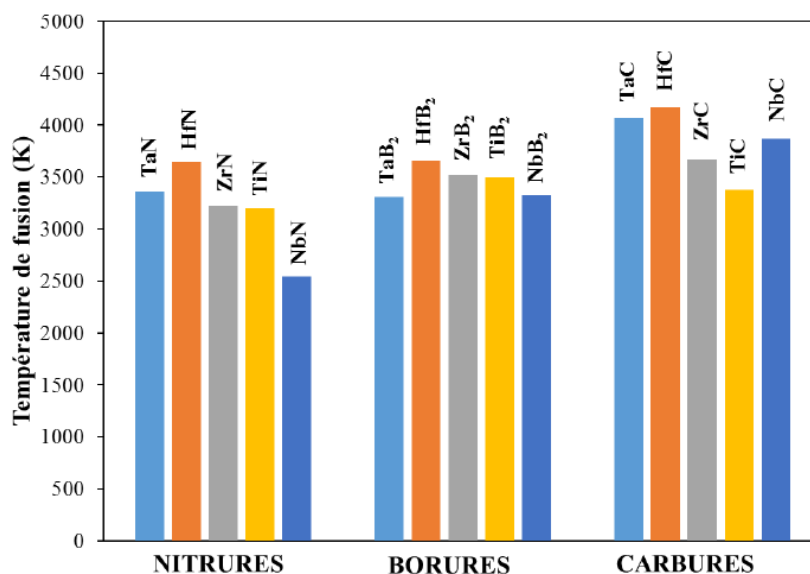


Figure I.1. Différentes familles de matériaux avec une température de fusion supérieure à 2000 °C [3]

Outre certains métaux nobles comme le tungstène, le tantale et le rhénium, la plupart des céramiques non-oxydes dont la température de fusion est supérieure à 2000 °C est de type borures, nitrures ou carbures de métaux de transition. D’après la figure I.1, c’est la famille des carbures qui présente les plus hautes températures de fusion. À titre d’exemple, le carbure de zirconium possède une température de fusion proche de 3427 °C (3700 K) excédant celles du diborure de zirconium (3227 °C) et du nitrure de zirconium (2977 °C). Il est à noter également que ces valeurs sont données à titre d’exemple et sont susceptibles de varier d’une étude à une autre en raison de la difficulté de mesure de ces températures. Le carbure de silicium est également réputé par sa bonne réfractarité en raison de sa haute température de décomposition (2800 °C) [4]. Bien qu’il soit moins réfractaire que ses homologues du groupe 4, ses propriétés physico-chimiques (Tableau I.1) sont intéressantes pour des applications hautes températures.

Les propriétés notables de la famille des carbures sont généralement associées à la nature de leurs liaisons chimiques. Le caractère ionique et covalent leur confère la haute réfractarité et l’inertie chimique des céramiques. De plus, un certain caractère métallique leur assure de bonnes propriétés électriques et thermiques [5, 6]. De par leurs propriétés physico-chimiques remarquables [7] (Tableau I.1), ces carbures ont suscité l’intérêt de l’industrie pour des applications dans le nucléaire et l’aérospatiale, et ceci depuis plusieurs années [8, 9].

Propriétés physico-chimiques	SiC	TiC	ZrC	HfC
Température de fusion (°C)	2800-2900	3000-3200	3400-3700	3800-3900
Masse volumique (g/cm ³)	3,21	4,91	6,59	12,67
Conductivité thermique à 20 °C (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	25,5	21	20,5	20
Coefficient de dilatation thermique à 20 °C ($\cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	3,8	7,4	6,7	6,6
Dureté Vickers (GPa)	23-30	28-35	25,9	26,1
Module d’Young (GPa)	380-480	410-510	350-440	350-510
Module de cisaillement (GPa)	170-195	186	172	193

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques des carbures des métaux de transition du groupe 4 et du carbure de silicium [7]

Au-delà des applications à très hautes températures, les bonnes propriétés mécaniques et tribologiques de ces carbures leur ont également permis de trouver une place dans l’ingénierie tribologique ou comme outils de coupe [10]. Certains carbures comme ZrC sont considérés comme des matériaux de choix pour des combustibles nucléaires utilisés dans les réacteurs à haute température (HTR’s). En effet, Katoh *et al.* [11] expliquent que le carbure de zirconium présente une bonne capacité de rétention *vis-à-vis* des produits de fission tels que le césium, le cérium et l’argent. De plus, on peut remarquer d’après le tableau I.1, que parmi les carbures des métaux du groupe 4, ZrC présente un bon compromis entre haute réfractarité et faible masse volumique lui permettant d’être un levier clé pour l’allègement des structures dans le domaine aéronautique.



Bien que ces carbures aient montré un bon potentiel pour une utilisation à haute température, ils ont une grande affinité avec l'oxygène faisant d'eux des matériaux susceptibles de s'oxyder activement à haute température ($T < 1000$ °C), et ceci jusqu'à destruction du matériau.

Par ailleurs, le carbure de silicium présente, quant à lui, une bonne tenue à l'oxydation jusqu'à 1700 °C grâce à la formation d'une couche d'oxyde passive qui le protège contre une oxydation ultérieure [12]. Il est caractérisé également par une faible masse volumique, une bonne conductivité thermique, et un faible coefficient de dilatation thermique lui permettant d'être utilisé comme éléments chauffants dans les fours hautes températures [13]. De plus, ses bonnes propriétés mécaniques et en particulier sa grande dureté font de lui un bon candidat pour l'industrie des abrasifs [14].

Compte tenu des performances et des propriétés attractives qui caractérisent les carbures ZrC et SiC, notre étude bibliographique s'est focalisée dans un premier temps sur la description de façon parallèle des propriétés physico-chimiques intrinsèques et des voies d'élaboration des monolithes ZrC et SiC. Les conclusions tirées de cette première partie justifieront du choix de notre deuxième étude qui sera axée sur la combinaison de ces deux carbures sous forme de composites et des propriétés physico-chimiques qui en découlent.

I.2. Carbures ZrC et SiC

Les voies d'élaboration des carbures ZrC et SiC sont diverses et chacune d'entre elles vise à contrôler la pureté, l'homogénéité chimique, structurale et microstructurale, et par conséquent produire des carbures dont les propriétés finales sont optimales. Pour ce faire, la maîtrise des étapes d'élaboration (synthèse, mise en forme, frittage etc.) est fondamentale pour l'obtention des carbures avec des propriétés dédiées à une application visée. Avant d'explicitier ces différentes voies d'élaboration, les propriétés physico-chimiques et structurales de ZrC et SiC seront présentées.

I.2.1. Propriétés intrinsèques

I.2.1.1. Diagrammes de phases

Le carbure de zirconium

Tout d'abord, le diagramme de phases Zr-C a été déterminé expérimentalement par plusieurs auteurs [15–17], puis finalement modélisé (Figure I.2) par Fernández Guillermet [18]. Cependant, il n'a pas été possible de reproduire toutes les phases et les températures correspondantes en raison de la sous-stœchiométrie en carbone et surtout de la présence de l'oxygène dans la structure de ZrC. En effet, Storms [17], précise que la présence d'oxygène augmente la température de fusion du zirconium pur ainsi que de la transition structurale α (hexagonal compact) à β (cubique centré).

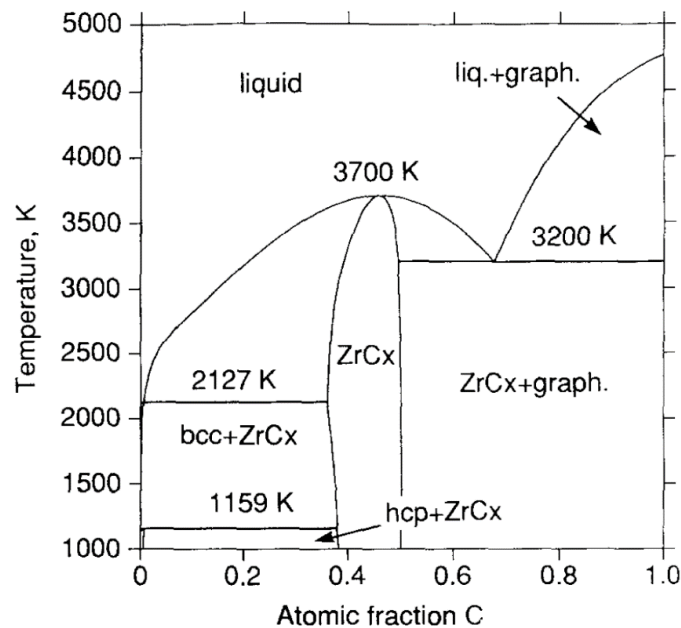


Figure I.2. Diagramme de phases Zr-C modélisé par Fernández Guillermet [18]

Comme illustré dans la figure I.2, la température de fusion (congruente) de ZrC présente une valeur de 3700 K pour une fraction atomique de carbone proche de 0,47. On peut noter également la présence d'un point eutectique ZrC_x-C à pour une fraction atomique de carbone proche de 0,67 et une température de 3200 K. Les limites de solubilité du carbone dans le carbure de zirconium restent difficiles à déterminer. Storms a reporté une limite de solubilité située entre ZrC_{0,55} et ZrC_{0,98}, ce qui correspond aux valeurs énoncées par d'autres auteurs [15, 16].

Le carbure de silicium

Contrairement au carbure de zirconium, le carbure de silicium est un composé stœchiométrique comme le montre le diagramme de phases binaire Si-C (Figure I.3) [4, 19]. Ce diagramme de phases a été reproduit par Kriegesmann [4] à partir des résultats expérimentaux de Kleykamp *et al.*[19] qui ont travaillé sur la reconstruction du système Si-C entre 1400 et 3000 °C.

En plus de la présence d'un composé stœchiométrique SiC dans ce diagramme binaire, on peut remarquer également que ce carbure de silicium est caractérisé par un point de fusion non-congruent aux alentours de 2830 °C à pression atmosphérique qui se manifeste par une décomposition péritectique en carbone graphite et une phase liquide riche en silicium.

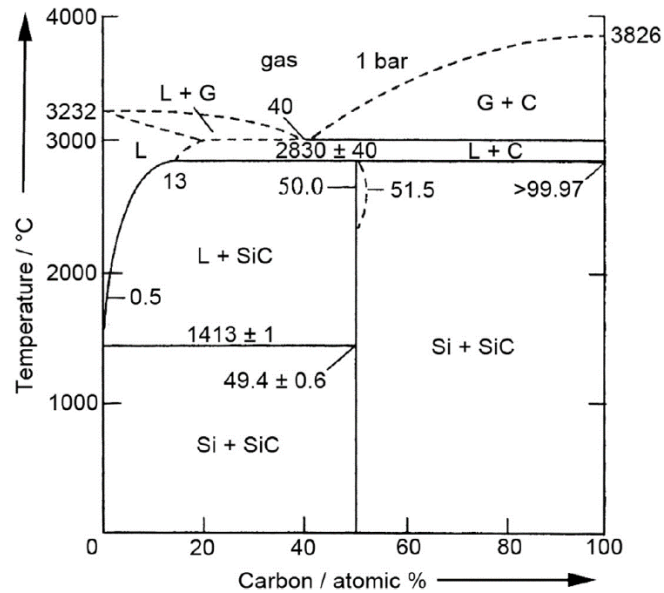


Figure I.3. Diagramme de phases binaire Si-C [4, 19]

Ces diagrammes de phases montrent que le carbure de zirconium est un composé sous-stœchiométrique en carbone ZrC_x avec une limite de solubilité comprise entre $ZrC_{0,55}$ et $ZrC_{0,98}$. Pour le carbure de silicium, c'est un composé stœchiométrique présentant une température de décomposition aux alentours de 2830 °C.

I.2.1.2. Propriétés structurales

Le carbure de zirconium

Le carbure de zirconium est caractérisé par une seule variété polymorphique stable cristallisant dans un réseau cubique (type NaCl) de groupe d'espace (Fm-3m) et de paramètre de maille 4,698 Å [7]. Les cations en coordinence 6 forment le réseau cubique à faces centrées et les atomes de carbone occupent les sites octaédriques vacants (Figure I.4).

Comme énoncé précédemment, les carbures des métaux de transition du groupe 4 sont caractérisés par une combinaison des liaisons iono-covalentes ainsi que des liaisons métalliques. Dans le cas du carbure de zirconium, le caractère covalent l'emporte sur le caractère ionique de la liaison Zr-C ainsi que sur le caractère métallique de la liaison Zr-Zr [20].

Ce caractère covalent est décrit comme facteur important par rapport aux propriétés mécaniques de ZrC . Ces carbures acceptent également un écart à la stœchiométrie en carbone ZrC_x (cf. figure I.2) provoquant ainsi la présence de lacunes à la place des sites octaédriques occupés normalement par les atomes de carbone.

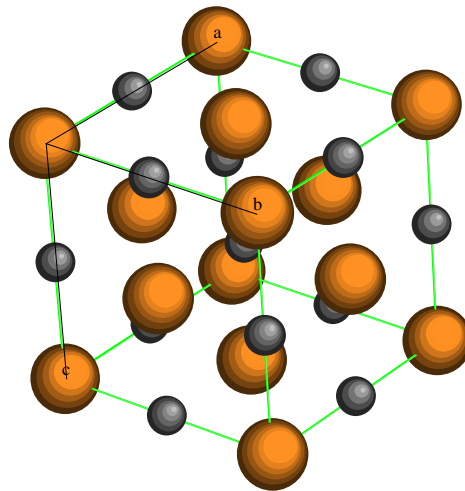


Figure I.4. Structure cristallographique idéale du carbure de zirconium (gris: C et orange: Zr)

Il est à noter que cet écart à la stœchiométrie « x » qui varie de $0,55 < x < 0,98$ [15, 17], n'affecte pas la symétrie cubique et le groupe d'espace Fm-3m de la structure cristalline de ZrC. Néanmoins, le paramètre de maille augmente avec le ratio C/Zr jusqu'à atteindre un maximum à 0,8 puis diminue au-delà de cette valeur (Figure I.5) [15, 17, 21]. Cette figure dévoile également une dispersion importante des valeurs du paramètre de maille. Ces écarts peuvent être attribués à la présence d'élément de substitution (oxygène) dans le réseau qui peuvent altérer le calcul du ratio C/Zr.

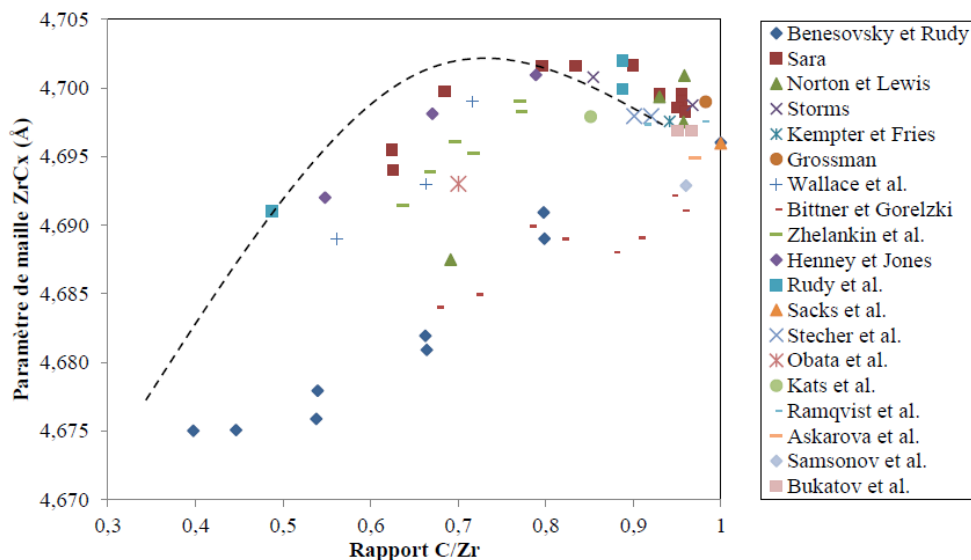


Figure I.5. Evolution du paramètre de maille de ZrCx en fonction du rapport C/Zr [21]

En effet, de par son rayon atomique proche de celui du carbone, l'oxygène peut s'insérer dans le réseau du carbure entraînant ainsi une modification des dimensions de la maille cristalline [22]. Cependant, la symétrie cubique et le groupe d'espace Fm-3m sont conservés et la phase obtenue est appelée oxycarbure de zirconium.

La limite de solubilité en oxygène dans la structure du carbure de zirconium a été étudiée par Ouensanga *et al.*[23] et Barnier *et al.*[24] puis récemment par Réjasse *et al.*[21]. Les auteurs confirment la diminution du paramètre de maille avec une concentration croissante en oxygène jusqu'à la limite de solubilité. Cette dernière varie d'un auteur à l'autre (Tableau I.2) et ce désaccord peut être potentiellement lié aux conditions de synthèse et notamment à la température. Effectivement, Réjasse *et al.*[21] ont constaté une augmentation de cette limite de solubilité avec l'élévation de la température jusqu'à atteindre une valeur de 0,20 à 1750 °C.

Composition limite de solubilité	Température (°C)	Atmosphère	Références
ZrC _{0,83} O _{0,14}	1555	Ar + CO	[23]
ZrC _{0,64} O _{0,26}	2000	vide	[24]
ZrC _{0,80} O _{0,20}	1750	Ar	[21]

Tableau I.2. Compilation des compositions limite de solubilité en fonction des conditions de synthèse

Le carbure de silicium

À la différence du carbure de zirconium, le carbure du silicium est caractérisé par plusieurs variétés polymorphiques. Il présente une coordinence atomique de quatre en raison de l'hybridation sp³ des atomes de Si et de C. Ceci implique que sa structure cristallographique présente un empilement aléatoire de tétraèdres SiC₄ ou Si₄C. L'unité de structure des cristaux de SiC est constituée d'une bicouche de carbone et de silicium dans laquelle les atomes de Si forment un motif bidirectionnel hexagonal sur lequel sont positionnés les atomes de C.

La structure cristalline de SiC présente un grand nombre de séquences d'empilement unidimensionnel sans variation de la stœchiométrie, d'où le terme de « polytype ». La figure I.6 illustre la représentation schématique des séquences d'empilement dans les polytypes les plus courants de SiC dans le plan {11 $\bar{2}$ 0}, où les grands et les petits cercles représentent les atomes de Si et de C, respectivement [25]. Les sphères colorées dans le schéma traduisent les séquences d'empilement périodique des polytypes.

La figure (I.6.a) montre une séquence d'empilement de type ABC/ABC dans la même direction qui est caractéristique du réseau ZnS blende du polytype β -SiC (3C). La séquence d'empilement de type AB/AB (Figure I.6.b) est caractéristique d'un réseau ZnS wurtzite du polytype α -SiC (2H). Concernant les séquences d'empilement ABCB/ABCB (Figure I.6.c) et ABCACB/ABCACB (Figure I.6.d), elles sont relatives à un réseau hexagonal du polytype α -SiC (4H) et (6H), respectivement. Finalement, la dernière séquence d'empilement (Figure I.6.e) est caractéristique d'un réseau rhomboédrique du polytype α -SiC (15R).

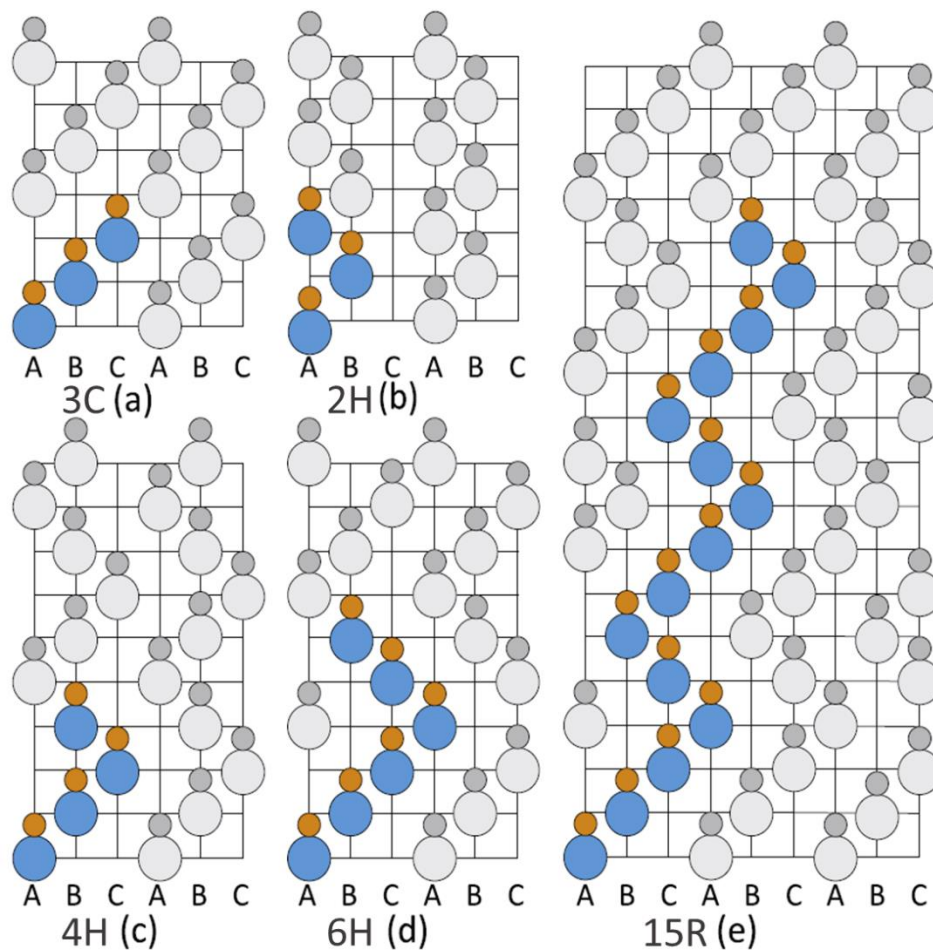


Figure I.6. Représentation schématique des séquences d'empilement dans les polytypes de SiC a) 3C, (b) 2H, (c) 4H, (d) 6H, and (e) 15R [25]

Cette nomenclature utilisée sous la forme d'un nombre suivi d'une lettre est issue de la notation de Ramsdell. Le nombre désigne la quantité des séquences d'empilement, et la lettre désigne la structure cristallographique du système (C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhomboédrique). Le polytype β -SiC est le seul qui cristallise à basse température et commence à se transformer en polytype α -SiC à partir de 2100 °C [26]. Ces températures de transition peuvent bien évidemment varier en fonction de la pression, des impuretés, ainsi que l'atmosphère environnante.

I.2.1.3. Propriétés mécaniques

L'un des avantages des carbures est leurs bonnes propriétés mécaniques et notamment à haute température. Néanmoins, la composition, la microstructure, ainsi que le procédé d'élaboration, peuvent influencer les constantes élastiques et la résistance mécanique de ces carbures. Au cours de ce sous-chapitre, les propriétés mécaniques des deux carbures vont être comparées d'un point de vue microstructure (densité relative, taille des grains) et stœchiométrie.

Le carbure de zirconium

Les résultats présentés dans le tableau I.3 montrent que parmi les paramètres influençant les propriétés mécaniques du carbure de zirconium, nous retrouvons la taille des grains et la porosité.

Densité relative (%)	Taille des grains (µm)	Module d'Young (GPa)	Dureté Vickers (GPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Références
97	25	417	-	287	Antou <i>et al.</i> [29]
87	-	252	-	-	Lucas <i>et al.</i> [28]
98	13	464	25	407	Sciti <i>et al.</i> [31]
98	28	-	17,5	250	Musa <i>et al.</i> [30]
79,9	0,1-0,8	199	6,4	190	Schönfeld <i>et al.</i> [27]
92	0,6-2,3	317	12	284	
97,7	1-7	374	14,8	308	
98,5	4-31	406	-	287	

Tableau I.3. Les propriétés mécaniques du monolithe ZrC [27–31]

En effet, pour une taille de grains qui varie peu (comprise entre 0,5 et 4 µm), Schönfeld *et al.*[27] ont constaté une croissance du module d'Young (de 199 à 374 GPa), de la résistance à la flexion (de 190 à 308 MPa) et de la dureté (de 6,4 à 14,8 GPa) pour une densité relative qui passe de 79,9 à 97,7%. Cette amélioration a été également remarquée lors des travaux réalisés au laboratoire [28, 29]. Lucas *et al.*[28] ont reporté un module d'Young de 252 GPa pour un monolithe de ZrC fritté à 87% de sa densité théorique, et Antou *et al.*[29] ont obtenu une valeur de 417 GPa pour un ZrC fritté à 97% de sa densité théorique.

Les résultats recensés dans le tableau I.3 mettent aussi en évidence l'influence de la taille des grains sur la résistance à la flexion. En effet, Schönfeld *et al.*[27] ont remarqué une légère décroissance de la résistance à la flexion de 308 à 287 MPa lorsque le densité relative reste quasi-constante (entre 98 et 99%). Cette légère décroissance peut être liée à la taille grossière des grains après frittage (4-31 µm). Néanmoins cette valeur de la résistance à la flexion est assez proche de celles indiquées par Antou *et al.*[29] et Musa *et al.*[30]. Ces derniers ont attribué la faible valeur de la résistance à la flexion à la taille grossière des grains (28 µm) comparée à la valeur obtenue par Sciti *et al.*[31] (407 MPa pour une taille de grains de 13 µm).

En plus de la densité relative et de la taille des grains, plusieurs études ont démontré l'impact de la stœchiométrie et en particulier le ratio C/Zr sur les propriétés mécaniques de ZrC [32, 33]. Selon des travaux antérieurs effectués au laboratoire, Gendre *et al.*[33] ont examiné cette influence dans le cas d'un oxycarbure de zirconium obtenu par carboréduction puis fritté par SPS. En effet, pour une densité relative et une taille de grains quasi-identiques, les auteurs ont révélé une décroissance des valeurs de module d'Young de 420 à 380 GPa et de la dureté de 28 à 21 GPa pour des compositions ZrC_{0,94}O_{0,05} et ZrC_{0,79}O_{0,13}, respectivement.



La variation de la dureté en fonction du rapport C/Zr n'a pas été rapportée de manière détaillée, néanmoins, He *et al.*[34], ont évalué l'influence du ratio atomique Zr/C sur la dureté Knoop d'un film de ZrC obtenu par un dépôt assisté par faisceau d'ions (Figure I.7).

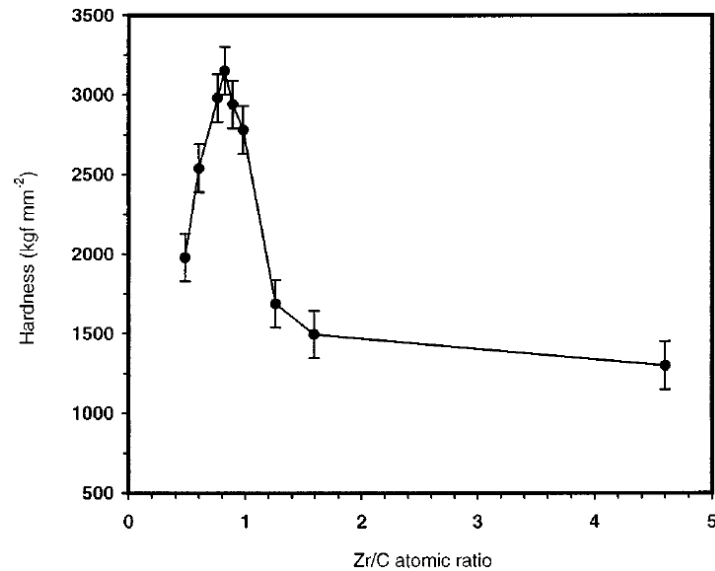


Figure I.7. Évolution de la dureté Knoop en fonction du ratio atomique Zr/C [34]

Les auteurs ont constaté une augmentation de la dureté pour un ratio croissant Zr/C jusqu'à 0,78 puis une décroissance au-delà de cette valeur. Les valeurs maximales de dureté d'environ 2800 – 3150 kg.mm⁻² ont été obtenues pour des ratios atomiques $0,78 < \text{Zr/C} < 0,97$.

Le carbure de silicium

Le carbure de silicium est également réputé pour ces bonnes propriétés mécaniques en raison du fort caractère covalent de sa liaison Si-C [5, 35]. Il est considéré comme l'un des matériaux les plus durs après le diamant, le carbure du bore et le nitrure du bore (cubique), ce qui fait de lui un candidat potentiel pour des applications nécessitant une bonne résistance à l'abrasion.

Néanmoins, comme dans le cas du carbure de zirconium, les propriétés mécaniques de SiC vont dépendre de certains paramètres tels que la microstructure (densité relative, taille des grains) et la composition chimique. En effet, Schreiber *et al.*[36] ont mis en évidence cette dépendance entre les constantes élastiques et la porosité (*i.e.* densité relative) d'un α -SiC en reportant une décroissance linéaire des constantes élastiques (module d'Young et de cisaillement) en fonction de la porosité (Figure I.8).

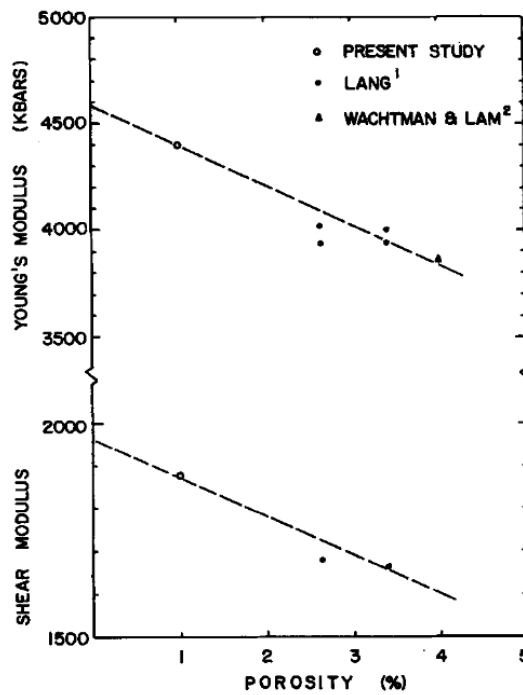


Figure I.8. Évolution des constantes élastiques en fonction du taux de porosité [36]

Cet impact de la densité relative sur les propriétés mécaniques de SiC a été également étudié par Hayun *et al.*[37]. Les auteurs ont constaté une amélioration du module d'Young et de la résistance à la flexion d'un α -SiC avec l'augmentation de sa densité relative (Figure I.9). La dureté est également passée de 20 à 32 GPa avec l'augmentation de la densité relative de 89 à 99,4%.

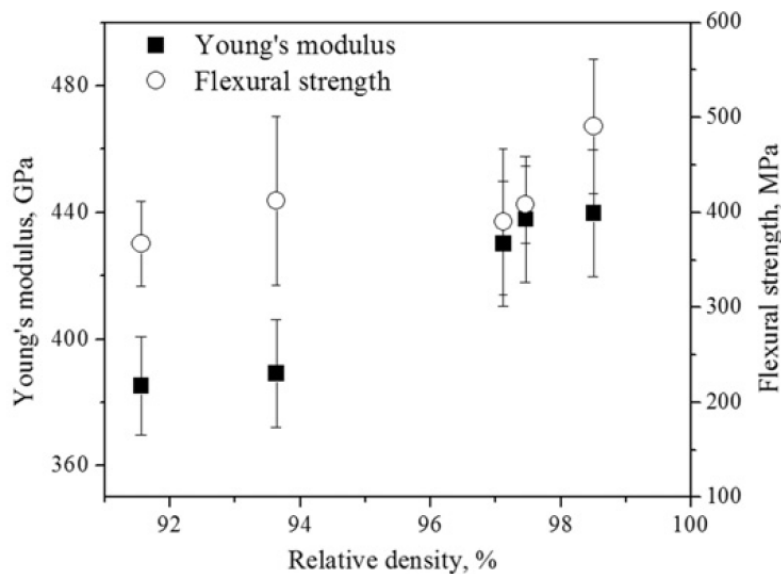


Figure I.9. Influence de la densité relative sur le module d'Young et la résistance à la flexion d'un α -SiC [37]

Un autre facteur qui peut influencer les propriétés mécaniques de SiC, est la taille des grains post-densification. En effet, une microstructure fine (<100 nm) et une densité relative élevée peuvent améliorer les propriétés mécaniques de SiC. De cette manière, R. Vassen et D. Stöver [38], ont constaté des valeurs moyennes de dureté plus élevées pour des échantillons avec des grains de SiC plus fins. La ténacité a également été améliorée pour les grains fins (<100 nm), cependant cette tendance n'est pas conservée puisque les valeurs les plus élevées ont été obtenues pour une taille de grains supérieure à 250 nm. Cette décroissance de la ténacité a été reliée d'après les auteurs à la présence d'oxygène (1,5 à 4,1 wt%) dans les échantillons avec les grains les plus fins.

Effectivement, toute variation de la composition chimique de SiC peut altérer ses propriétés mécaniques. Une étude récente sur l'influence du taux d'oxygène sur les propriétés mécaniques d'un α -SiC a été publiée par Yaşar *et al.*[39]. Les auteurs ont constaté une décroissance significative des valeurs de module d'Young, de dureté, et de la masse volumique pour une teneur croissante d'oxygène de 0,22 à 3,36 wt%. La masse volumique passe de 3,19 à 3,15 g.cm⁻³, le module d'Young de 440 à 405 GPa, et la dureté Knoop de 30,1 à 26,9 GPa. Les auteurs attribuent cette décroissance à la présence d'une phase secondaire riche en oxygène, même si cette dernière n'a pas été mise en évidence par les auteurs.

Pour conclure, les propriétés mécaniques des deux carbures vont dépendre à la fois de leur microstructure (densité relative, taille des grains) ainsi que de leur composition chimique. Pour les deux carbures, l'obtention d'un matériau dense avec une microstructure fine est recommandée pour améliorer ses performances mécaniques.

De ce fait, le contrôle de la qualité des matériaux en termes de microstructure et de composition chimique est fondamental. Cette qualité va reposer sur les voies d'élaboration utilisées. En effet, diverses méthodes de synthèse peuvent offrir des caractéristiques variables en termes de microstructure, de composition chimique, de taille de grains et de pureté. Ces caractéristiques sont à prendre en considération lors du choix de la méthode d'élaboration, afin d'obtenir une céramique dont les propriétés finales sont contrôlées et optimisées.

I.2.2. Méthodes de synthèse

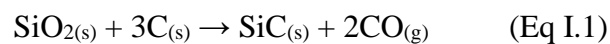
Les différentes méthodes de synthèse proposées dans la littérature peuvent se répertorier en trois voies : solide, gazeuse et liquide.

I.2.2.1. Voie solide

La synthèse des poudres de carbures tels que ZrC et SiC par voie solide regroupe principalement la carboréduction des oxydes (ZrO_2 , SiO_2) ou la combustion autopropagée aussi connue sous le nom SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis). La carboréduction est l'une des méthodes les plus courantes dans la synthèse industrielle des carbures, en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de la disponibilité des réactifs (carbone, silice ou zircone). Les réactions à l'état solide impliquent des poudres; ainsi, la taille des particules, l'homogénéité des réactifs à l'échelle microscopique, la surface spécifique et la chimie de surface sont des paramètres influençant le rendement de réaction [11]. Les synthèses par carboréduction nécessitent également une maîtrise de l'environnement (vide ou gaz inerte) pour contrôler la pureté du produit final.

Le carbure de silicium

La carboréduction de SiC est basée sur le procédé Acheson. Ce dernier est le premier procédé industriel de production de SiC. La réaction de carboréduction mise en jeu est la suivante (Eq I.1) :



Les températures de traitement varient de 1400 à 2000 °C et les temps de palier de 30 minutes à 2 heures [40, 41]. Bien que ce procédé représente la principale source de production de SiC, la pureté du produit obtenu n'est pas parfaitement maîtrisée comme le montre la figure I.10 [42]. En effet, une vue en coupe d'un cylindre de SiC produit par le procédé Acheson met en évidence la présence de carbone libre dans la cavité intérieure, le corps en carbure de silicium pur, et la surface en SiC moins pur (présence éventuelle d'oxyde). L'autre désavantage est la taille grossière de grains obtenue par ce procédé de synthèse.

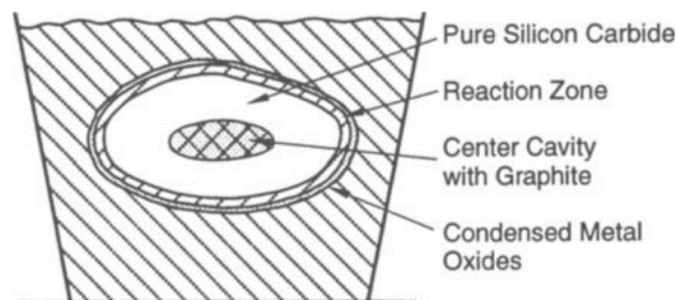
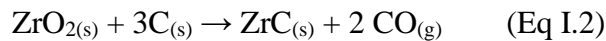


Figure I.10. Vue en coupe d'un cylindre typique de SiC obtenu par le procédé Acheson [42]

Par ailleurs, ce protocole de synthèse a été appliqué pour la production de plusieurs céramiques non-oxydes dont le carbure de zirconium.

Le carbure de zirconium

Dans le cas de la carboréduction de ZrC, les temps de palier varient selon la température de traitement et peuvent aller de 30 minutes à 8 heures, tandis que les températures de traitement sont de l'ordre de 1500 à 2300 °C [33], [43–45]. La réaction globale générale de la carboréduction de la zircone est la suivante (Eq I.2) :



De manière générale, les mécanismes de réaction sont beaucoup plus complexes et des produits de réaction de type oxycarbures sont détectés (Tableau I.4) [33, 46]. En effet, la présence d'oxygène dissous dans le produit de la réaction semble être un obstacle qui est difficile à éviter même après plusieurs recuits en température. En ce qui concerne la taille de grains, elle varie de quelques microns à quelques dizaines de microns et dépend des conditions de synthèse.

Theoretical Stoichiometry	O (Wt %)	C (Wt %)	C _{free} (Wt %)	Measured Stoichiometry
ZrC _{1.00}	0.68	10.93	0.44	ZrC _{0.96±0.01} O _{0.04±0.02}
ZrC _{0.95} O _{0.05}	0.91	10.82		ZrC _{0.93±0.01} O _{0.06±0.02}
ZrC _{0.90} O _{0.10}	1.75	10.51		ZrC _{0.91±0.01} O _{0.09±0.02}
ZrC _{0.80} O _{0.20}	2.78	9.41		ZrC _{0.81±0.01} O _{0.18±0.02}
ZrC _{0.75} O _{0.25}	3.50	8.92		ZrC _{0.80±0.01} O _{0.20±0.02} + (2.47 wt. %) ZrO ₂
ZrC _{0.70} O _{0.30}	4.63	8.40		ZrC _{0.81±0.01} O _{0.19±0.02} + (11.18 wt. %) ZrO ₂
ZrC _{0.60} O _{0.40}	7.48	7.54		ZrC _{0.76±0.01} O _{0.24±0.02} + (22.12 wt. %) ZrO ₂

Tableau I.4. Analyse élémentaire de différents oxycarbures de zirconium synthétisés par carboréduction [46]

L'autre procédé alternatif pour la synthèse des carbures est la combustion autopropagée. Tout d'abord le mélange (Si ou Zr et le C) est pressé pour obtenir une pastille crue, puis chauffé à une température dite « d'initiation » à partir de laquelle la chaleur dégagée est suffisante pour activer la réaction (Eq I.3). Cette température peut être réduite notamment par une activation mécanique des réactifs (broyage).



Ce procédé est utilisé généralement pour obtenir des produits purs et de granulométrie plus fine comparé au procédé de carboréduction. Cependant, la maîtrise de cette méthode pose un réel défi du point de vue de la mise en œuvre, de la composition chimique, et de l'homogénéité du produit obtenu. En effet, les éléments métalliques (Si, Zr) s'oxydent facilement à l'état natif ce qui peut altérer la réactivité du système, et ainsi, la composition chimique du carbure obtenu.



Dans la combustion autopropagée, les températures de traitement sont relativement élevées ($T > 1600\text{ °C}$) pour les deux carbures comparées à celles utilisées pour la carboréduction, néanmoins, les durées du traitement (quelques dizaines de minutes) sont relativement plus courtes et la pureté des produits obtenus est supérieure [47–49].

Pour conclure, la voie solide est largement la plus utilisée à l'échelle industrielle pour produire les carbures ZrC ou SiC en raison de sa facilité de mise en œuvre et le bas coût des réactifs. La taille des particules obtenues par cette voie est de l'ordre de quelques micromètres et dépend des conditions de synthèse. Le contrôle de la pureté et de la granulométrie reste tout de même une difficulté à relever que ce soit pour la carboréduction des oxydes ou la combustion autopropagée des éléments métalliques.

I.2.2.2. Voie gazeuse

Cette voie permet l'obtention des carbures avec une granulométrie fine et donc plus réactifs sans le recours à des méthodes de broyage. Elle utilise des procédés tel que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui implique la conversion chimique de l'élément métallique (Si ou Zr) en halogénure métallique gazeux. Ce dernier va réagir ensuite avec le méthane ou avec du dihydrogène par réaction de substitution pour produire un SiC ou ZrC gazeux qui va venir se condenser sur un substrat.

Le carbure de zirconium

Dans le cas de ZrC, plusieurs halogénures ont été employés tels que le tétrachlorure de zirconium (ZrCl_4) [50], le tétrabromure de zirconium (ZrBr_4) [51], et le tétraiodure de zirconium (ZrI_4) [52]. Les températures de traitement varient de 1000 à 1400 °C et peuvent impacter la composition chimique et en particulier le ratio C/Zr [52]. Ce ratio peut être contrôlé par la variation du débit de gaz de l'halogénure ou du composé hydrocarboné en présence du dihydrogène [53]. La réaction d'obtention de ZrC à partir d'un composé hydrocarboné et d'un halogénure peut s'écrire sous la forme suivante (Eq I.4) [11] :



Le carbure de silicium

Pour le SiC, les précurseurs utilisés sont principalement du tétrachlorosilane [54], du trichlorométhylsilane [55] ou des silanes [56]. Les températures de traitement sont similaires à celles de ZrC obtenu par CVD et varient entre 1000 et 1500 °C.

De la même manière, la température du substrat, la nature des réactifs et des gaz porteurs, et le débit de gaz sont tous des paramètres qui peuvent influencer la pureté, la composition chimique, ainsi que le rendement de réaction [13].

Toutefois, la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur génère des poudres avec une faible concentration d'impuretés et une granulométrie fine (inférieure au micromètre). Elle a l'avantage aussi d'utiliser des températures plus basses et des temps de réactions plus courts en comparaison avec la voie solide. Néanmoins, cette voie est réservée principalement à l'élaboration de revêtement et présente certains inconvénients tels que l'obtention d'un produit final avec un excès de carbone et des produits de décomposition qui n'ont pas réagi [57]. De plus, le transfert d'un processus de synthèse en laboratoire à l'échelle industrielle pose également des problèmes et nécessite beaucoup plus de temps de développement.

I.2.2.3. Voie liquide

La synthèse des carbures peut également être effectuée par voie liquide. L'objectif de ces synthèses est généralement l'obtention des précurseurs organométalliques, qui après pyrolyse génèrent des particules de granulométrie fine. En effet, l'utilisation de réactifs liquides favorise l'homogénéité à l'échelle moléculaire et par conséquent diminue les distances de diffusion entre les atomes comparativement aux synthèses par voie solide. Ceci va permettre de baisser la température du traitement et ainsi réduire la taille des particules synthétisées [58]. Deux méthodes principales sont basées sur la voie liquide : la voie sol-gel et la voie polymère précéramique.

A) Voie sol-gel

Dans le procédé sol-gel, des sels métalliques inorganiques ou des composés de type alcoxyde métallique sont tout d'abord mélangés avec des solvants, le plus souvent alcooliques, puis subissent une hydrolyse à basse température suivie d'une condensation. Les gels ou les sols formés sont ensuite séchés puis pyrolysés afin d'obtenir des oxydes ZrO_2 ou SiO_2 de taille nanométrique [58–60]. Ces oxydes sont ensuite traités thermiquement en présence du carbone pour initier la carboréduction. La taille fine des oxydes synthétisés (inférieure au micromètre) favorise une carboréduction ultérieure à des températures plus basses et pendant des durées moins longues que la carboréduction conventionnelle en raison de la haute réactivité des oxydes synthétisés.

Le carbure de zirconium

Pour le ZrC , la production de l'oxyde métallique correspondant (ZrO_2) se fait *via* des précurseurs organométalliques tels que le *n*-propoxyde de zirconium ($C_{12}H_{32}O_4Zr$) [58, 61] ou le *n*-butoxyde de zirconium ($C_{16}H_{40}O_4Zr$) [62], ou bien des précurseurs inorganiques comme le l'oxychlorure de zirconium (Cl_2H_2OZr) [63]. Les températures de pyrolyse varient de 500 à 1000 °C et celles de la carboréduction de 1200 à 1800 °C. Les tailles des particules sont généralement comprises entre 100 et 200 nm et dépendent des conditions de synthèse.

Les produits de la réaction présentent parfois un excès de carbone ou d'oxygène qui peut être minimisé en augmentant la température du traitement thermique [58]. Un compromis entre la taille des particules et la pureté du produit doit donc être trouvé.

Le carbure de silicium

Dans le cas de SiC, les solutions de précurseurs de SiO₂ utilisent majoritairement l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) de formule chimique C₈H₂₀O₄Si comme source de silicium [60, 64, 65]. Les températures sont proches de celles utilisées dans le cas de ZrC et varient de 800 à 1000 °C et de 1500 à 1700 °C pour la pyrolyse et la carboréduction, respectivement.

Cette voie offre l'avantage de synthétiser des carbures de taille submicrométrique ($d < 200$ nm) à basses températures ($T < 1600$ °C). Toutefois, des traitements à hautes températures sont parfois nécessaires pour maximiser le rendement réactionnel. De plus, le gain en finesse de particules issues du procédé sol-gel est compromis par les traitements thermiques post-synthèse qui provoquent un grossissement granulaire.

B) Voie polymère précéramique

Afin de contrôler la composition chimique et l'homogénéité structurale du produit final, une autre voie d'élaboration présentée sous la dénomination de la voie polymère précéramique ou Polymer-Derived Ceramics (PDC) a été développée. Cette dernière consiste à utiliser des précurseurs précéramiques qui contiennent les éléments chimiques de la céramique finale. Ceci va permettre de contrôler en amont la composition chimique et l'homogénéité structurale de ces précurseurs offrant ainsi une céramique à composition chimique homogène après traitement thermique.

De manière similaire à la voie sol-gel, cette méthode permet l'obtention des céramiques non-oxydes de taille nanométrique à relativement basse température ($T < 1700$ °C) en raison d'une distribution homogène à l'échelle atomique [66]. De plus, cette voie offre une multitude de possibilités de mise en forme pour l'élaboration des pièces de géométrie complexe (fibre, couche, composite), qui sont difficilement accessibles par la voie solide [67].

Le carbure de silicium

Il est important de signaler que depuis son apparition, cette voie s'est plus développée dans le domaine des matériaux à base de silicium. En effet, Verbeek *et al.*[68] en 1974 étaient les premiers à avoir envisagé l'élaboration de fibres de Si₃N₄/SiC à partir de précurseurs précéramiques de type polysilazanes, polysiloxanes et polycarbosilanes. Quatre ans après, Yajima *et al.*[69] en 1978 ont présenté les premiers travaux portant sur l'élaboration des fibres de SiC à partir d'un polycarbosilane. Ceci a donné naissance à de nombreux travaux axés sur l'élaboration des polymères précéramiques à base de silicium dont les principales familles sont présentées sur la figure I.11.

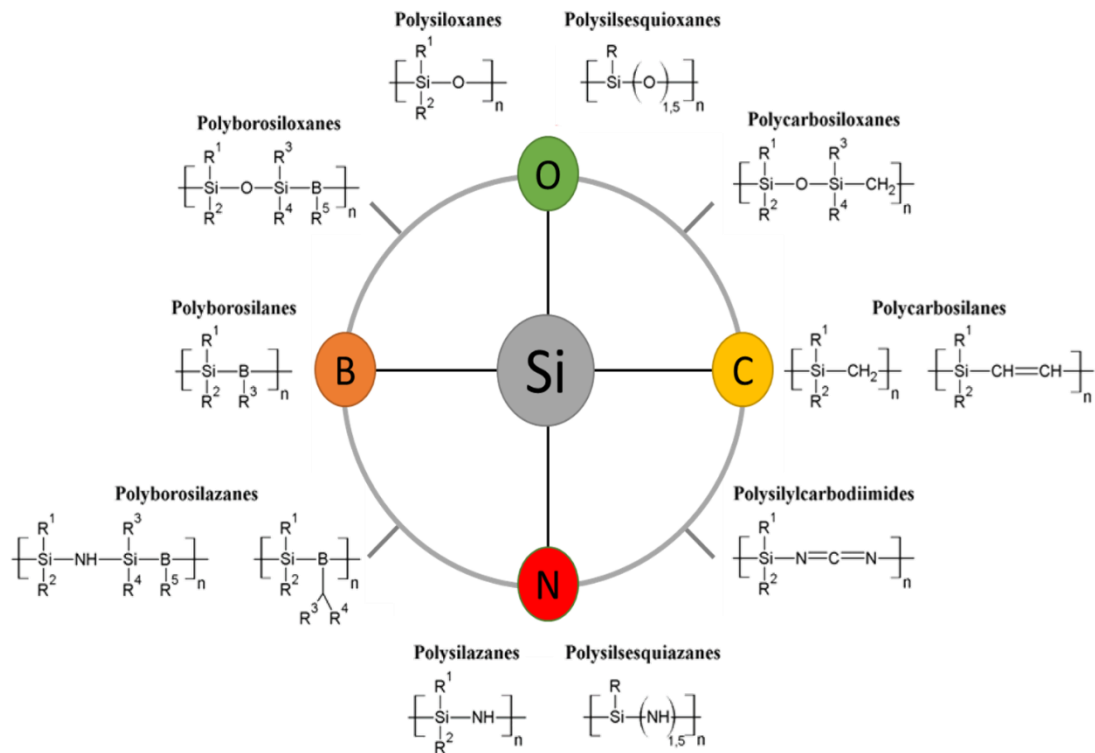


Figure I.11. Principales familles des polymères précéramiques siliciés [67]

Le choix du polymère se fait en fonction de l'élément que l'on souhaite associer au silicium dans la céramique désirée. Dans le cas du carbure de silicium, ce sont les polycarbosiloxanes ou plus particulièrement les polycarbosilanes qui sont utilisés [70–73]. La nature des groupes R^1 et R^2 du polymère précéramique va modifier sa composition (teneur en carbone), ses propriétés rhéologiques ainsi que sa stabilité thermique et chimique [67]. Il est donc nécessaire de contrôler sa structure pour définir la qualité de la céramique finale après traitement thermique [67]. L'évolution du monomère vers la céramique à base de silicium au cours du traitement thermique a été schématisée par Greil [74] et comporte 4 grandes étapes (Figure I.12) :

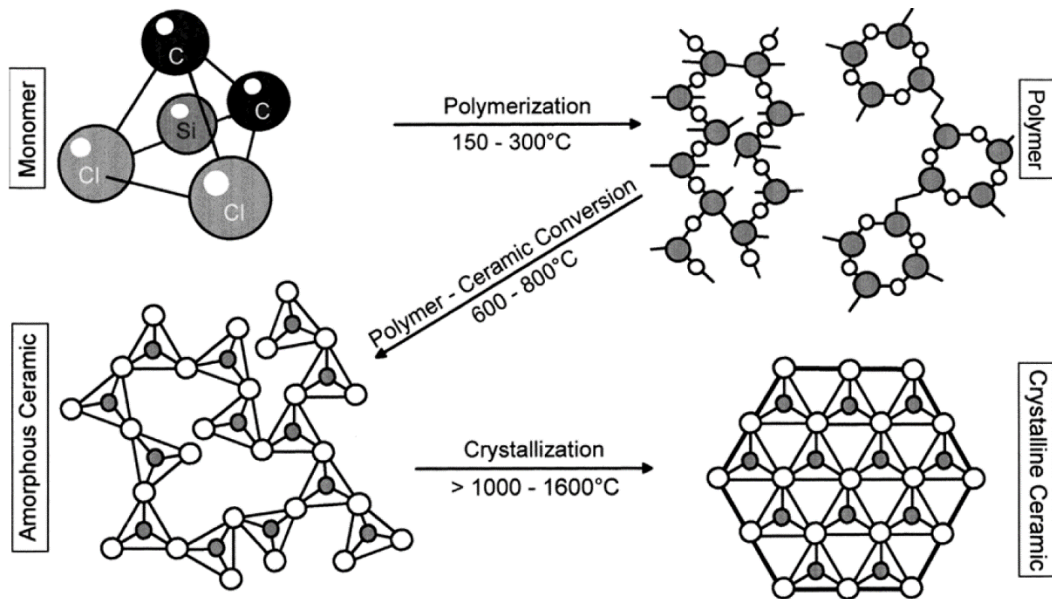


Figure I.12. Etapes de transition du monomère à la céramique finale au cours du traitement thermique [74]

1. Synthèse du polymère précéramique : elle est réalisée à partir des monomères initiaux, judicieusement choisis pour assurer une homogénéité structurale et compositionnelle du polymère et ainsi, de la céramique finale ;
2. Polymérisation : elle est mise en place pour assurer la formation de chaînes macromoléculaires, et ainsi, favoriser la structuration du polymère synthétisé ;
3. Céramisation : grâce à un traitement thermique optimal qui va permettre à la fois la décomposition thermique du polymère et la conversion du polymère en un produit inorganique amorphe ;
4. Cristallisation : elle s'effectue à des températures supérieures à 1000 °C pour transformer les matériaux amorphes dans leurs systèmes cristallins correspondants.

Pendant ces traitements thermiques, le polymère subit des réarrangements structuraux accompagnés de pertes de masse, et le rendement céramique ($\eta_{\text{céramique}}$) obtenu peut être calculé comme suit (Eq I.5) :

$$\eta_{\text{céramique}} = \frac{m_{\text{céramique formée}}}{m_{\text{polymère pyrolysé}}} \times 100 \quad (\text{Eq I.5})$$

Les caractéristiques du polymère précéramique impactent fortement son rendement céramique qui doit être le plus élevé possible afin de limiter d'une part, la quantité de matière employée dans l'élaboration de la céramique et d'autre part, les défauts microstructuraux provoqués par les départs gazeux (porosité, microfissures, etc.).

Dans le cas du carbure de silicium, l'un des polycarbosilanes commerciaux les plus utilisés est l'AllylHydridoPolyCarboSilane (AHPCS) connu sous le nom de « StarPCS™ SMP-10 » et dont la formule chimique est présentée sur la figure I.13 [75–78].

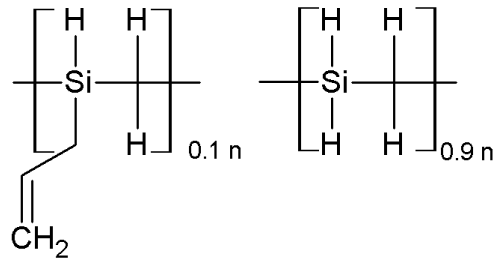


Figure I.13. Formule chimique de l'AHPCS [75–78]

Ce dernier a été utilisé dans le cadre de ces travaux comme source de SiC en raison de son rendement céramique élevé annoncé ($70\% \leq \eta \leq 77\%$) et son rapport Si/C qui est proche de 1, limitant ainsi tout excès de carbone libre.

Le carbure de zirconium

Dans le cas du carbure de zirconium, des polymères précéramiques commerciaux ne sont pas disponibles. Seuls des monomères tels que l'oxychlorure de zirconium octahydraté ou le tetrachlorure de zirconium peuvent être utilisés [66, 79].

La voie PDC présente des avantages en termes d'obtention de céramiques de granulométrie fine ($d < 100$ nm) et la facilité de mise en forme. Un contrôle de l'homogénéité chimique et structurale de la céramique finale peut également être atteint par cette voie de synthèse. Néanmoins, le coût des réactifs rend actuellement cette voie non transposable à l'échelle industrielle (cas de ZrC), et la complexité de la maîtrise des paramètres d'élaboration (choix des monomères, traitement thermique, viscosité, atmosphère de synthèse environnante) entraîne parfois un non-contrôle de la stœchiométrie et en particulier du ratio C/Zr du carbure de zirconium.

Quelle que soit la voie utilisée (solide, gazeuse ou liquide), le contrôle de la qualité des poudres (granulométrie, pureté) reste primordial. Le tableau I.5 regroupe les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes de synthèse. On peut constater que la voie solide reste tout de même la voie classique et la plus simple pour synthétiser les carbures. Néanmoins, la granulométrie obtenue par cette voie est de l'ordre de quelques micromètres et la pureté des produits est souvent altérée par la présence d'oxygène et dépend fortement des conditions de synthèse. La voie gazeuse permet d'accéder à une granulométrie plus fine (submicronique) avec une faible concentration d'impuretés et à des températures plus basses (1000 à 1500 °C) comparativement à la voie solide. Cependant, le produit obtenu peut parfois présenter un excès de carbone et des produits de décomposition qui n'ont pas réagi. La dangerosité de certains réactifs gazeux est aussi un paramètre à prendre en compte lors de l'utilisation de cette voie.

La voie liquide est également l'une des solutions pour obtenir des poudres de taille submicronique à relativement basse température ($T \leq 1700^\circ\text{C}$). Le gain en finesse des particules peut toutefois être altéré par les traitements post-synthèse (voie sol-gel), et il peut favoriser un grossissement granulaire. La pureté des produits obtenus par voie liquide va dépendre fortement du choix des réactifs et des conditions de synthèse.

Voies de synthèse	Méthodes	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Carboréduction	<ul style="list-style-type: none"> - simplicité de mise en œuvre et disponibilité des réactifs - procédé le plus courant dans la synthèse industrielle des carbures 	<ul style="list-style-type: none"> - hautes températures (1500 à 2300 °C) et longues durées de traitement (30 minutes à 8 heures) - taille grossière de particules (supérieure au micromètre) - pureté altérée par la présence d'oxygène
	Combustion autopropagée	<ul style="list-style-type: none"> - durées de traitement plus courtes (quelques minutes) - pureté améliorée comparée à la carboréduction 	<ul style="list-style-type: none"> - hautes températures de traitement ($T > 1600^\circ\text{C}$) - difficulté de mise en œuvre - oxydation à l'état natif des éléments métalliques - taille grossière de particules (supérieure au micromètre)
Voie gazeuse	CVD	<ul style="list-style-type: none"> - taille fine des particules (submicronique) - basses températures de traitement (1000 à 1500 °C) - faible concentration d'impuretés 	<ul style="list-style-type: none"> - dangerosité des réactifs - réservée principalement aux revêtements - difficulté de mise en œuvre
Voie liquide	Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> - taille fine des particules (submicronique) - basses températures de traitement ($T \leq 1700^\circ\text{C}$) - facilité de mise en forme 	<ul style="list-style-type: none"> - traitement post-synthèse (grossissement granulaire) - maîtrise délicate du procédé - coût onéreux des réactifs
	PDC	<ul style="list-style-type: none"> - taille fine des particules (submicronique) - contrôle de la composition chimique et de l'homogénéité structurale - basses températures de traitement ($T < 1600^\circ\text{C}$) - facilité de mise en forme 	<ul style="list-style-type: none"> - coût onéreux des réactifs - non disponibilité des réactifs (cas de ZrC) - maîtrise délicate du procédé - pureté altérée par la présence de carbone libre

Tableau I.5. Avantages et inconvénients des voies de synthèse des carbures ZrC et SiC

Dans la plupart des applications hautes températures, ces carbures ne sont pas utilisés à l'état de poudre mais plutôt sous forme de massifs denses. Cependant, le fort caractère covalent de ces carbures ainsi que leurs températures de fusion élevées rendent difficile la consolidation de ces matériaux. Les études sur le frittage de ces carbures sont menées depuis plusieurs années, adossées au développement de nombreuses techniques de consolidation.

I.2.3. Densification des monolithes ZrC et SiC

I.2.3.1. Frittage conventionnel

Le frittage naturel des carbures ZrC et SiC ne permet pas d'obtenir des matériaux denses avec un contrôle de la microstructure et requiert souvent l'utilisation d'ajouts de frittage. Ces derniers affectent non seulement la densification mais également les propriétés des matériaux. Lors du choix de ces additifs, un élément important à prendre en compte est la réactivité de ces ajouts de frittage avec les carbures ZrC et SiC.

Le carbure de zirconium

Dans le cas du carbure de zirconium [80, 81], les additifs employés sont de nature non-oxyde en raison de l'affinité de ce dernier avec l'oxygène. De ce fait, l'un des additifs les plus employés pour densifier le ZrC est le disiliciure de molybdène (Tableau I.6).

Carbures	Additifs	Conditions de frittage	Densité relative	Références
ZrC	20 (vol%) MoSi ₂	1972 °C, 60 min sous Ar	ρ = 95%	Charpentier <i>et al.</i> [80]
ZrC	0, 5, 10, 20 (vol%) MoSi ₂	1950 °C, 60 min sous Ar	ρ ₍₀₎ = 73% ρ ₍₅₎ = 83,4% ρ ₍₁₀₎ = 92,7% ρ ₍₂₀₎ = 96,8%	Silvestroni <i>et al.</i> [81]
SiC (D _m < 2 μm)	0,6 (wt%) B + 2,8 (wt%) C	2000 – 2300 °C 20 min, sous Ar/He	ρ > 95	Williams <i>et al.</i> [83]
β-SiC	0-0,5 (wt%) Al + 0-0,25 (wt%) B + 2 (wt%) C	2100 °C, 60 min sous Ar	ρ = 97%	Tanaka <i>et al.</i> [84]
SiC	1 (wt%) B + 3 (wt%) C	2060 °C, 30 min sous Ar	ρ = 95%	Clegg [85]

Tableau I.6. Frittage naturel des carbures ZrC et SiC

Silvestroni *et al.*[81], ont étudié l'influence de l'ajout du disiliciure de molybdène sur le frittage de ZrC. Après un frittage conventionnel à 1950 °C sous argon pendant 1 heure, le carbure de zirconium ne présentait qu'une densité relative de 73%. Cette dernière a augmenté avec la teneur en MoSi₂ jusqu'à atteindre une valeur maximale de 96,8% pour ZrC 20 vol% en MoSi₂.

Cette amélioration est liée à la formation d'une phase liquide à base de siliciure qui favorise le frittage en phase liquide (figure I.14) [82]. L'analyse par MET a mis en évidence également la présence d'une phase de SiC provoquée d'après les auteurs par la réaction entre le disiliciure de molybdène et l'excès de carbone présent dans la poudre de ZrC.

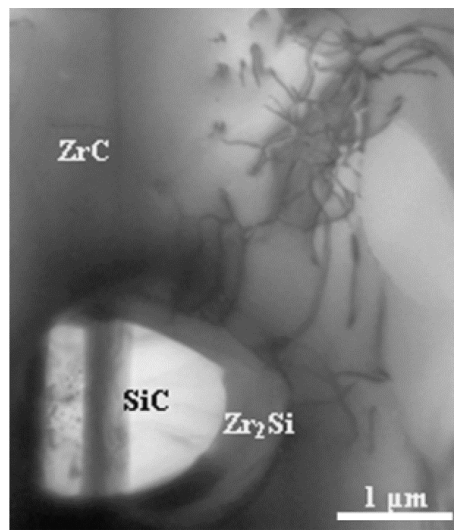


Figure I.14. Image MET de ZrC 20(vol%) MoSi₂ mettant en évidence la présence des phases SiC et Zr₂Si [82]

Le carbure de silicium

Pour densifier le carbure de silicium, le bore, le carbone et l'aluminium sont les additifs les plus utilisés (Tableau I.6) [83–85]. Dans le but d'atteindre des densités relatives supérieures à 95%, le bore est associé systématiquement à du carbone en proportion de 0,2 à 1wt% et de 1 à 3wt%, respectivement. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'effet de ces additifs sur la densification de SiC. L'une des hypothèses est que le bore diminue l'énergie de surface aux joints de grains en raison de sa ségrégation préférentielle, favorisant ainsi la diffusion de matière le long des joints de grains, et retarde le transport en surface et /ou en phase vapeur ainsi que la croissance granulaire à plus basses températures [13, 86].

Cette hypothèse a été confirmée par Gu *et al.* [87], qui ont pu mettre en évidence la ségrégation du bore aux joints de grains d'un carbure de silicium contenant 0,3wt% B et 2wt% C. La deuxième hypothèse est associée à un frittage en phase liquide (Si-B-N) *via* des mécanismes de dissolution/reprécipitation [13, 88].

Le carbone à son tour permet d'augmenter l'énergie de surface par réaction avec la couche d'oxyde en surface des particules de SiC nativement oxydées. De son côté, Clegg [85] a démontré une augmentation de la densité relative du SiC avec la teneur en carbone. D'après l'auteur, le rôle du carbone est de réagir avec la couche d'oxyde à basse température empêchant ainsi toute réaction entre le SiC et le SiO₂, cette dernière étant à l'origine de la création de porosité. L'influence de l'ajout d'aluminium a été étudiée par Tanaka *et al.* [84]. Les auteurs expliquent que ce dernier contribue avec le carbone et le bore à la diminution de l'énergie de surface par ségrégation aux joints de grains.

Malgré ces ajouts de frittage, l'utilisation de hautes températures de frittage et la coalescence exagérée de grains limitent l'utilisation du frittage naturel pour la densification de ces carbures. Pour limiter la teneur en additifs et la croissance granulaire, d'autres méthodes ont été développées telles que le pressage à chaud (HP) qui repose sur l'application d'une contrainte uniaxiale sur l'échantillon ou le pressage isostatique à chaud (HIP) qui utilise un gaz sous pression pour appliquer la charge sur tout le volume de l'échantillon. L'utilisation de ces méthodes de frittage a amélioré la densification de ces carbures (Tableau I.7) [89–93].

Carbures	Additifs	Conditions de frittage	Densité relative	Références
ZrC (HP)	Sans additif	2300 °C, 40 MPa 60 min, sous Ar	$\rho = 98\%$	Barnier <i>et al.</i> [89]
ZrC ($D_m < 3 \mu\text{m}$) (HP)	Sans additif	2000 °C, 30 MPa 60 min, sous Ar	$\rho = 92\%$	Wang <i>et al.</i> [90]
SiC ($D_{50} = 0,7 \mu\text{m}$) (HP)	4,7 (vol% mélange $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$)	1900 °C, 28 MPa 30 min, sous vide	$\rho > 99\%$	Kumar <i>et al.</i> [93]
α -SiC (HIP)	Sans additif	2000 °C, 138 MPa 120min, sous Ar	$\rho = 95\%$	Dutta [91]
β -SiC (HP)	Sans additif	2350 °C, 50MPa 180 min, sous Ar	$\rho = 92\%$	Lee <i>et al.</i> [92]

Tableau I.7. Frittage sous pression de ZrC et SiC [89–93]

Le carbure de zirconium

Ainsi, Barnier *et al.*[89], ont pu, grâce au frittage sous charge, élaborer un carbure de zirconium avec une densité relative de 98% sans le recours à des ajouts de frittage. Néanmoins, les conditions utilisées et en particulier la température (2300 °C) restent élevées. Pour des conditions de frittage proches et à une température plus basse (2000 °C), Wang *et al.*[90] ont obtenu une densité relative de 92%.

Le carbure de silicium

Le carbure de silicium a été densifié par HP et HIP et des densités relatives supérieures à 90% ont été rapportées. Par frittage HP à 2350 °C et 50 MPa pendant 3 heures et sans ajout de frittage, Lee *et al.*[92] ont présenté une densité relative de SiC de 92%. Par ailleurs, une étude menée par Dutta [91] visant à densifier un carbure de silicium par pressage isostatique à chaud a conduit à une densité relative de 95%. L'auteur explique que pour un taux de densification identique (95%), la résistance à la flexion de SiC sans additifs (619 MPa) est supérieure à celle d'un SiC avec 1,74 wt% C et 0,6 wt% B.

Une nouvelle fois, il est impossible d'atteindre une densification maximale (>99%) avec le frittage sous pression de ces carbures sans avoir recours à des ajouts de frittage. Dans ce sens, Kumar *et al.*[93] ont réussi à densifier un échantillon de SiC jusqu'à 99% en utilisant un mélange $\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{AlN}$ (4,6 vol%) comme additif.



Les auteurs attribuent cette amélioration de la densification à un mécanisme de dissolution/reprécipitation favorisé par une phase liquide formée entre Y_2O_3 , AlN et la couche d'oxyde présente à la surface de SiC.

En accord avec la littérature, les méthodes de frittage sous charge ne permettent pas systématiquement une densification complète de ces carbures sans le recours à des ajouts de frittage ou à des conditions drastiques de traitement ($T > 2000$ °C, des temps de paliers longs) qui favorisent un grossissement granulaire. En conséquence, de nouvelles méthodes de frittage dites « non-conventionnelles » se sont développées ces dernières années. L'un de ces procédés non-conventionnels qui a suscité l'intérêt des scientifiques est le frittage flash ou le « Spark Plasma Sintering » (SPS).

I.2.3.2. Frittage non-conventionnel

Le frittage par « Spark Plasma Sintering » (SPS) fait partie d'une nouvelle classe de procédés de frittage non-conventionnel. Cette technique est similaire au procédé de frittage par pressage à chaud (HP) mais la source d'énergie et la façon dont le matériau est chauffé sont différentes. En effet, cette méthode utilise un courant électrique continu appliqué directement sur l'échantillon pour assurer sa densification. Si les mécanismes aidant à la consolidation ne sont pas connus, des hypothèses avançant des effets thermiques [94], électriques [95] ou électromagnétiques [96] essaient d'expliquer le fait que cette technique permet d'atteindre des taux de densification plus élevés beaucoup plus rapidement que le frittage sous charge. Le principe de fonctionnement du frittage SPS est schématisé sur la figure I.15.

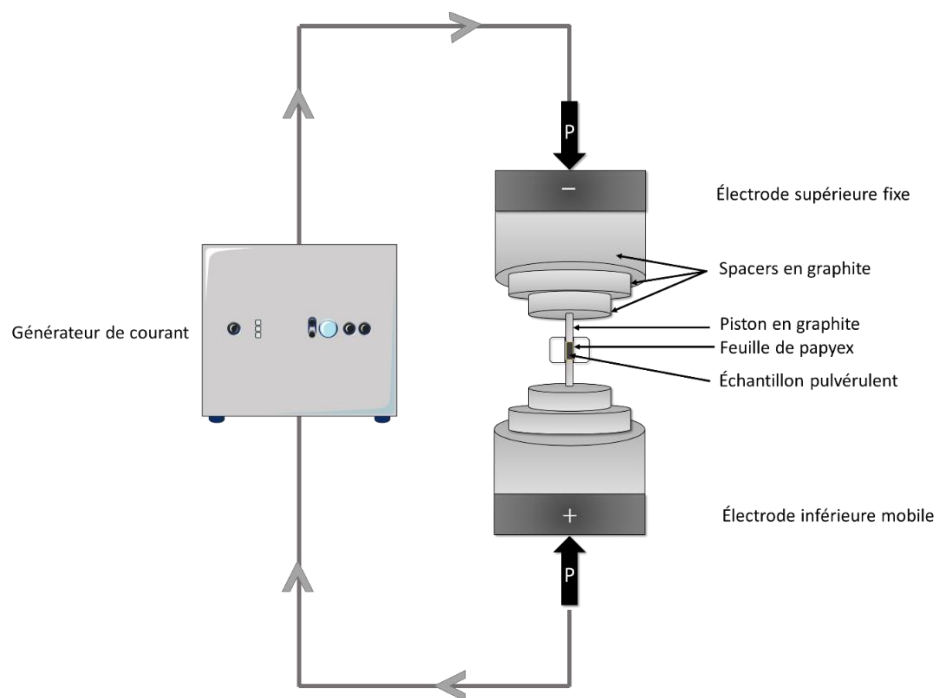


Figure I.15. Schéma du principe d'un montage de procédé de frittage par SPS

Comme dans le cas d'un frittage sous pression, une pression uniaxiale est exercée sur un échantillon placé préalablement dans une matrice en graphite. Ce dernier est recouvert d'un film en graphite (Papyex) ou en nitrure du bore pour favoriser à la fois le glissement des pistons au cours de la densification et empêcher toute réaction entre la matrice et l'échantillon. Le chauffage est entretenu par application d'une série de pulses électriques aux extrémités des électrodes pour assurer une montée rapide en température. Selon la nature de l'échantillon et sa réactivité, l'enceinte peut être placée sous vide ou sous atmosphère contrôlée. L'avantage majeur de cette technique réside dans la rapidité du traitement thermique en raison des hautes vitesses de chauffe.

Les données de la littérature reportées pour le carbure de zirconium [31, 33, 97] et le carbure de silicium [37], [98–100], mettent en évidence l'importance du procédé de frittage par SPS dans l'obtention rapide des frittés denses sans ajouts de frittage (Tableau I.8).

Composites	Additifs	Conditions de frittage	Densité relative	Références
ZrC ($D_m = 200$ nm)	Sans additif	1750 °C, 40 MPa 15 min, sous vide	$\rho = 98,9\%$	Yu <i>et al.</i> [97]
ZrC ($D_m = 500$ nm)	Sans additif	2187 °C, 50 MPa 5 min, sous vide	$\rho = 99\%$	Gendre <i>et al.</i> [33]
ZrC ($D_m = 3,8$ μm)	Sans additif	2100 °C, 65 MPa 3 min, sous vide	$\rho = 98\%$	Sciti <i>et al.</i> [31]
SiC (PDC) SiC (commercial)	Sans additif	2100 °C, 70 MPa 10 min, sous Ar	$\rho_{(PDC)} = 95\%$ $\rho_{(Com)} = 82\%$	Rahman <i>et al.</i> [98]
SiC ($D_{50} < 0,55$ μm)	Sans additif	2050 °C, 69 MPa 10 min, sous vide	$\rho = 99,4\%$	Hayun <i>et al.</i> [37]
SiC ($D_{50} = 40$ nm)	1(wt%) B_4C + 3(wt%) C	1500 °C, 50 MPa 5 min, sous Ar	$\rho = 97,7\%$	Barick <i>et al.</i> [99]
SiC ($D_m = 0,5$ μm)	Sans additif	1850 °C, 75 MPa 5 min, atm (n.c.)	$\rho = 92\%$	Guillard <i>et al.</i> [100]

Tableau I.8. Frittage SPS des carbures ZrC [31, 33, 98] et SiC [37], [98–100]

Le carbure de zirconium

Yu *et al.*[97], ont publié récemment un article sur la synthèse et la densification par SPS d'un carbure de zirconium. La synthèse a été réalisée par pyrolyse des réactifs de départ (zircone et résine phénolique) à 800 °C dans un four tubulaire, suivie d'un traitement thermique par SPS à 1600 °C sous vide pendant 1,5 heures. Les poudres synthétisées, de diamètre moyen d'environ 200 nm, ont ensuite été frittées par le même dispositif SPS à 1750 °C pendant 15 minutes et sous une pression de 40 MPa. Une densité relative de 98,9% a été obtenue.

Sciti *et al.*[31] ont réussi à densifier jusqu'à 98% une poudre commerciale de ZrC par un frittage SPS sous vide à 2100 °C pendant 3 minutes et sous une pression de 65 MPa. L'ajout du disiliciure de molybdène a permis d'améliorer la densification à plus basse température. En effet, une densité relative de 99% a été reportée pour un échantillon de ZrC avec 9 (vol%) de MoSi₂ après un frittage sous vide à 1700 °C au lieu de 2100 °C utilisé pour le monolithe ZrC.

L'influence de la composition chimique sur la densification par SPS de ZrC a été étudiée par certains auteurs [33, 97]. D'après les travaux de Gendre *et al.*[33], l'incorporation d'oxygène dans le réseau de l'oxycarbure de zirconium favorise la densification à plus basse température grâce à une densité de lacunes élevée. De leur côté, Yu *et al.*[97] ont signalé une décroissance de la densité relative de 99% à 96,6% pour des échantillons contenant un teneur massique en oxygène de 1,49 et 0,49 wt%, respectivement.

Le carbure de silicium

De même, le frittage par SPS du carbure de silicium a permis d'améliorer la densification pour des temps de palier plus courts comparés aux procédés de frittage conventionnels.

De cette manière, Hayun *et al.*[37] ont pu densifier un carbure de silicium à 99,4% de sa densité théorique sans le recours à des ajouts de frittage. Guillard *et al.*[100] ont reporté une densité relative plus faible (92%) après frittage à 1850 °C pendant 5 minutes et sous une pression de 75 MPa. Ces derniers, ont remarqué une amélioration de la densification lors de l'augmentation de la température. En effet, la densité relative évolue de 76 à 92% pour une température de frittage allant de 1780 à 1850 °C.

L'influence des paramètres de frittage sur la densification de SiC a été également reportée dans les travaux de Barick *et al.*[99]. À température constante (1300 °C), la densité relative a augmenté de 77 à 95,5% pour une pression uniaxiale de 25 et 75 MPa, respectivement. Les auteurs ont relevé aussi une amélioration de la densité relative de 91,6 à 97,7% avec l'augmentation de la température de frittage de 1300 à 1500 °C et sous une pression constante de 50 MPa. Néanmoins, la taille des particules après frittage a été affectée. En effet, d'après la figure I.16, la taille des grains a augmenté avec la température jusqu'à atteindre 26,56 µm à 1700 °C.

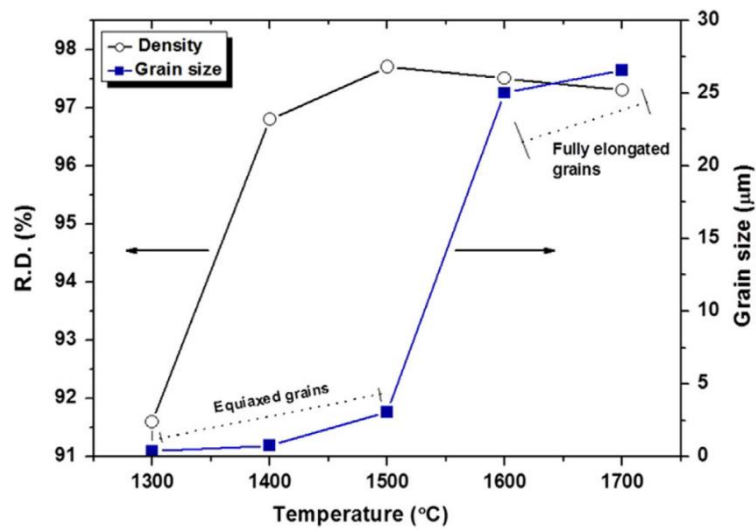


Figure I.16. Evolution de la taille des particules et la densité relative avec la température de frittage sous une pression constante de 50 MPa [99]

Afin de conserver une taille fine des particules après frittage ($D_m < 1 \mu\text{m}$), Rahman *et al.*[98] ont utilisé la voie des polymères précéramiques (PDC). En effet, le frittage par SPS d'un SiC obtenu après pyrolyse à 1400 °C de l'Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) a permis d'avoir un fritté dense de SiC ($\rho_{\text{relative}} = 95\%$) avec une taille moyenne de grains de 470 nm (estimée par MEB). À titre comparatif, le frittage d'une poudre commerciale de SiC sous des conditions de frittage identiques a révélé une faible frittabilité ($\rho_{\text{relative}} = 82\%$) avec une taille moyenne de grains après frittage de 5 μm .

En résumé, le frittage par SPS se distingue des procédés conventionnels par ces vitesses de chauffe rapides offrant une densification maximale pour des durées de traitements très courtes (quelques minutes) tout en conservant une microstructure fine. Par ailleurs, la température, la pression, la durée du palier ainsi que l'atmosphère environnante sont tous des paramètres influençant le comportement au frittage de ces carbures et doivent être pris en compte lors de l'optimisation des cycles de frittage. Que ce soient pour des applications à température ambiante ou en conditions extrêmes, des densités relatives proches des densités théoriques et des microstructures fines sont toujours recherchées en raison des propriétés des matériaux qui en découlent.

I.2.4. Comportement des monolithes en conditions extrêmes

Dans le domaine nucléaire ou aérospatial, une température de fusion élevée n'est pas le seul critère pour la sélection des matériaux compatibles avec l'application visée. En effet, de nombreuses propriétés sont aussi recherchées pour lesquelles figurent la dilatation thermique, et la tenue mécanique. De plus, ces matériaux doivent présenter une bonne tenue à l'oxydation. Plusieurs auteurs ont évalué la variation de ces propriétés à haute température afin de simuler le comportement de ces deux carbures en conditions sévères d'utilisation.

I.2.4.1. Dilatation thermique

Il est connu que l'augmentation de la température provoque un mouvement vibratoire des atomes qui tend généralement à étirer les liaisons et par conséquent modifier les dimensions de la maille cristalline. L'étendue de cette modification va dépendre de la force et la nature des liaisons atomiques. Nous avons énoncé antérieurement que les deux carbures sont caractérisés par un fort caractère covalent et donc ils devraient présenter une faible dilatation thermique.

Le carbure de zirconium

Les données de la littérature concernant le carbure de zirconium reportent dans le domaine de température entre 300 et 3000 K une légère augmentation du coefficient de dilatation thermique (Figure I.17) [101]. On peut constater également une variation entre les données reportées par les différentes études, ce qui peut être liée à l'écart à la stœchiométrie ZrC_x .

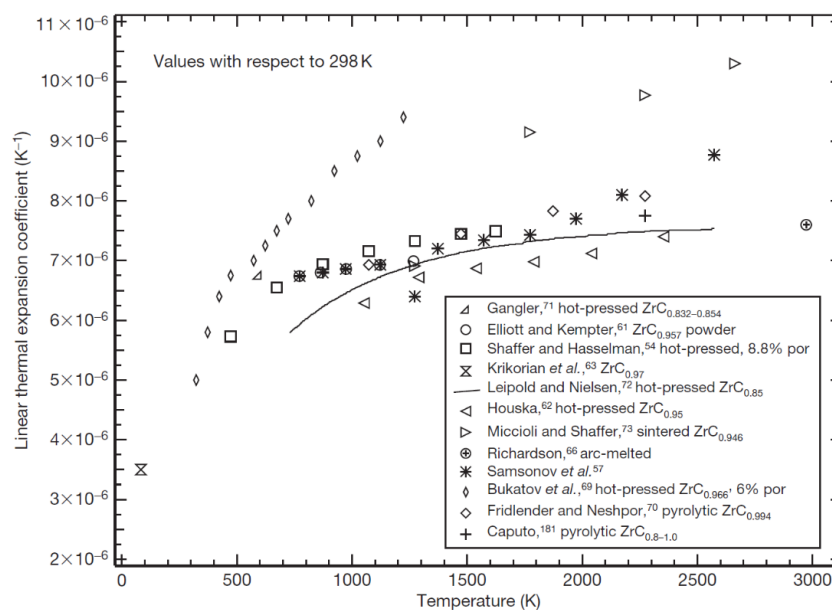


Figure I.17. Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température (reporté par Jackson *et al.* [101])

En effet, selon les données de la littérature fournies par Jackson *et al.*[101], il semble que le coefficient de dilatation (à 1000 °C) peut augmenter avec la diminution du ratio C/Zr en raison de la substitution du carbone par l'oxygène dans le réseau cubique de ZrC, ce qui affaiblit le caractère covalent du carbure de zirconium (Figure I.18).

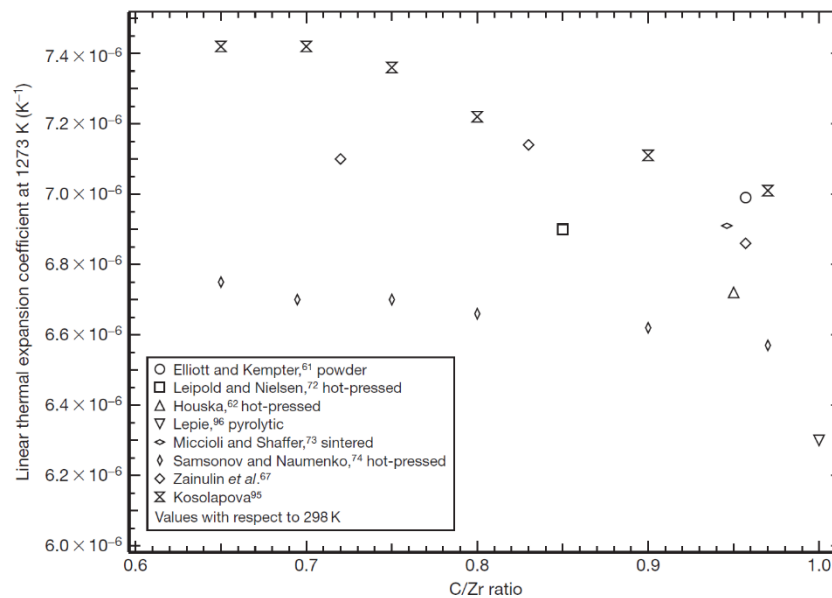


Figure I.18. Evolution du coefficient de dilatation en fonction du ratio atomique C/Zr [101]

Le carbure de silicium

Dans le cas du carbure de silicium (cubique ou hexagonal), le comportement est proche de celui du carbure de zirconium. Les données de la littérature mettent en évidence une augmentation du coefficient de dilatation avec la température. En effet, Li *et al.*[102, 103] ont mesuré le coefficient de dilatation thermique entre 20 et 1000 °C pour les deux polytypes alpha (6H) et bêta (3C) de SiC. Pour la phase β -SiC, le coefficient de dilatation thermique augmente de $3,2 \cdot 10^{-6}$ à $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour des températures de 20 et 1000 °C, respectivement. Sur cette plage de températures, la valeur moyenne est de $4,45 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Pour la phase α -SiC, le coefficient de dilatation thermique présente une anisotropie par rapport aux paramètres de mailles « a (α_{11}) » et « c (α_{33}) » (Figure I.19). Dans ce domaine de températures, le coefficient de dilatation calculé à partir du paramètre de maille « a » est plus grand que celui calculé à partir du paramètre de maille « c ». Les valeurs moyennes des coefficients de dilatation thermique α_{11} et α_{33} entre 20 et 1000 °C sont $4,46 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $4,16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivement.

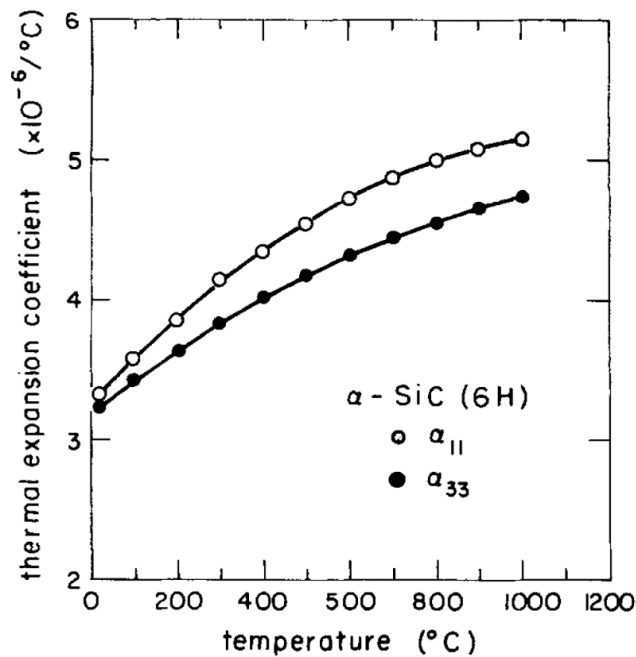


Figure I.19. Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température selon les paramètres de mailles a (α_{11}) et c (α_{33}) [102, 103]

La différence entre les deux coefficients de dilatation traduit l'anisotropie dans le polytype α -SiC. À température ambiante, cette dernière est moins prononcée avec une valeur de $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ tandis qu'à haute température (1000 °C) l'anisotropie atteint une valeur de $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. La valeur moyenne du coefficient de dilatation thermique α_{11} ($4,46 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) est identique à celle de la phase cubique SiC ($4,45 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) laissant supposer que la dilatation anisotrope de la phase hexagonale est liée directement aux séquences d'empilements selon la direction $\langle 0001 \rangle$ de l'axe « c ». Ces coefficients de dilatation thermique restent néanmoins plus faibles que celui du carbure de zirconium ($6,7 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

I.2.4.2. Tenue mécanique

Nous avons présenté dans la partie I.2.1.3 les propriétés mécaniques de ZrC et SiC à température ambiante. Cependant, en regard des applications de ces carbures, il est important de comprendre leurs comportements mécaniques en température.

Le carbure de zirconium

À température ambiante, les constantes élastiques du carbure de zirconium varient entre 350 et 440 GPa pour le module d'Young, et de 150 à 190 GPa pour le module de cisaillement. Ces valeurs vont dépendre à la fois de la microstructure, de la composition chimique ainsi que des méthodes de mesure. À hautes températures, ces constantes élastiques se comportent différemment. En effet, Jackson *et al.*[101] ont reporté des données de la littérature affichant une décroissance du module d'Young avec la température (Figure I.20).

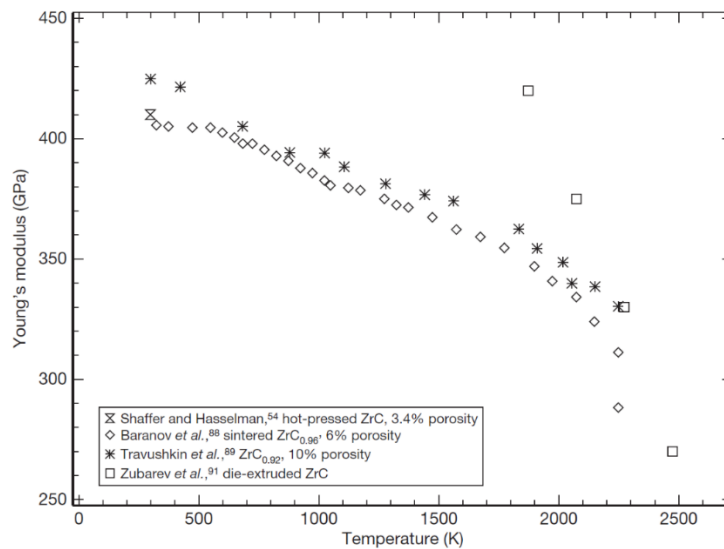


Figure I.20. Evolution du module d'Young de ZrC avec la température [101]

Lorsque la température augmente, le module d'Young décroît quasi-linéairement jusqu'à une température proche de 1800 K ($\approx 0,5T_f$). Au-delà de cette température, une légère déviation de la linéarité est remarquée. Cette déviation peut être associée à la transition du domaine fragile vers le domaine ductile qui est favorisée à plus haute température.

Le carbure de silicium

Dans le cas du carbure de silicium, les constantes élastiques sont moins affectées par la température comme le montrent les travaux de Munro [104] (Figure I.21).

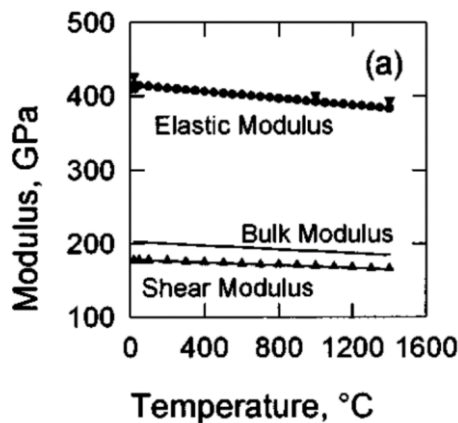


Figure I.21. Evolution des modules d'Young et de cisaillement de α -SiC en fonction de la température [104]

Les modules d'Young et de cisaillement diminuent respectivement de 415 à 380 GPa, et de 179 à 165 GPa entre 20 et 1500 °C.

La dureté de ces deux matériaux est également affectée par la température. Dans la plupart des cas, une décroissance exponentielle avec la température est observée [101, 104].



D'après les données reportées par Jackson *et al.*[101], la dureté de ZrC varie entre 20 et 30 GPa à température ambiante et chute progressivement quand la température augmente jusqu'à atteindre des valeurs proches de 0,5 GPa vers 1600 °C. Pour le carbure de silicium, Munro [104] a remarqué une décroissance de la dureté de 32 à 4,6 GPa pour des températures de 20 et 1500 °C, respectivement.

I.2.4.3. Fluage

La compréhension du comportement au fluage de ces carbures est aussi importante pour les applications à haute température. Dans cette optique, plusieurs études se sont concentrées sur la compréhension des mécanismes de fluage des carbures ZrC et SiC.

Le carbure de zirconium

Dans le cas du carbure de zirconium, les résultats reportés dans la littérature énoncent différents mécanismes tels que le fluage par dislocation, le fluage par diffusion ou le glissement aux joints de grains. En effet, Zubarev *et al.*[105], ont étudié l'influence de la nature des contraintes (traction ou compression) sur le fluage d'un monolithe de $ZrC_{0,94}$ avec 0,17-1,1wt% de carbone libre. Les essais ont été effectués entre 2150 et 2630 °C sous une charge de 2 à 200 MPa. Il a été constaté que la manière d'appliquer la contrainte n'influe pas sur le mécanisme de fluage de ZrC, et que la déformation plastique augmente avec la température. D'après les auteurs, le fluage est accommodé par un glissement aux joints de grains qui est favorisé par la présence du carbone libre.

Par ailleurs, des travaux réalisés au laboratoire par Antou *et al.*[106], ont évalué l'influence de la composition chimique sur le mécanisme de fluage d'un oxycarbure de zirconium fritté par SPS. Les tests de fluage en compression ont été effectués entre 1500 et 1600 °C sous une pression de 60 à 140 MPa. Il en résulte que les compositions les plus riches en oxygène ($ZrC_{0,79}O_{0,13}$) présentent une faible résistance au fluage comparées à des compositions plus riches en carbone ($ZrC_{0,94}O_{0,05}$). À faible contrainte ($\sigma \leq 100$ MPa), le mécanisme de fluage n'est pas affecté par la composition et semble être régi par la diffusion volumique du zirconium. Au contraire, pour les fortes contraintes ($\sigma \geq 100$ MPa), le mécanisme de fluage varie en fonction de la composition. En effet, les auteurs ont remarqué que pour les échantillons les plus riches en carbone, le taux de fluage est contrôlé par la diffusion volumique du zirconium, alors que pour les plus riches en oxygène, il est contrôlé par la diffusion volumique du carbone. Ce dernier résultat est en accord avec les travaux de Darolia *et al.*[107].

Le carbure de silicium

Pour le carbure de silicium, plusieurs études ont été réalisées également pour essayer de comprendre la plasticité d'un SiC à hautes températures.

De la même manière, la taille des grains de SiC peut influencer les mécanismes de fluage. Les travaux de Duval-Rivière *et al.*[108] sur les mécanismes de fluage d'un α -SiC fritté par HP avec un additif à base d'aluminium confirment ce constat. En effet, deux mécanismes de fluage ont été observés en fonction de la taille des grains. Un comportement superplastique caractérise le matériau de SiC présentant une taille de grain de 1,5 μm et une phase vitreuse intergranulaire, tandis qu'une forte texturation perpendiculaire à l'application de la contrainte caractérise le matériau de SiC avec une taille de grains de 3 μm . D'après les auteurs, cette texturation peut être expliquée par un mécanisme de déplacement de dislocations.

La présence d'une phase vitreuse au sein de SiC peut influencer également le mécanisme de fluage. Sixta *et al.*[109], ont révélé que dans le cas d'un SiC fritté avec additifs (Al, B et C), le mécanisme de fluage du SiC entre 1100 et 1500 $^{\circ}\text{C}$ est contrôlé par un glissement aux joints de grains.

Dans le cas d'un matériau β -SiC fritté par SPS sans additifs (densité relative de 97,4% et taille moyenne de grains de 0,6 μm), une étude de fluage entre 1750 et 1850 $^{\circ}\text{C}$ effectuée par Lara *et al.*[110] a mis en évidence l'existence de deux mécanismes de fluage. Un premier mécanisme de glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion du silicium le long des joints de grains, puis un mécanisme de glissement et de montée de dislocations. Ce dernier intervient simultanément avec le glissement aux joints de grains et sa contribution augmente avec la température. D'après les auteurs, ce mouvement de dislocation peut être à l'origine de la transformation partielle $\beta \rightarrow \alpha$ constatée au cours des tests de fluage.

I.2.4.4. Comportement à l'oxydation

Malgré leur bonne résistance à l'oxydation à température ambiante, l'oxydation à haute température des carbures ZrC et SiC va dépendre à la fois de la nature de l'échantillon (poudres, monolithes), de leurs microstructures (porosité, taille des grains) ainsi que des conditions environnementales (température, pression partielle ou totale d'oxygène, le débit de gaz réactif).

Le carbure de zirconium

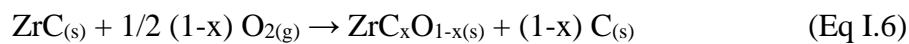
Les données sur l'oxydation d'un échantillon de ZrC font intervenir un grand nombre de paramètres (microstructure, température, pression partielle d'oxygène, etc.). Il est donc difficile de les comparer une à une afin de construire un modèle sur le mécanisme d'oxydation du carbure de zirconium. Cependant, une tendance générale peut être annoncée à partir des données de la littérature, concernant l'oxydation de ZrC. Cette dernière rapporte que la pression partielle des espèces oxydantes, la température, la porosité, la teneur en carbone et la présence des impuretés sont des paramètres qui peuvent affecter l'oxydation de ZrC [11].

En effet, Shimada *et al.*[111], ont étudié la cinétique d'oxydation d'un échantillon de ZrC à basses températures (380 à 550 $^{\circ}\text{C}$) et pour des pressions partielles d'oxygène de 1 à 8 kPa.

Les auteurs ont montré que pour des températures inférieures à 470 °C aucune formation de fissures ou apparition de zircone cubique n'a été constatée. Cependant une analyse par MET a révélé la présence d'une phase amorphe contenant de la zircone et du carbone. Dans ce domaine de température, l'étape limitante est la diffusion d'oxygène à travers la couche amorphe.

En revanche, les traitements à des températures supérieures à 470 °C ont favorisé la cristallisation de la zircone cubique et provoqué une fissuration des grains de ZrC. Cette fois-ci, l'étape limitante de l'oxydation est la diffusion rapide d'oxygène à travers les fissures.

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Rama Rao *et al.*[112]. En effet, les auteurs ont mis en évidence la présence de zircone cristallisée sous la forme cubique et de carbone libre. La transformation du carbure de zirconium en zircone passe d'abord par la formation d'une phase oxycarbure selon Eq I.6. Ensuite lorsque la concentration d'oxygène est supérieure à sa limite de solubilité dans l'oxycarbure, la réaction de formation de la zircone se produit selon Eq I.7.



Finalement un mécanisme d'oxydation du carbure de zirconium a été proposé par les auteurs pour expliquer les différentes étapes d'oxydation pour des températures croissantes et une pression partielle d'oxygène constante (Figure I.22).

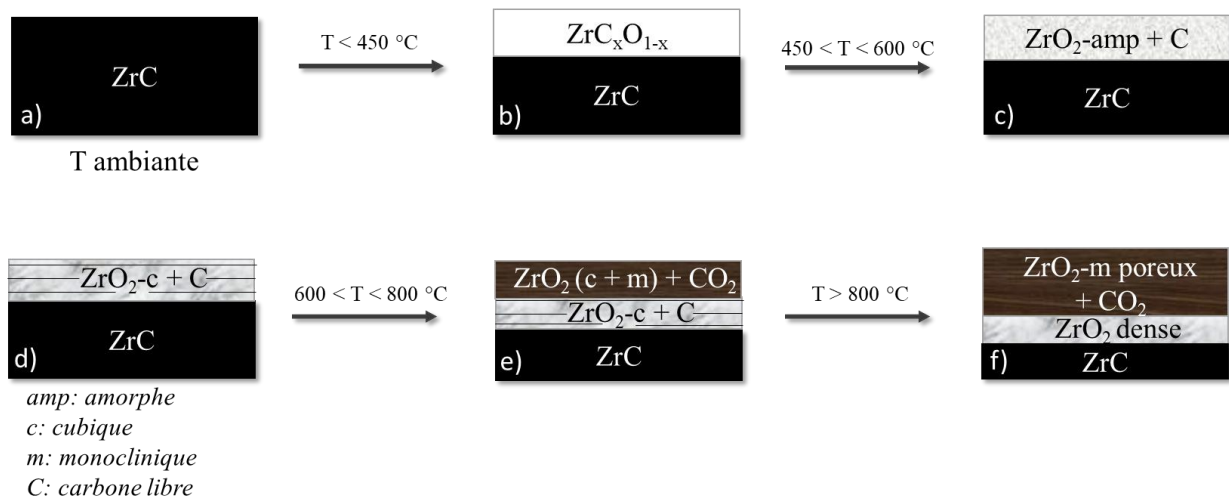


Figure I.22. Les différentes étapes d'oxydation de ZrC [11, 112, 113]

Comme énoncé précédemment, l'oxydation du carbure de zirconium commence tout d'abord par la formation d'une phase oxycarbure, la cinétique d'oxydation dans cette étape est contrôlée par la réaction aux joints de grains et la diffusion d'oxygène à travers l'oxycarbure (étape b). En augmentant la température, la formation d'une phase amorphe de zircone accompagnée d'une précipitation du carbone se produit (étape c).

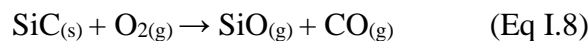
Cette fois-ci l'étape limitante est la diffusion d'oxygène à travers la couche amorphe de zircon. L'étape d), se manifeste par la cristallisation de la phase cubique de zircon provoquant l'apparition des fissures. Lors de cette étape la cinétique d'oxydation est toujours contrôlée par la diffusion d'oxygène. En continuant d'augmenter la température ($T > 600\text{ °C}$), la phase monoclinique de la zircon apparaît en plus de quelques traces de zircon cubique.

L'augmentation de la température provoque également l'oxydation du carbone qui s'échappe sous forme de $\text{CO}_{2(g)}$ à travers les microfissures. La réaction d'oxydation est donc limitée par la diffusion aux joints de grains.

Finalement, à haute température ($T > 800\text{ °C}$), toute la zircon cubique est transformée en zircon monoclinique ; la cinétique d'oxydation du carbone augmente entraînant la formation de porosité au sein de la zircon monoclinique (étape f). Au-delà de 1200 °C , la zircon poreuse en contact avec le carbure de zirconium commence à se densifier et agit comme une barrière pour la diffusion d'oxygène [113]. Cette barrière protectrice est donc tardivement formée pour assurer la protection du carbure de zirconium.

Le carbure de silicium

Contrairement au carbure de zirconium, le carbure de silicium a la particularité d'avoir deux régimes d'oxydation, une oxydation active et une oxydation passive. Ces régimes d'oxydation dépendent étroitement de la température et la pression partielle d'oxygène. Dans le cas de l'oxydation active, un dégagement important des vapeurs de $\text{SiO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{(g)}$ selon l'équation I.8 se produit provoquant ainsi une destruction du matériau.



Au cours de cette étape, une perte de masse est enregistrée à cause du dégagement des groupements gazeux liés à $\text{SiO}_{(g)}$ et $\text{CO}_{(g)}$. Le taux de perte de masse sous atmosphère oxygénée ou sous un mélange Argon- O_2 augmente avec la pression partielle d' O_2 jusqu'à atteindre une pression critique (pression de transition active/passive) pour laquelle le taux de perte de masse diminue [114].

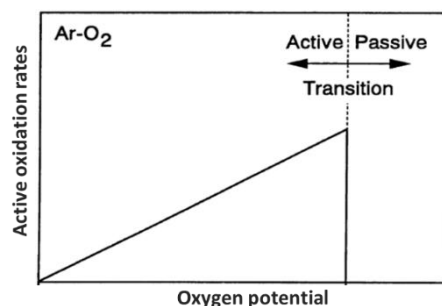
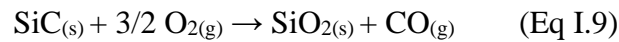


Figure I.23. Evolution du taux de perte de masse en fonction de l'environnement gazeux utilisé [114]

Le deuxième régime d'oxydation de SiC est l'oxydation passive. Ce régime se manifeste par la formation cette fois-ci, d'une couche de silice protectrice qui limite la diffusion d'oxygène au cœur du matériau, et ainsi, le protège contre l'oxydation. La formation de $\text{SiO}_{2(s)}$ s'effectue selon l'Eq I.9:



La transition entre le régime actif et passif présente un intérêt primordial pour les applications à haute température. Dans ce but, plusieurs études ont été dédiées à l'estimation des conditions opératoires de la transition entre les régimes actif/passif. En effet, Charpentier *et al.*[12] ont étudié la transition passive/active du carbure de silicium sous des conditions normales et accidentelles dans les réacteurs de génération IV refroidis à l'hélium. Pour cela, le comportement à l'oxydation des massifs α -SiC a été évalué sous une pression totale d'hélium de 10^5 Pa (avec une pression partielle d'oxygène comprise entre 0,2 et 100 Pa) et en utilisant des températures comprises entre 1127 et 1827 °C.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont présentés sur la figure I.24. La transition passive/active obtenue expérimentalement (trait en pointillé) est différente de celle obtenue théoriquement (trait plein) *via* des calculs thermodynamiques, et elle est plus marquée quand la pression partielle d'oxygène décroît [115]. Cette différence entre les valeurs théoriques et expérimentales est associée d'après les auteurs à la stabilité de la couche de silice à une température plus élevée que celle attendue par les calculs thermodynamiques.

Les données expérimentales obtenues par les auteurs ont permis de déterminer les températures de transition passive/active. En effet, la transition passive/active se produit à 1287 °C pour $\text{PO}_2 = 0,2$ Pa et à 1367 °C pour $\text{PO}_2 = 100$ Pa. Les auteurs ont également démontré qu'une pression partielle d'oxygène comprise entre 0,2 et 10 Pa est bien adaptée pour limiter la dégradation de SiC dans le cas accidentel (température augmentée jusqu'à 1827 °C). Finalement, ces résultats ont mis en évidence l'effet de la température et la pression partielle d'oxygène sur la transition passive/active d'un SiC traité sous hélium et à haute température.

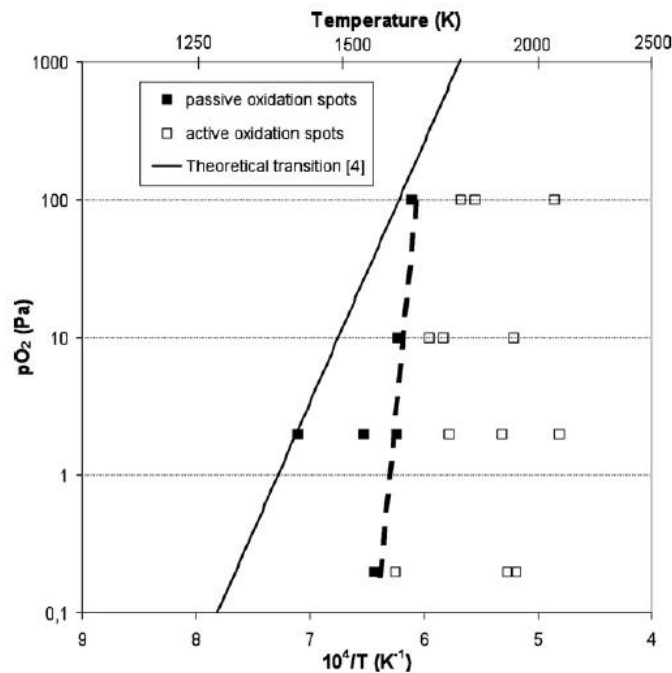


Figure I.24. Courbes d'Arrhenius de la transition active/passive obtenus théoriquement (trait plein) et expérimentalement (trait en pointillé) lors de l'oxydation de α -SiC [12, 115]

Par ailleurs, Balat-Pichelin *et al.* [116] ont évalué la transition passive/active lors de l'oxydation d'un α -SiC à haute température et faible pression partielle de l'oxygène moléculaire et atomique. Les tests d'oxydation ont été effectués entre 1400 et 1700 °C sous des pressions partielles d'oxygène comprises entre 200 et 2100 Pa. Les auteurs ont constaté un comportement à l'oxydation différent suivant l'utilisation de l'oxygène moléculaire ou atomique. En effet, sous oxygène dissocié et pour une température similaire, la transition active/passive se produit à des pressions partielles d'oxygène inférieures en comparaison avec l'utilisation de l'oxygène moléculaire, provoquant ainsi un élargissement du domaine de l'oxydation passive. Ces résultats démontrent que le comportement à l'oxydation du carbure de silicium va dépendre non seulement du couple PO_2/T mais également de la nature de l'atmosphère oxydante.

Ce régime passive se manifeste par la formation d'une couche de silice qui va se former à la surface de SiC entraînant un gain de masse. La croissance de cette couche est régie par une constante de vitesse parabolique K_p qui est proportionnelle à l'épaisseur de la couche formée (x) et au temps d'oxydation (t) selon l'Eq I.10 [117]:

$$x^2 = K_p \cdot t \quad (\text{Eq I.10})$$

De ce fait, l'épaisseur de la couche de silice augmente avec le temps, et la diffusion d'oxygène à travers cette couche est ralentie, diminuant la cinétique d'oxydation, et ainsi protégeant le matériau. Le mécanisme de cette oxydation passive peut être résumé en 6 grandes étapes [118, 119] (Figure I.25) :

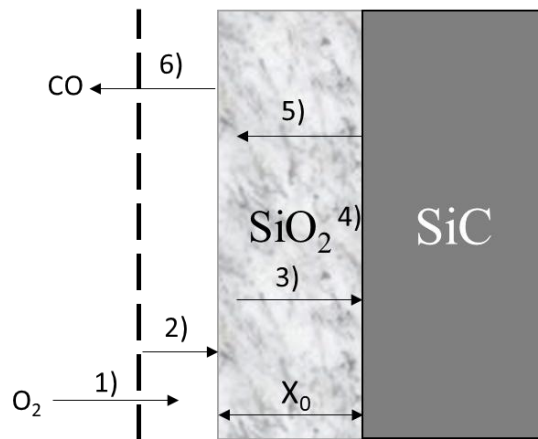


Figure I.25. Mécanisme de l'oxydation passive de SiC [118, 119]

- 1) Transport d'oxygène à travers la phase gazeuse jusqu'à la surface du matériau ;
- 2) Adsorption d'oxygène à la surface de SiO₂ ;
- 3) Diffusion interne d'oxygène à travers la couche d'oxyde vers à la surface de SiC ;
- 4) Réaction d'oxygène avec le SiC à l'interface SiO₂/SiC (cf. Eq I.9) ;
- 5) Diffusion externe de CO à travers la couche d'oxyde ;
- 6) Désorption de CO.

La première et la dernière étape sont considérées comme rapides et donc n'influent pas la cinétique d'oxydation. Parmi les étapes qui restent, l'étape limitante peut varier selon les conditions expérimentales. En effet, comme énoncé précédemment, la croissance de la couche de SiO₂ formée peut ralentir la diffusion d'O₂ vers la surface de SiC. À faible épaisseur, la diffusion d'oxygène se fait rapidement et la réaction à l'interface devient limitante. Au fur et à mesure de la croissance de la couche, la diffusion d'O₂ est ralentie et l'étape 3 devient limitante. La croissance de la couche d'oxyde dépend non seulement du temps d'exposition mais également de la température (Figure I.26). À titre d'exemple, pour un temps d'exposition d'une heure, l'épaisseur de la couche d'oxyde croît de 0,005 à 0,015 μm pour des températures de 1050 et 1150 °C, respectivement.

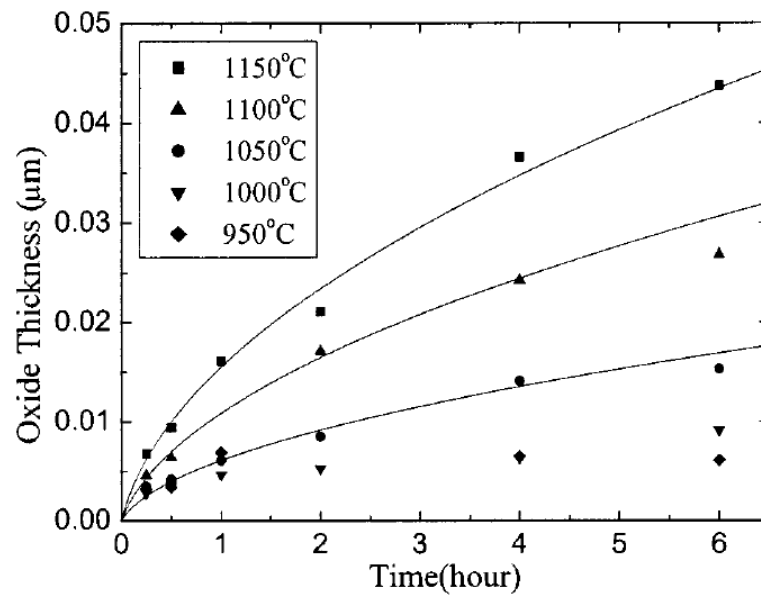


Figure I.26. Epaisseur de la couche SiO_2 en fonction de la température et du temps d'exposition [118]

Nous avons mentionné dans cette partie que l'utilisation du carbure de zirconium monolithique est limitée par sa faible résistance à l'oxydation au-delà de 600 °C. Ceci va donc entraîner une dégradation de ces propriétés physico-chimiques, limitant ainsi son utilisation sous des conditions extrêmes.

Pour pallier ce problème, la littérature met en évidence l'élaboration de composites avec du carbure de silicium [120, 121]. En effet, comme évoqué précédemment, ces derniers apparaissent comme des matériaux plus résistants à l'oxydation par la formation d'une couche d'oxyde SiO_2 passive qui va ralentir la cinétique d'oxydation protégeant ainsi le matériau. La combinaison de ces deux carbures dont le comportement à l'oxydation est certes différent, va permettre d'avoir des propriétés physico-chimiques complémentaires qui associent à la fois le caractère réfractaire de ZrC ainsi que la bonne résistance à l'oxydation de SiC .

I.3. Composites ZrC/SiC

I.3.1. Différents types de composites

Les composites sont apparus au milieu du 20^{ème} siècle comme une classe prometteuse de matériaux offrant une multitude de perspectives pour des applications industrielles [122]. De manière générale, on qualifie de composite tout matériau hétérogène formé d'au moins deux constituants ayant des phases condensées différentes et dont les propriétés physico-chimiques sont plus intéressantes que celles des constituants pris séparément. Il est composé d'une phase continue dite « matrice » qui assure la cohésion du composite, et d'une phase discontinue dite « renfort ». Comme son nom l'indique cette phase va renforcer la matrice assurant ainsi l'amélioration des propriétés physico-chimiques du composite.

La classification des composites peut être faite selon la nature de la matrice ou du renfort [123]. On retrouve les composites à matrice organique (CMO) à base de polymère thermoplastique ou thermodurcissable, les composites à matrice métallique (CMM) à base d'un métal généralement léger et ses alliages (aluminium, titane, magnésium), et enfin les composites à matrice céramique (CMC) qui sont beaucoup moins répandus que leurs homologues et visent principalement des applications très hautes températures. En effet, selon l'application visée, cette classe va associer les propriétés des céramiques telles que la stabilité thermique ou chimique, la résistance mécanique et la dureté, aux propriétés des renforts judicieusement choisis pour répondre aux performances recherchées [124].

Selon Todd *et al.* [125], les renforts utilisés peuvent être de forme fibreuse (longue ou courte), sous forme de couche ou de particules. Les composites à particules (ou particulaires) présentent, en général des propriétés physiques intrinsèquement isotropes contrairement aux composites fibreux (à fibres longues) où les propriétés physiques (mécaniques) vont dépendre de l'orientation des fibres au sein de la matrice [125, 126]. Toutefois, il apparaît que leurs propriétés finales sont liées à la microstructure des matériaux et l'homogénéité de répartition des phases, la granulométrie et la pureté des composites, et doivent donc être contrôlées en amont lors du processus d'élaboration.

I.3.2. Élaboration des composites ZrC/SiC

Diverses méthodes d'élaboration des composites ZrC/SiC sont décrites dans la littérature et chacune d'entre elles visent à répondre à des exigences spécifiques. Ces composites ZrC/SiC peuvent être obtenus par voie solide à partir d'un mélange intime des poudres carbures ou des réactifs précurseurs de ZrC et SiC suivi d'une étape de frittage.

Par ailleurs, des voies d'élaboration telles que la voie « Polymer Derived-Ceramics » (PDC) ou « polymère précéramique » et la voie hybride (combinaison de la voie solide et la voie PDC) ont également été adoptées et seront détaillées par la suite.

I.3.2.1. Voie solide

La voie solide est considérée comme la méthode la plus conventionnelle pour l'élaboration des composites ZrC/SiC. Elle repose principalement sur un mélange des réactifs précurseurs de ZrC et SiC ou des poudres carbures selon les proportions (volumiques ou massiques) souhaitées, suivi d'une étape de frittage à haute température ($T > 2000$ °C) pour densifier le matériau.

Zhao *et al.*[127], ont réussi à élaborer un composite ZrC/SiC par frittage naturel sous argon à 2100 °C pendant 120 minutes. Le mélange ZrC/SiC a été obtenu par mécanosynthèse des poudres ZrC, Si et carbone (sous forme de graphite) sous argon pendant 30 heures afin de favoriser une distribution granulométrique uniforme du mélange et maximiser le rendement de la réaction entre le silicium et le carbone.

Les auteurs indiquent qu'après broyage, le silicium et le carbone sont totalement convertis en SiC amorphe, et le composite ZrC/(20% vol) SiC présente une densité relative de 96,7% et une taille moyenne de grains de ZrC de 3,08 μm après frittage naturel.

Par ailleurs, Bao *et al.*[128] ont étudié le frittage sous charge d'un mélange de poudres synthétisées de ZrC ($D_{50} = 0,85$ μm) et de poudres commerciales de SiC ($D_{50} = 0,45$ μm). Le mélange ZrC/(20% vol) SiC a été d'abord broyé dans de l'éthanol pendant 24 heures pour diminuer la taille des particules et ainsi améliorer la frittabilité des poudres. Le composite élaboré a présenté une densité relative de 97,7% avec une taille moyenne de grains de ZrC et SiC de 3,5 et 1,2 μm respectivement, après un frittage sous argon à 2000 °C et sous une pression de 30 MPa.

De la même manière, une densification optimale a été atteinte après broyage et frittage sous charge d'un mélange de poudres commerciales ZrC/(20% vol) SiC à 1900 °C pendant 60 minutes et sous une pression de 30 MPa. Ainsi, Ma *et al.*[129] ont révélé une densité relative du composite de 99,2% avec une taille moyenne de grains de ZrC de 4 μm .

Pour une composition identique de ZrC/(20% vol) SiC, Sagdic *et al.*[120], ont réussi à densifier le composite à 99,1% de sa densité théorique par frittage SPS sous vide à 1850 °C pendant 5 minutes et sous une pression de 40 MPa. La taille moyenne des grains dans le composite a été comprise entre 3 et 6 μm pour ZrC, et entre 2 et 4 μm pour SiC. Les auteurs ont mis en évidence également l'influence de l'ajout de SiC sur la densification et les propriétés mécaniques de ZrC. La densité relative et la dureté Vickers augmentent de 95,5 à 99,1% et de 17,7 à 20 GPa pour un monolithe de ZrC et un composite ZrC/(20% vol) SiC, respectivement. Quel que soit le procédé de frittage préconisé, le contrôle de la microstructure va dépendre fortement de la taille des poudres initiales.

L'une des méthodes pour contrôler cette microstructure est le frittage réactif. En effet, Yu *et al.*[130] ont publié récemment un travail sur l'élaboration des composites ZrC/SiC *via* un frittage réactif par SPS. En partant d'un mélange de poudres ZrSi₂ (Dm = 1-2 μm) et noir de fumée, la réaction de formation du composite ZrC/SiC est complète vers 1300 °C (estimée par ATD et DRX) et la densification commence à partir de 1490 °C. Un composite dense (densité relative > 99%) a été obtenu après traitement thermique à 1750 °C sous vide pendant 10 minutes et sous une pression de 40 MPa. Le composite élaboré présente une distribution fine et homogène des phases ZrC (360 nm) et SiC (260 nm) estimée par MET (Figure I.27). Cependant, comme la formation des phases ZrC et SiC a été basée sur des calculs théoriques, il est possible que la consommation des réactifs initiaux ne soit pas complète. Ainsi, le contrôle de la composition chimique et des proportions (massiques ou volumiques) respectives des phases ZrC et SiC dans le composite final pose un réel défi pour cette méthode d'élaboration.

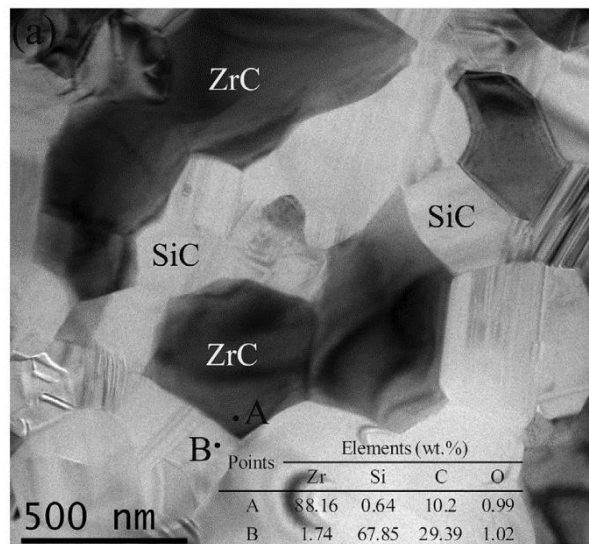


Figure I.27. Micrographie MET du composite ZrC/SiC après frittage à 1750 °C pendant 10 minutes [130]

Afin d'accéder à l'homogénéité chimique et la distribution fine des grains, la littérature met en évidence l'utilisation d'une autre voie d'élaboration nommée « Polymer-Derived Ceramics » (PDC).

I.3.2.2. Voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDC)

Nous avons décrit dans la partie méthodes de synthèse, les avantages de la voie PDC en termes de contrôle de la composition chimique dès la synthèse des polymères offrant ainsi une homogénéité chimique et structurale de la céramique finale après traitement thermique. Plusieurs auteurs ont travaillé sur l'élaboration d'un précurseur multiélément dans le but d'atteindre une bonne homogénéité de répartition des phases après traitement thermique comparée à la voie solide conventionnelle [131–134].

Dans la plupart des cas, la préparation se fait par mélange des précurseurs précéramiques contenant les éléments chimiques souhaités dans la céramique finale, à savoir le silicium et le zirconium.

Wang *et al.* [131] ont préparé un précurseur précéramique d'un composite ZrC/SiC par réaction d'hydrosilylation entre du polyméthylsilane et du diméthylzirconocène de formule $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$. Plusieurs polymères dont le pourcentage massique de Zr varie de 13,7 à 35% ont été synthétisés en ajustant le ratio massique polyméthylsilane/diméthylzirconocène de 4/1 à 1/3. Les analyses thermogravimétriques ont indiqué une augmentation du rendement céramique de 57,7 à 78,4% pour un ratio 4/1 et 1/1, respectivement. Les auteurs ont attribué cette augmentation à un poids moléculaire plus élevé provoqué par l'incorporation du zirconium dans la structure du polymère précéramique *via* une réaction d'hydrosilylation. Une cartographie EDX a mis en évidence une distribution homogène des éléments Zr, Si et C au sein de la poudre ZrC/SiC. Il est donc important de contrôler la quantité des réactifs de départ et en particulier la teneur en zirconium pour maximiser le rendement céramique après traitement thermique [131].

Cette influence a été également étudiée lors des travaux de Yu *et al.* [133] sur l'élaboration de composite ZrC/SiC/C à partir d'un précurseur multiélément. Ce dernier a été synthétisé en mélangeant un allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) et un dichlorure de zirconocène (Cp_2ZrCl_2). Les analyses structurales (FTIR, RMN) ont révélé que la réticulation du précurseur à 170 °C implique des réactions déshydrogénation, d'hydrosilylation, et déshydrochloration (Figure I.28).

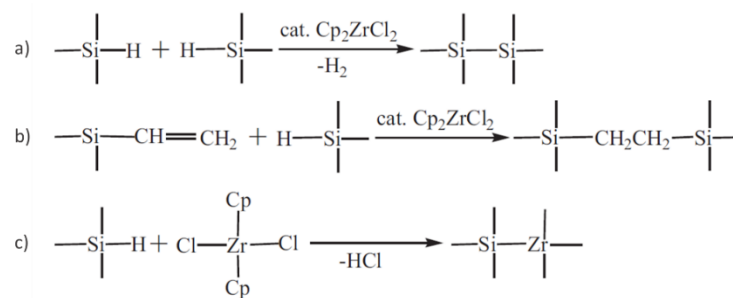


Figure I.28. a) déshydrogénation, b) hydrosilylation, c) déshydrochloration [133]

Le rendement céramique du précurseur synthétisé a été étudié pour des ratios massiques Cp_2ZrCl_2 / AHPCS qui varient de 1/4 (6,24 wt% Zr) à 1/2 (10,40 wt% Zr). Contrairement aux résultats de Wang *et al.* [131], les auteurs indiquent une décroissance du rendement céramique de 75,5 à 64,5% pour les ratios massiques 1/4 et 1/2, respectivement. Il se peut que la quantité de Cp_2ZrCl_2 ait été trop importante pour réagir complètement avec les groupes fonctionnels Si-H (liaisons hydrogénosilanes) présents dans le polymère, et le dichlorure de zirconocène en excès qui se décompose à basse température provoque ainsi une diminution du rendement céramique.

L'analyse par DRX a mis en évidence la présence de carbone libre après pyrolyse du polymère à 1600 °C. Un risque de contamination par du chlore est également possible par cette méthode d'élaboration.

Au-delà de l'homogénéité chimique et microstructurale que peut offrir cette méthode d'élaboration, la facilité de mise en forme est également un des atouts de la voie PDC, notamment par des procédés de type « Polymer Infiltration and Pyrolysis » (PIP) [135]. Cependant la composition chimique du précurseur et en particulier sa viscosité restent des paramètres clés lors de l'étape d'imprégnation par le procédé PIP [136]. Malgré ses avantages, la voie PDC présente certains inconvénients tels que le coût onéreux et la non-disponibilité des monomères (en particulier ceux à base de zirconium) ainsi que la présence d'un excès de carbone libre et d'atomes légers (O, N, H) dans les produits obtenus.

I.3.2.3. Voie hybride

Une autre approche d'élaboration qualifiée « d'hybride » émerge de la littérature. Cette voie consiste à mélanger une poudre minérale, ici de ZrC, avec un polymère organométallique, précurseur ici de SiC. Cette approche regroupe à la fois les avantages de la voie solide en termes de disponibilité et du coût des matières premières, ainsi que ceux de la voie PDC en termes d'homogénéité microstructurale et compositionnelle.

Dans un premier temps, une étude sur la densification par SPS des composites ZrC/SiC élaborés par voie hybride a été réalisée au laboratoire par Lucas *et al.*[28]. Le procédé d'élaboration préconisé par les auteurs est présenté sur la figure I.29.

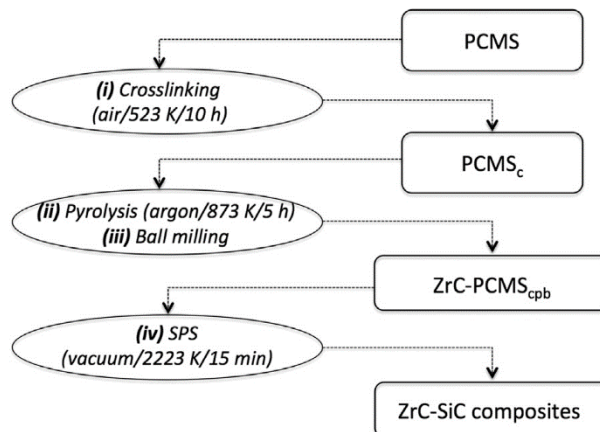


Figure I.29. Processus d'élaboration des composites ZrC/SiC par voir hybride [28]

Tout d'abord, une étape de réticulation sous air d'un polymère précéramique commercial de SiC a été utilisée dans le but d'améliorer son rendement céramique et ainsi minimiser les dégagements gazeux qui peuvent générer de la porosité au cours du frittage. Après pyrolyse du polymère réticulé (rendement céramique de 55%), ce dernier a été broyé en présence d'une poudre commerciale de ZrC pour former des mélanges ZrC/0-40wt% SiC.

Le frittage par SPS de ces mélanges a été effectué à 1950 °C pendant 15 minutes sous vide et sous une pression de 50 MPa.

Une amélioration de la densification a été mise en évidence par les auteurs après ajout de SiC. En effet, la densité relative a augmenté de 87% à 100% pour ZrC et ZrC/10wt% SiC, respectivement. Les auteurs ont constaté également la présence de deux étapes de dégazage au cours du frittage. La première a été attribuée au départ des groupements méthyles et du dihydrogène restant après pyrolyse du polymère précéramique, et la seconde, à une carboréduction des phases oxycarbures (SiC_xO_y et ZrC_xO_y) en présence du carbone libre généré par le polymère. Cette première étude, bien qu'elle soit intéressante pour l'amélioration de la densification des composites ZrC/SiC, nécessite une étape de réticulation préalable du polymère précéramique pour augmenter son rendement céramique.

Une autre approche qui a été développée au sein de notre laboratoire est de favoriser les interactions organiques-inorganiques entre la phase minérale (poudre ZrC) et la phase organique (polymère précéramique de SiC). Ainsi, Pizon *et al.*[137] ont travaillé sur l'élaboration d'un composite hybride ZrC/SiC par mélange d'une poudre de ZrC et d'un polyméthylvinylsilane (PMVS) synthétisé à partir d'un dichlorométhylvinylsilane. Le but de cette étude était de développer des interactions entre la phase minérale ZrC et la double liaisons C=C du PMVS.

Les auteurs ont constaté une amélioration du rendement céramique et de l'homogénéité microstructurale comparée à l'utilisation directe d'un polycarbosilane commercial. Ils ont attribué cette amélioration à une possible interaction entre les groupements alcènes et le carbure de zirconium.

Par ailleurs, une autre étude a été réalisée par Lucas *et al.*[138] dans le but d'utiliser une approche dite « grafting-to » pour le greffage de macromolécules à la surface des particules de ZrC. Par MET accompagnée d'analyses XPS, les auteurs ont identifié la présence d'une couche amorphe constituée de groupements $\text{Zr}(\text{OH})_4$ à la surface des particules de ZrC et a été attribuée à l'oxydation native du carbure de zirconium. D'après les auteurs, la haute réactivité de ces groupements hydroxyles en surface de la poudre ZrC pourrait favoriser l'accroche des molécules organiques et organométalliques grâce à une réaction de substitution nucléophile (Figure I.30).

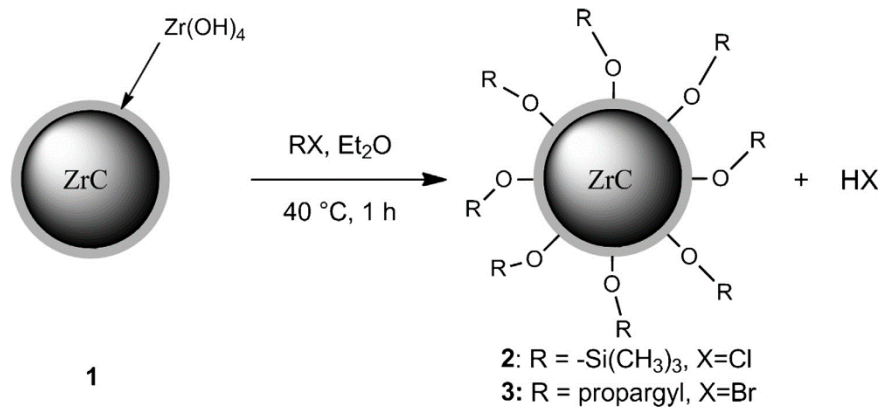


Figure I.30. Approche de greffage d'une molécule organique à la surface des particules de ZrC [138]

De ce fait, deux systèmes ont été étudiés. Le premier en utilisant un chlorotriméthylsilane afin de valider la méthode de greffage, et le second avec un bromure de propargyle qui est susceptible de fonctionnaliser la surface des particules offrant ainsi des sites d'accroches pour les polymères afin de former des composites ZrC/SiC [139].

Bien qu'il soit difficile de caractériser ce greffage, l'analyse élémentaire par XPS du premier système a mis en évidence la présence du silicium à hauteur de 2,7% atomique. Dans le deuxième cas, l'analyse XPS n'était pas suffisamment adaptée pour prouver le greffage covalent du propargyle. Il est à noter aussi qu'aucune étude sur le frittage de ces poudres ZrC fonctionnalisées en présence d'un polymère précéramique de SiC n'a été décrite jusqu'à présent.

I.3.3. Relation microstructures/propriétés

I.3.3.1. Propriétés mécaniques

Les études portées sur l'élaboration des composites ZrC/SiC traitent souvent de l'influence de l'ajout de SiC sur leur comportement mécanique. Les proportions respectives et la distribution des phases, la taille des grains, la présence de porosité sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés mécaniques des composites.

Zhao *et al.*[127] ont remarqué une croissance de la contrainte à rupture de 349 à 473 MPa pour ZrC et ZrC/20 vol% SiC, respectivement. Les massifs ont été élaborés en utilisant un broyage à haute énergie et un frittage naturel à 2100 °C pendant 2 heures. L'analyse par MEB a mis en évidence la présence d'une phase de SiC en position intragranulaire (à l'intérieur des grains de ZrC) qui peut être formée lors du frittage. D'après les auteurs, comme la vitesse de déplacement des particules SiC est plus lente que celle des joints de grains de ZrC, elles se retrouvent piégées au sein des grains ZrC. La coalescence des particules de ZrC se fait alors autour des particules SiC formant ainsi une phase de SiC en position dite « intragranulaire ».

Ils ont attribué donc l'amélioration de la contrainte à rupture à la présence des grains de SiC en position intragranulaire qui pourraient limiter la propagation de fissures.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Yu *et al.*[130] concernant l'élaboration d'un composite ZrC/SiC (ratio molaire ZrC/SiC de 1/2) *via* un frittage réactif par SPS. Les auteurs ont rapporté une augmentation de 59% de la ténacité ($2,87 \text{ MPa.m}^{1/2}$), par rapport à celle du monolithe ZrC ($1,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$), liée d'après eux, à la présence de contraintes résiduelles. On peut constater sur la figure I.31 une distribution fine et homogène des phases ZrC et SiC. Ainsi, le nombre d'interfaces ZrC/SiC augmente et par conséquent la densité des contraintes résiduelles sera augmentée. Ces dernières inhibent la propagation de fissures et favorisent leur déviation le long des joints de grains (Figure I.31).

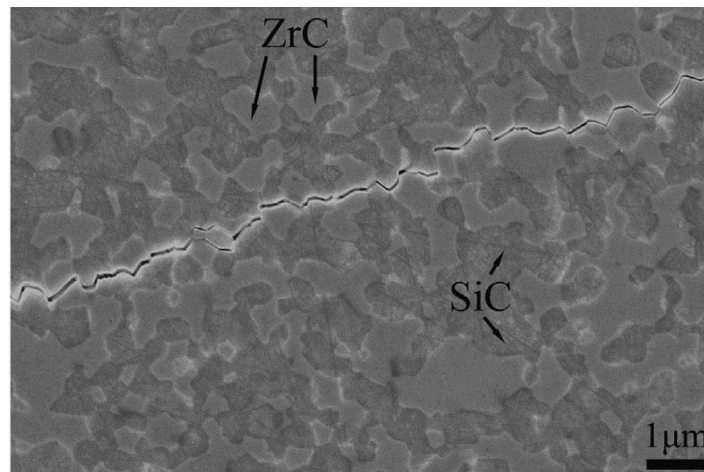


Figure I.31. Propagation de fissure au sein du composite dense ZrC/SiC [130]

De même, Sagdic *et al.*[120] ont mentionné une augmentation de la ténacité et de la dureté avec le pourcentage volumique de SiC. Les auteurs ont constaté également la présence d'une déviation de fissure qui contourne les particules de SiC (D sur la figure I.32) favorisant ainsi la dissipation d'énergie de fissuration [140]. L'amélioration des propriétés mécaniques a été donc attribuée par les auteurs à cet effet de déviation de fissure autour de la phase SiC. Les auteurs ont remarqué aussi la présence des particules de SiC aux joints de grains de ZrC limitant ainsi leur croissance granulaire.

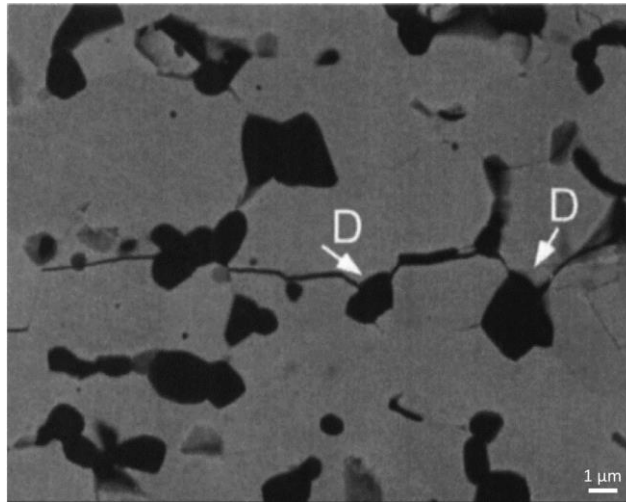


Figure I.32. Propagation de fissure au sein d'un composite dense ZrC/20vol% SiC [120]

Ce constat est souvent discuté dans la littérature comme étant un effet positif qui se manifeste par la réduction de la taille critique de défaut initiant la rupture du matériau [29, 127]. En effet, lors des travaux de Antou *et al.*[29], les auteurs se sont basés sur la relation de résistance de Griffith [141] (Eq I.11) pour estimer la taille critique du défaut (a_c):

$$a_c = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_c}{Y\sigma_r} \right)^2 \quad (\text{Eq I.11})$$

Avec K_c et σ_r qui sont respectivement, la ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) et la contrainte à rupture (MPa) mesurées, et Y le coefficient géométrique correcteur ($Y = \pi/2$ si la fissure commence à l'intérieur du matériau). La taille critique du défaut mesurée a été estimée à 20 et 9 μm pour le monolithe ZrC et le composite ZrC/30wt% SiC, respectivement.

Ces valeurs sont proches de la taille moyenne des grains de ZrC dans le monolithe (25 μm) et dans le composite (6 μm). En outre, les auteurs ont relevé une amélioration de 52 et 87% de la ténacité et de la contrainte à rupture pour le composite, associée à la microstructure fine et homogène du composite ainsi qu'à la formation d'un SiC intragranulaire (Figure I.33). Les particules de SiC (générées par voie PDC) se retrouvent piégées à l'intérieur de la phase ZrC (poudre commerciale) et se comportent comme un renfort dans une matrice de ZrC.

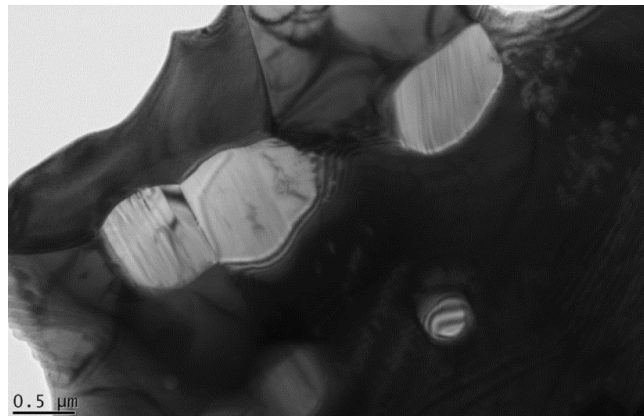


Figure I.33. Image par MET du composite dense ZrC/30wt% présentant une phase SiC intragranulaire [29]

Le comportement au fluage de ces composites a également été étudié par Antou *et al.*[29] sous une pression de 60 à 100 MPa et une température allant de 1500 à 1600 °C. Il en ressort que la déformation du composite lors des tests de fluage est majoritairement accommodée par la phase SiC à travers la formation de défaut d'empilement et le mouvement de dislocations qui est contrôlé par la diffusion du silicium dans le réseau cristallin.

D'après les résultats discutés précédemment, il semble clair qu'outre l'amélioration de la densification, l'ajout de SiC joue un rôle de renfort dans la matrice de ZrC contribuant de manière considérable à l'augmentation de ses propriétés mécaniques.

I.3.3.2. Comportement à l'oxydation

Les études portant sur l'oxydation du composite ZrC/SiC traitent souvent de l'efficacité du carbure de silicium pour améliorer la résistance à l'oxydation de ZrC. Ceci est dû notamment à la formation d'une couche d'oxyde de silice passivante qui limite la cinétique d'oxydation. De manière générale, ce comportement à l'oxydation est susceptible de varier en fonction des conditions expérimentales (température, atmosphère), de la microstructure ainsi que de la teneur en SiC.

Wang *et al.*[142] ont étudié le comportement à l'oxydation d'une poudre ZrC/SiC obtenue par pyrolyse d'un polymère multiélément à 1550 °C. Les auteurs ont constaté une amélioration de la résistance à l'oxydation pour une teneur croissante en polycarbosilane (*i.e.* en carbure de silicium). Après traitement sous air jusqu'à 1350 °C le gain de masse final enregistré diminue de 30,51 à 21,99 wt% pour un ratio massique précurseur SiC/précurseur ZrC de 1 et 4, respectivement.

Une autre étude sur le comportement à l'oxydation d'une poudre composite ZrC/SiC obtenue par pyrolyse à 1600 °C d'un polymère multiélément a révélé une tenue à l'oxydation jusqu'à 1200 °C sous air [143].

En effet, l'analyse thermogravimétrique a indiqué un gain de masse de 1,56 wt% de 600 à 700 °C, associé à l'oxydation du carbure de zirconium, puis se stabilise jusqu'à 1200 °C (gain de masse finale de 2,2 wt%). Les auteurs ont attribué cette tenue à l'oxydation à la distribution homogène et fine des phases ZrC et SiC qui pourrait conduire à une oxydation uniforme à haute température. Les résultats de ces deux études ne sont toutefois pas comparables entre elles en raison de la différence de composition des poudres composites et notamment des éléments (Zr, Si, C, O), ainsi que des conditions expérimentales.

Les travaux de Zhao *et al.*[144] portant sur le comportement à l'oxydation d'un composite ZrC/30vol% SiC obtenu par frittage sous pression (densité relative de 98,4%) d'un mélange de poudres commerciales ont révélé des résultats intéressants. Deux types de tests d'oxydation ont été effectués. Le premier dans un four sous air entre 800 et 1500 °C et le second à l'aide d'une torche d'oxyacétylène à 1700 et 2100 °C.

À basses températures (800 et 1100 °C), la formation d'une monocouche poreuse accompagnée d'une cinétique d'oxydation linéaire ont été mises en évidence (Figure I.34.a). Les analyses par DRX et spectroscopie Raman ont démontré que cette monocouche est formée principalement de zircone, de carbure de silicium ainsi que des traces de carbone libre.

À moyennes températures (1300 et 1500 °C), l'oxydation passive de SiC améliore la tenue à l'oxydation du composite. L'analyse par MEB a montré la présence d'une double couche d'oxyde avec une couche externe poreuse constituée de zircone, de silice et peu de carbone libre, et une couche interne dense constituée de carbure de silicium et beaucoup plus de carbone libre (Figure I.34.b). Au cours du temps, les auteurs ont constaté que l'épaisseur de la couche externe est quasi-constante tandis que celle de la couche interne suit une loi parabolique.

Finalement, à hautes températures (1700 et 2100 °C), la couche d'oxyde présente toujours une structure en bicouche plus poreuse à 1700 °C que celle à 1500 °C en raison des dégagements gazeux associés à l'oxydation de ZrC et SiC (dégagement de CO et SiO) (Figure I.34.c). En augmentant la température jusqu'à 2100 °C, l'oxydation des deux carbures est prépondérante provoquant la formation d'une monocouche d'oxyde composée majoritairement de zircone poreuse (Figure I.34.d).

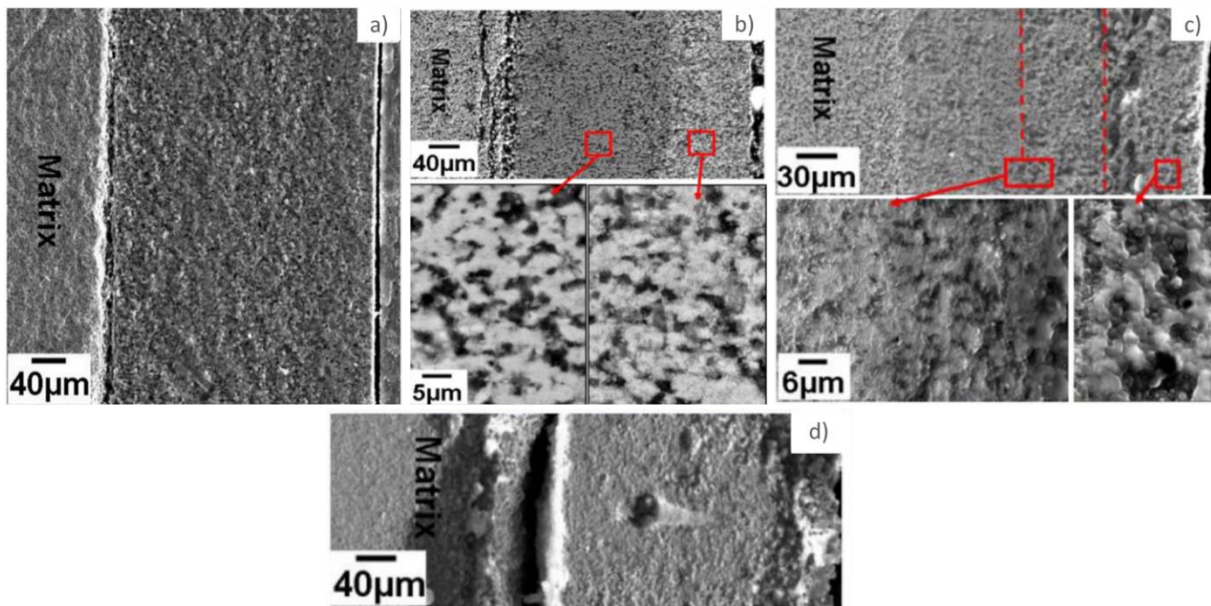


Figure I.34. Micrographies MEB des couches d'oxydes formées à 1100 °C a), 1500 °C b), 1700 °C c), 2100 °C d) [144]

D'après ces résultats, il s'avère que pour les conditions opératoires présentées ci-dessus, la composition ZrC/30vol% SiC peut résister jusqu'à une température maximale de 1500 °C.

Il est difficile de comparer les données de la littérature entre elles, puisque les dispositifs d'oxydation, les conditions opératoires ainsi que la composition chimique et la microstructure des composites étudiés ne sont pas les mêmes. Toute variation de composition et en particulier la teneur en SiC peut affecter la stabilité et la teneur des oxydes formés (ZrO_2 , SiO_2), et ainsi modifier le comportement à l'oxydation des composites.

En effet, des travaux réalisés au laboratoire par Pizon *et al.* [121] sur l'oxydation d'un composite ZrC/ (0-30 wt%) SiC ont montré une variation de comportement en fonction de la température et de la teneur en SiC. Le composite ZrC/30wt% SiC a présenté une bonne tenue à l'oxydation jusqu'à 1527 °C, tandis que la nuance ZrC/10wt% SiC a exhibé un meilleur comportement à haute température (1727 °C). Les auteurs ont attribué cette différence de comportement entre les deux nuances à la teneur élevée en SiC qui a provoqué une production plus importante d'espèces gazeuses à haute température.

La taille fine des particules et la distribution des phases ZrC et SiC peut également influencer le comportement à l'oxydation des composites. Les études sur l'oxydation des composites ZrC/SiC ne traitent pas cette influence. En revanche, les travaux de Fan *et al.* [145] sur l'oxydation d'un composite B_4C -SiC/C illustre bien cette dépendance. Les composites à distribution fine et homogène des particules B_4C -SiC (100 et 300 nm) ont présenté une meilleure tenue à l'oxydation contrairement aux composites à distribution large et agglomérée des particules B_4C -SiC (3 μm).

Cette différence de comportement est associée à la formation rapide d'un film de verre borosilicaté continu et uniforme (cas des composites à microstructure fine) recouvrant la surface des composites (Figure I.35.b), tandis que dans le cas des composites à microstructure non-homogène, il y a eu une oxydation rapide de la matrice carbonée avant la formation du film protecteur borosilicaté (Figure I.35.a).

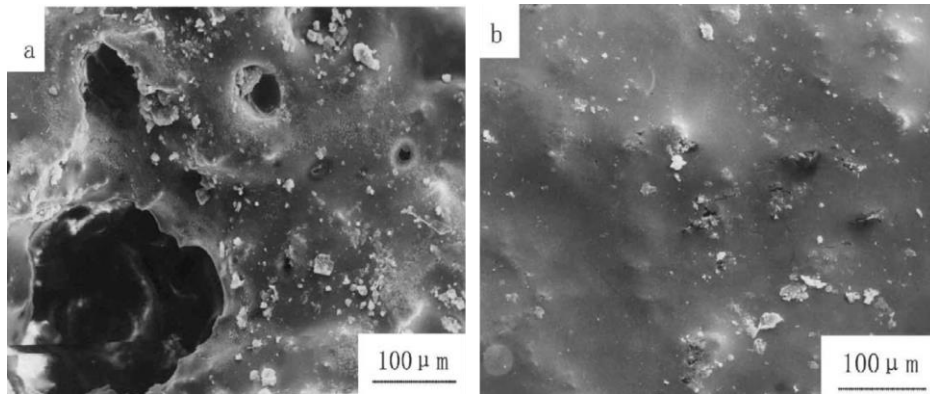


Figure I.35. Micrographies MEB des surfaces des composites oxydés à 1200 °C pendant 10 h: composite à microstructure large a), composite à microstructure fine b) [145]

Les travaux recensés dans la littérature démontrent bien une étroite corrélation entre la microstructure, la composition chimique et les propriétés finales des matériaux (mécaniques et résistance à l'oxydation). Il apparaît donc judicieux de maîtriser le processus d'élaboration de ces composites (synthèse, mise en forme, frittage) dans le but d'améliorer leurs performances.

I.4. Conclusions

Le carbure de zirconium présente un fort potentiel pour les applications hautes températures en raison de sa haute réfractarité ainsi que de ses bonnes propriétés mécaniques à haute température. Il est considéré comme un matériau de choix dans le domaine aérospatial et peut être appliqué dans les bords d'attaques des véhicules de rentrée atmosphérique [146]. De plus, sa bonne capacité de rétention *vis-à-vis* des produits de fission lui permet d'être envisagé comme revêtement pour les combustibles nucléaires utilisés dans les réacteurs à haute température (HTR's) [8, 11]. Cependant, il s'avère être faiblement résistant à l'oxydation à haute température ce qui limite son utilisation sous atmosphère oxydante.

Pour pallier ce problème, la littérature met en évidence l'utilisation des composites à base de SiC compte tenu de sa bonne tenue à l'oxydation, notamment par la formation d'une couche de silice protectrice à température élevée. La combinaison de ces deux carbures ZrC, SiC sous forme de composites particuliers a montré des propriétés d'usage bien plus intéressantes que celles des carbures pris séparément.

Différentes voies d'élaboration sont décrites dans la littérature et chacune d'entre elles s'intéresse à l'obtention d'un composite à composition contrôlée et microstructure fine et homogène. La voie solide ou conventionnelle qui repose sur un mélange intime des poudres carbures ne permet pas d'accéder à une distribution fine et homogène des phases et nécessite souvent une étape préliminaire de broyage énergétique qui provoque la contamination du produit final.

D'autres alternatives par voie liquide (PDC et sol-gel) ont été proposées avec l'avantage d'obtenir une distribution fine et homogène à l'échelle moléculaire ainsi qu'un traitement à plus basses températures en comparaison avec la voie solide. Toutefois, la complexité et les conditions critiques de synthèse, la toxicité, le coût élevé et la non-disponibilité des réactifs sont tous des paramètres limitants et doivent être pris en compte. De plus, le contrôle des proportions respectives en SiC et ZrC, des propriétés rhéologiques (viscosité) ainsi que du rendement céramique posent un réel challenge lors de l'élaboration par voie liquide.

Finalement, la voie hybride apparaît comme prometteuse regroupant à la fois les avantages (et les inconvénients) de la voie solide et la voie PDC. Cette voie offre également une perspective pour l'élaboration des systèmes de type cœur-coquille grâce à l'utilisation d'une approche de greffage.

Cependant, il est nécessaire d'optimiser chaque étape du processus d'élaboration, du choix des matières premières jusqu'au frittage afin d'obtenir un composite dont les propriétés finales sont optimales. Les liaisons fortement covalentes de ces carbures et leur haute température de fusion rendent difficile la densification de ces composites par frittage conventionnel.

Le frittage par « Spark Plasma Sintering » (SPS) se singularise des procédés conventionnels par ces cinétiques de chauffe rapides offrant une densification maximale pour des durées de traitements très courtes (quelques minutes) tout en conservant une microstructure fine.

Pour conclure, ces travaux de thèse sont axés sur l'élaboration d'un composite ZrC/SiC à partir de la voie hybride et du frittage SPS. La particularité de ces travaux réside dans la conversion et le frittage direct des systèmes hybrides sans passer par une étape de réticulation préalable. Cette étape cruciale nécessite un bon contrôle de la synthèse et de la mise en forme, ainsi qu'une optimisation des paramètres de frittage SPS afin d'obtenir des composites denses à microstructure fine et homogène. La figure I.36 regroupe les différentes étapes du processus d'élaboration des composites ZrC/SiC.

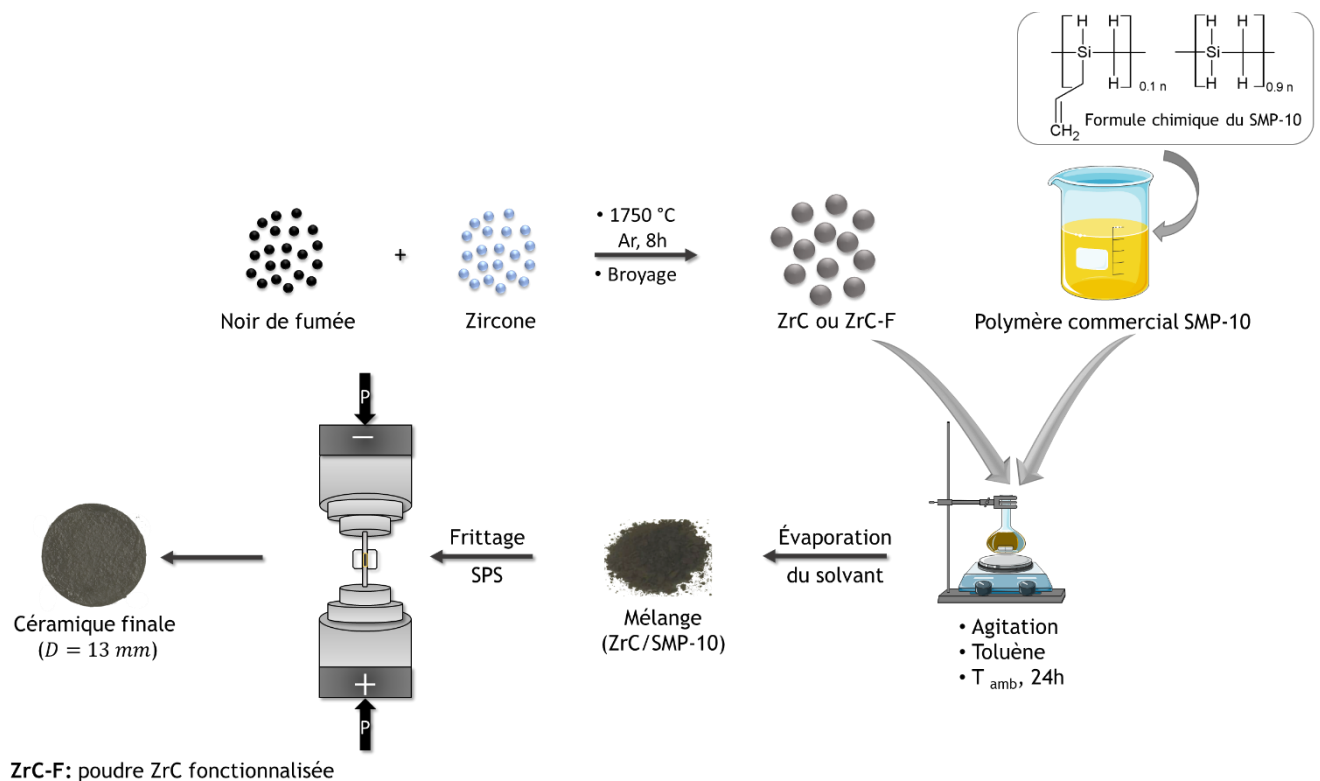


Figure I.36. Démarche expérimentale pour l'élaboration des composites ZrC/SiC

Une première étape de synthèse par carboréduction des oxycarbures de zirconium, suivie d'une étape de broyage pour diminuer la taille des agglomérats. Une deuxième étape de préparation des mélanges de ces poudres broyées (fonctionnalisées ou non) avec un polymère précéramique de SiC. Et finalement, une troisième étape d'optimisation du frittage pour densifier ces systèmes hybrides.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

Chapitre II. Méthodes expérimentales

La démarche expérimentale présentée précédemment (Figure I.36), se divise en quatre grandes étapes, allant de la synthèse du carbure de zirconium, du choix du polymère commercial en passant par l'élaboration et le frittage des composites ZrC/SiC. Ce chapitre a pour vocation de décrire les protocoles expérimentaux et les techniques d'analyse employées au cours du processus d'élaboration des matériaux. En effet, une première partie de ce chapitre sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation physico-chimiques, tandis que la deuxième partie abordera les caractérisations des matières premières. Enfin, une troisième partie détaillera les protocoles expérimentaux adoptés au cours de chaque étape du procédé d'élaboration.

II.1. Méthodes de caractérisation physico-chimiques

Dans le cadre de ces travaux de thèse, différentes techniques de caractérisation physico-chimiques ont été utilisées pour vérifier à la fois la qualité des matières premières (pureté, composition chimique, granulométrie), ainsi que la microstructure et les propriétés physico-chimique des composites élaborés.

II.1.1. Poudres d'oxycarbures de zirconium

Les poudres synthétisées par carboréduction *via* un protocole qui sera détaillé dans la deuxième partie, ont été caractérisées afin d'évaluer leurs granulométries, leurs compositions chimiques, leurs cristallinités ainsi que leurs morphologies.

II.1.1.1. Granulométrie laser

Cette technique de mesure est basée sur la diffraction laser. En effet, un analyseur mesure l'angle et l'intensité de la lumière diffusée par les particules en suspension dans l'eau (ou dans un solvant). Ensuite, un algorithme s'appuyant sur la théorie de Mie va permettre la conversion des données de diffusion de la lumière en tailles des particules analysées. Cette théorie suppose que les particules sont sphériques, que l'ensemble est homogène et que l'indice de réfraction de la particule et du milieu est connu.

Dans notre étude, la distribution granulométrique des poudres a été caractérisée grâce à un granulomètre laser (Horiba LA-950) présentant une gamme de détection en voie liquide comprise entre 0,04 et 3000 μm avec un temps de mesure rapide d'environ une minute. Pour ce faire, la poudre de ZrC (indice de réfraction de 1,80) est mise en suspension dans l'eau (indice de réfraction de 1,33), puis dispersée dans un bain ultrason pendant 25 minutes.

Par la suite, trois mesures par échantillon (taux de transmission entre 80 et 90%) ont été effectuées pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Ces derniers sont présentés sous la forme d'une taille moyenne des particules en fonction de la distribution en nombre, et l'incertitude de mesure est donnée sous la forme d'un écart type de ces trois mesures.

II.1.1.2. Analyse chimique élémentaire

Les teneurs en oxygène et en carbone des poudres synthétisées ont été déterminées par analyse de gaz instrumentale (IGA), en utilisant l'équipement (HORIBA, EMIA 820V) pour le dosage du carbone, et l'équipement (HORIBA, EMGA 620W) pour le dosage de l'oxygène. Cette analyse permet de déterminer les quantités des éléments C, et O présents dans les matériaux solides, avec un seuil de détection allant du ppm wt (partie par million massique) jusqu'à quelques pourcents massiques (wt%).

Pour chaque analyse, les espèces gazeuses $\text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$ libérées après la combustion (2000 °C) de la poudre ont été quantifiées grâce à des détecteurs infrarouges. Afin de favoriser la combustion complète de la poudre, des fondants à base de nickel et de tungstène/étain ont été utilisés pour l'analyse d'oxygène et de carbone, respectivement.

Dans notre cas d'étude, 10 mg de poudre sont placés en présence de fondants dans un creuset en mullite ou en graphite pour l'analyse du carbone et de l'oxygène, respectivement. Avant chaque analyse, un étalonnage est réalisé à l'aide d'étalons contenant des teneurs en carbone et en oxygène connues, tels que le KED1025 (poudre fer à O = 0,90 wt%) et LECO 502-052 (poudre acier à C = 3,89 wt%) / LECO 501-123 (WC à C = 6,23 wt%). Trois mesures ont été effectuées pour chaque analyse, et l'incertitude est présentée sous forme d'un écart type de ces trois mesures.

La teneur en zirconium (pourcentage en masse) a été calculée en tenant compte du pourcentage massique d'oxygène et de carbone obtenus expérimentalement et en appliquant le principe de conservation de la masse pour une composition ZrC_xO_y : $\text{Zr (wt\%)} = 100 - \text{C (wt\%)} - \text{O (wt\%)}$.

II.1.1.3. Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X des poudres oxycarbures ont été réalisées sur un appareil de type D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Allemagne). Ce dernier possède une géométrie Bragg-Brentano θ - θ où l'échantillon est horizontal et fixe. La source de rayonnement X avec une anode de cuivre utilise les radiations $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$) du cuivre. L'appareillage possède également un détecteur de type *LYNXEYE XE-T* permettant d'éliminer la fluorescence et le rayonnement K_{β} tout en préservant les pertes d'intensités associées aux monochromateurs secondaires et filtres métalliques. Les mesures sont effectuées dans une plage angulaire allant de 15 à 120° en 2θ .

Le pas de mesure est de $0,02^\circ$ avec un temps d'acquisition par pas de 0,3 seconde. L'identification des phases obtenues a été réalisée à l'aide du logiciel EVA (Bruker, Karlsruhe, Allemagne) par comparaison avec la base de données Powder Diffraction Files (PDF-4).

II.1.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres a été caractérisée en utilisant un microscope électronique à balayage (JEOL, JSM-IT300). Les acquisitions ont été effectuées en mode SED (Secondary Electrons Detector) sous vide poussé, avec une tension d'accélération allant de 10 à 15 kV et une distance de travail de 10 mm.

Ce montage est couplé à un analyseur X à dispersion d'énergie (EDS) permettant d'estimer la composition et la distribution des éléments chimiques dans une zone définie de l'échantillon, ou, de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface. Les échantillons à analyser ont été métallisés préalablement avec du platine (épaisseur de 15 nm) afin de faciliter l'écoulement des charges à leur surface.

II.1.1.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette méthode de caractérisation structurale et microstructurale permet d'observer des échantillons à des résolutions de quelques angströms. Dans notre cas d'étude, cette technique a été employée pour visualiser la microstructure à l'échelle locale, vérifier la présence du carbone libre dans les oxycarbures synthétisés, ainsi que pour analyser les interfaces dans les systèmes ZrC/polymère.

Le microscope utilisé est un JEOL - 2100F avec une tension de travail de 200 kV et une résolution en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) de 0,2 nm. Comme dans le cas de la microscopie électronique à balayage, une analyse chimique (EDS) est couplée avec l'appareillage utilisé.

En ce qui concerne la préparation, les échantillons pulvérulents (oxycarbures et mélanges ZrC/polymère) ont été tout d'abord broyés dans un mortier en agate pour obtenir des éclats cristallins les plus fins possibles avant d'être dispersés dans de l'éthanol. Par la suite, une goutte de cette suspension est prélevée puis déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane en carbone perforée. Après évaporation de l'éthanol, les éclats cristallins sont ainsi déposés sur la grille.

II.1.1.6. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Cette technique a été utilisée pour identifier les éléments chimiques présents à l'extrême surface des poudres oxycarbures et des systèmes ZrC/polymère sur des épaisseurs de 3 à 10 nm.

L'excitation de la surface d'échantillon par des photons de rayonnement X libère des photoélectrons dont l'énergie cinétique est caractéristique d'un niveau électronique de leur atome émetteur. Ainsi, l'identification des éléments présents à la surface de l'échantillon est faite à l'aide d'un spectre XPS reconstitué par couplage entre un analyseur en énergie et un compteur d'électrons.

Les analyses ont été faites sur un spectromètre (Axis Ultra DLD, Kratos Analytical Ltd Manchester, Angleterre) calibré selon le standard international ISO 15472, dont le rayonnement issu d'une source en aluminium est monochromatique ($K\alpha$ $h\nu = 1486,6$ eV).

Lors de chaque analyse, un système de neutralisation des charges a été utilisé de façon à observer le pic C_{1s} de photoélectrons du carbone de contamination à 285 eV en énergie de liaison. Quelques milligrammes de chaque échantillon ont été analysés sous vide (1.10^{-9} mbar) sur des surfaces d'analyse d'environ $300 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$. Enfin, l'énergie de passage pour l'acquisition de spectres larges est fixée à 160 eV, et à 20 eV pour l'acquisition de spectres haute résolution.

II.1.2. Polymère SMP-10

Nous avons énoncé antérieurement dans la partie bibliographique que dans le cadre de ces travaux, un polymère précéramique sera utilisé comme source de SiC. Notre choix s'est porté sur l'AllylHydridoPolyCarboSilane (AHPCS) commercialisé sous le nom de « StarPCS™ SMP-10 ». Ce dernier a été sélectionné en raison de son rendement céramique élevé ($70\% \leq \eta \leq 77\%$), son rapport Si/C qui est proche de 1, ainsi que sa facilité à être manipulé dans des conditions ambiantes de pression et de température.

C'est un liquide ambre clair de formule moléculaire théorique $[\text{SiH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2]_{0,1n} [\text{SiH}_2\text{CH}_2]_{0,9n}$ et une viscosité comprise entre 0,04 et 0,1 Pa.s à 25 °C. Ce polymère a été analysé en utilisant différentes techniques de caractérisation afin d'évaluer sa composition et sa structure chimique, ainsi que son comportement thermique.

II.1.2.1. Analyse chimique élémentaire

L'analyse élémentaire (C, O, H) du polymère brut a été effectuée au Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire à l'aide d'un analyseur de type FLASH EA 1112 (Thermo Finnigan).

Avant toute analyse, un blanc est effectué pour tenir compte de l'air résiduel. Ensuite, 1,5 mg d'échantillon liquide sont prélevés sous argon, enfermés puis compactés dans une nacelle en étain pour éviter toute perte de produit ainsi que les volumes morts. Un absorbeur (Chromosorb® W) est également ajouté à l'échantillon liquide pour éviter sa dispersion.

Dans le cas du carbone et de l'hydrogène, la combustion de l'échantillon a lieu à haute température (940 °C) sous flux d'hélium en présence d'anhydride tungstique (WO₃) sous courant d'oxygène pendant 15 secondes. Les produits de combustion gazeux CO, CO₂, H₂O sont ensuite dosés par chromatographie gazeuse (colonne chromosorb, détecteur catharomètre) et les résultats obtenus sont enregistrés et analysés par le logiciel Eager 300.

Dans le cas de l'oxygène, la pyrolyse se fait en présence d'un catalyseur sous flux d'hélium. À l'issue de la pyrolyse, la teneur en oxygène est quantifiée par chromatographie gazeuse grâce à un catharomètre qui mesure la conductivité thermique des produits gazeux.

La teneur en silicium (pourcentage en masse) quant à elle a été calculée en tenant compte du pourcentage massique d'oxygène et de carbone obtenus expérimentalement et en appliquant le principe de conservation de la masse pour une composition SiC_xO_yH_z : Si (wt%) = 100 - C (wt%) - O (wt%) - H (wt%). Deux mesures par analyse ont été effectuées et l'incertitude est donnée sous la forme d'un écart type standard.

II.1.2.2. Spectroscopie infrarouge (ATR-IR)

Cette technique d'analyse permet de déterminer la nature des atomes, des groupes d'atomes et des fonctions chimiques des molécules présentes dans l'échantillon à analyser.

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR), de type "Nicolet™ IST™10", fourni par ThermoFisher Scientific. Cet appareil est basé sur le phénomène optique de la Réflectance Totale Atténuée (ATR). Dans ce principe, le rayonnement IR incident va subir une ou plusieurs réflexions à l'interface entre un monocristal (en général en diamant) et le matériau à analyser. Cette réflexion est possible s'il existe une différence importante d'indice de réfraction entre le monocristal et l'échantillon.

Tout d'abord, le polymère est déposé de manière uniforme sur le cristal diamanté. Le faisceau IR incident va arriver à la surface du polymère après avoir traversé le monocristal. La différence d'indice de réfraction entraîne une réflexion sur cette interface, avec une légère pénétration du rayonnement dans l'échantillon. Cette pénétration est suffisante pour créer une interaction rayonnement-matière permettant d'obtenir un spectre. Ce phénomène de réflexion optique a lieu lorsque l'angle d'incidence est supérieur à un angle critique pour lequel le faisceau n'est plus réfléchi par le cristal.

D'un point de vue pratique, l'échantillon doit bien épouser toute la surface de contact du cristal afin de s'affranchir de la contribution de l'air et acquérir ainsi de meilleurs résultats. Dans notre cas d'étude, l'acquisition d'un spectre infrarouge a été réalisée entre 400 et 4000 cm⁻¹ en utilisant huit scans et un temps d'acquisition par scan de 11 secondes.

II.1.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Cette technique a été utilisée de manière complémentaire à l'analyse ATR-IR pour vérifier la structure du polymère commercial avant et après pyrolyse à 1400 °C sous argon. En effet, elle permet d'obtenir des informations sur l'environnement du silicium (^{29}Si) en se référant aux déplacements chimiques (δ et exprimés en ppm) associés.

Ces analyses ont été effectuées à l'Institut des Matériaux de Paris Centre. Dans le cas de la RMN ^{29}Si en voie liquide (avant pyrolyse), les spectres ont été enregistrés à 99 MHz sur un spectromètre Bruker Avance 500 avec un nombre de balayages de 12288 et un temps de relaxation de 5 secondes.

Dans le cas de de la RMN ^{29}Si en voie solide (après pyrolyse), les spectres ont été enregistrés à 139 MHz sur un spectromètre Bruker Avance 700 avec un nombre de balayages de 456 et un temps de relaxation de 120 secondes. Dans les deux cas, les déplacements chimiques ont été normalisés par rapport au tétraméthylsilane (TMS), étalon interne ($\delta = 0$ ppm).

II.1.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse (MS)

Le comportement thermique du polymère commercial (SMP-10) a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant une thermobalance (STA 449 F3, Netzsch) à four en SiC dont la température limite d'utilisation est de 1550 °C.

Le cycle thermique d'analyse a été paramétré tel que la vitesse de montée en température soit de 10 °C.min⁻¹, jusqu'à une température de 1400 °C, suivi d'une vitesse de descente en température de 30 °C.min⁻¹.

Avant chaque analyse, un blanc a été réalisé avec un creuset vide en alumine afin de soustraire sa contribution aux résultats obtenus. Toutes les analyses ont été effectuées sous atmosphère neutre (Argon) afin d'éviter toute contamination par l'oxygène. Ce balayage d'argon sert également de vecteur pour acheminer les espèces gazeuses issues de la dégradation thermique du polymère vers un spectromètre de masse (Omnistar, Balzers Instruments) couplé à l'appareil décrit précédemment.

À l'entrée de l'appareil, un débit de gaz entre 1 à 2 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute) est injecté et les fragments ionisés produits sont analysés par un quadripôle permettant la séparation des ions en fonction du rapport (m/z). Ce rapport correspond à la masse (m) de l'espèce ionisée divisée par sa charge (z). L'acquisition est réalisée en fonction du temps en parallèle de l'analyse thermogravimétrique, et les valeurs obtenues (m/z) sont exprimées en Unité de Masse Atomique (UMA) sur un intervalle de 1 à 200 UMA.

II.1.3. Massifs ZrC/SiC

Une fois que les matières premières ont été analysées, les composites ZrC/SiC élaborés ont été, à leur tour, caractérisés pour évaluer leurs microstructures ainsi que leurs propriétés mécaniques.

II.1.3.1. Mesure de densité et de porosité ouverte par poussée d'Archimède

Les masses volumiques des composites ont été calculées par poussée d'Archimède. Avant la mesure, les échantillons ont été mis à l'étuve (110 °C) pendant 24 heures afin d'éliminer l'eau adsorbée en surface. Juste après, l'échantillon est pesé à sec (M_1) avant d'être placé sous vide pendant 30 minutes pour libérer la porosité ouverte. Une fois le vide fait, l'eau distillée est ajoutée puis le vide est refait pendant 1 heure. À la fin, l'échantillon est pesé immergé (M_2) dans l'eau distillée ayant une masse volumique (ρ_{eau}) dépendante de la température au moment de la mesure.

Pour accéder à la porosité ouverte, une troisième pesée de l'échantillon humide (M_3) a été effectuée. Celle-ci est obtenue après avoir essuyé la surface de l'échantillon avec un papier humide. Une fois les trois pesées faites, la masse volumique apparente (ρ_{app}) et la porosité ouverte ($P_{ouverte}$) sont déterminées suivant les équations II.1 et II.2, respectivement. Concernant, la densité relative ($\rho_{relative}$), elle a été déterminée en faisant le rapport de la masse volumique apparente sur la masse volumique théorique calculée à partir d'une loi des mélanges. Dans le cas des composites ZrC/SiC élaborés, les valeurs de densités relatives ont été calculées par rapport à des masses volumiques théoriques (6,63 g/cm³ pour ZrC, et 3,21 g/cm³ pour SiC), tout en tenant compte des proportions massiques respectives des phases ZrC et SiC.

$$\rho_{app} = \frac{M_1 \cdot \rho_{eau}}{M_3 - M_2} \quad (\text{Eq II.1})$$

$$P_{ouverte} = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \cdot 100 \quad (\text{Eq II.2})$$

II.1.3.2. Microscopie électronique en transmission sur les massifs

Dans le cas des composites denses ZrC/SiC, la microscopie électronique en transmission à haute résolution a été utilisée pour investiguer la distribution de la phase SiC au sein de la matrice ZrC, ainsi que pour identifier la présence des phases secondaires aux joints de grains. Pour cela, il est nécessaire que le faisceau d'électrons puisse traverser l'échantillon. Les composites élaborés étant trop épais (épaisseur de 2 mm) pour être analysés par MET, une préparation a été nécessaire. Pour ce faire, une coupe de l'échantillon massif a été extraite puis amincie par Focus Ion Beam (FIB) grâce à un appareillage (ZEISS Crossbeam 550, Allemagne).

Dans un premier temps, l'échantillon est incliné à 54° afin d'avoir sa surface perpendiculaire au faisceau d'ions. Il est ensuite placé dans le plan eucentrique, puis positionné au point de convergence des faisceaux électroniques et ioniques. La première étape consiste à protéger la zone d'intérêt des ions galium (du faisceau ionique permettant l'ablation) grâce à un dépôt de platine (20-25 μm de longueur, 4 μm de largeur et 1 μm d'épaisseur). La deuxième étape repose sur la découpe de part et d'autre de la zone d'intérêt. Pour ce faire, une première gravure grossière est faite grâce à un faisceau ionique très énergétique (30 kV, 30 nA), suivi d'un amincissement de la zone de prélèvement ($\approx 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur) à l'aide d'un faisceau d'énergie plus faible (30 kV, 1,5 nA). La lame ainsi réalisée est découpée ensuite au 2/3.

La pointe d'un nanomanipulateur est approchée à proximité de la lame puis soudée à celle-ci par un dépôt de platine. Une fois que la pointe est collée à la lame, une dernière découpe du côté qui maintient la lame au reste de l'échantillon est effectuée afin de libérer complètement cette dernière. Après extraction de la lame, celle-ci est amenée à proximité d'une grille métallique puis soudée. La pointe du nanomanipulateur est ensuite coupée pour se désolidariser de la grille.

Enfin, la dernière étape est l'amincissement de la lame jusqu'à sa transparence au faisceau d'électrons. Celle-ci a été réalisée suivant différentes conditions de faisceau ionique. En effet, des amincissements grossier (30 kV, 300 pA), moyen (5 kV, 200 pA), et faible (1 kV, 200 pA), ont été effectués respectivement pour obtenir deux faces dépourvues d'artefacts. Enfin, la grille MET est transportée pour être analysée par microscopie électronique en transmission à l'aide du dispositif utilisé pour l'analyse des poudres oxycarbures (JEOL - 2100F).

II.1.3.3. Mesure des constantes élastiques apparentes par méthode ultrasonore

Cette mesure non-destructive est basée sur la vitesse de propagation des ondes ultrasonores à travers un échantillon. L'interaction entre ces ondes ultrasonores et le matériau à analyser apporte des informations sur ses caractéristiques et en particulier sur ses constantes élastiques, à savoir son module d'Young (E) et de cisaillement (G), ainsi que son coefficient de poisson (ν).

Dans le cadre de ces travaux, les mesures ont été effectuées en mode réflexion. Les pastilles frittées de 2 mm d'épaisseur sont mises en contact direct avec deux transducteurs circulaires de 10 MHz de fréquence (WC37-10 et SW37 10, Ultrason, State College, États-Unis). Un transducteur (SW37-10) pour mesurer les vitesses de propagation des ondes transversales (V_T) et un transducteur (WC37-10) pour mesurer les vitesses de propagation des ondes longitudinales (V_L). Une graisse en silicone a été également ajoutée pour assurer un bon contact entre l'échantillon et le transducteur.

Une fois que l'onde ultrasonore pénètre dans le matériau, elle est réfléchiée puis détectée par le transducteur qui joue le rôle à la fois d'émetteur et de récepteur. Le signal enregistré et visualisé sur un oscilloscope est sous forme de séquences sinusoïdales d'amplitudes décroissantes qui traduisent les réflexions multiples de l'onde au sein de l'échantillon. Le temps de propagation des ondes longitudinales (τ_L) et transversales (τ_T) est déterminé par intercorrélation entre deux séquences successives.

Connaissant l'épaisseur (e) et la masse volumique (ρ) de l'échantillon, les vitesses de propagation (V_T et V_L), le module d'Young (E) et de cisaillement (G), ainsi que le coefficient de poisson (ν) sont calculés à partir des équations suivantes :

$$V_T = \frac{2e}{\tau_T} \quad \text{et} \quad V_L = \frac{2e}{\tau_L} \quad (\text{Eq II.3})$$

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\left(\frac{V_L}{V_T}\right)^2 - 1} \quad (\text{Eq II.4})$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (\text{Eq II.5})$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (\text{Eq II.6})$$

Pour chaque échantillon, cinq mesures ont été collectées afin de calculer la valeur moyenne, et l'incertitude est donnée sous la forme d'un écart type.

II.1.3.4. Mesure de microdureté par indentation Vickers

La dureté Vickers d'un matériau traduit sa résistance à la pénétration d'une pointe diamantée dite « Indenteur » en forme de pyramide à base carrée. Le principe de mesure consiste à appliquer une charge P sur la surface polie du matériau à analyser pendant un temps donné (10 à 15 secondes).

L'empreinte carrée générée lors du retrait de l'indenteur donne accès à la valeur de dureté. En effet, cette dernière est définie comme le rapport de la charge appliquée sur l'aire de l'empreinte résiduelle.

En pratique, cette aire est calculée à partir des diagonales de l'empreinte carrée et de l'angle entre les faces. Par convention, cet angle mesuré entre deux faces opposées de la pyramide et le sommet de l'indenteur est de 136° . La dureté Vickers (H_V) est calculée selon l'équation II.7 :

$$H_V = 2 \sin\left(\frac{136}{2}\right) \cdot \frac{F}{d^2} \cdot 0,102 = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad \text{et} \quad H_V = \frac{9,81}{1000} (GPa) \quad (\text{Eq II.7})$$

Avec P la charge appliquée en Kg et d la longueur moyenne des deux diagonales en mm.

Dans notre cas d'étude, les mesures de microdureté ont été réalisées dans un premier temps sur un échantillon ZrC/SiC, afin de suivre l'évolution de la dureté en fonction de la charge, et choisir ainsi la charge optimale permettant d'offrir des résultats reproductibles.

Les tests ont été réalisés à l'aide d'un appareillage (Micromet 6040, Buehler, USA) sous plusieurs charges (100 à 1000 g) et un temps de mesure par charge de 15 secondes. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.1.

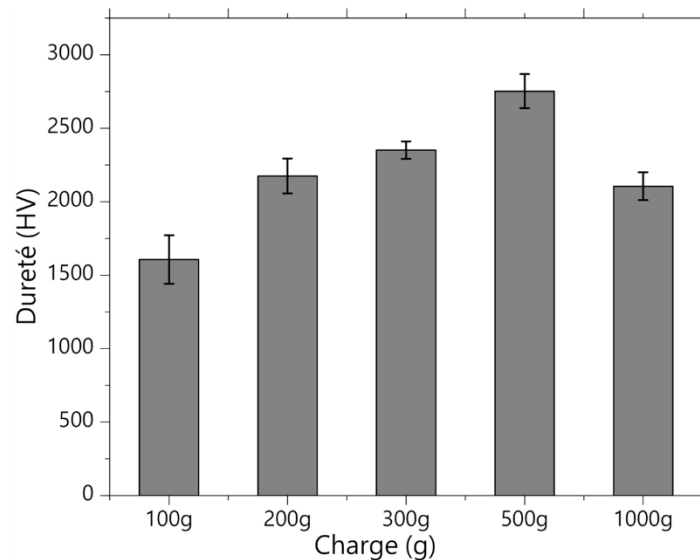


Figure II.1. Evolution de la dureté en fonction de la charge appliquée

Nous pouvons constater d'après la figure II.1 une variation des valeurs de la dureté en fonction de la charge appliquée avec une valeur maximale (2752 Hv) à 500 g. L'utilisation d'une charge de 300 g nous a permis d'avoir une bonne reproductibilité des résultats avec une faible incertitude. Néanmoins, les empreintes obtenues étaient moins bien définies comparées à celles à 500 g (Figure II.2). La charge de 1000 g a provoqué des fissures de grandes dimensions avec des arrachements granulaires, tandis que les faibles charges (100 et 200 g) nous n'ont pas permis d'avoir une bonne définition des empreintes.

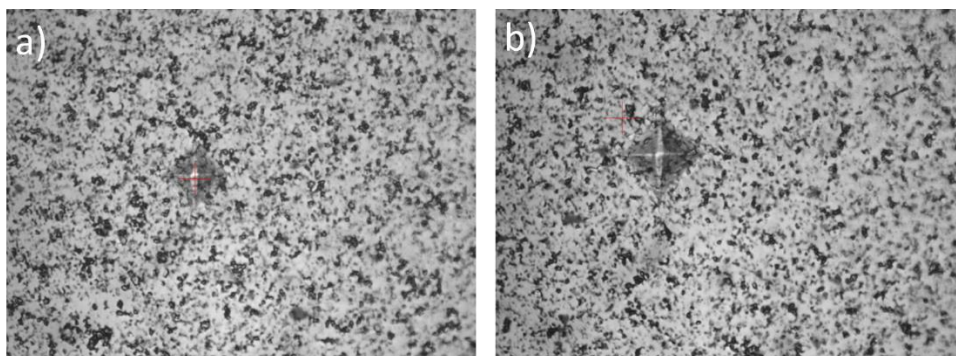


Figure II.2. Empreintes générées par une charge de 300 g a) et 500 g b)

De ce fait, nous avons choisi d'utiliser une charge de 500 g pour les essais de microdureté afin d'avoir un bon compromis entre la définition de l'empreinte et la reproductibilité des résultats. Quinze mesures ont été effectuées pour chaque échantillon, et l'incertitude est donnée sous forme d'un écart type.

II.2. Réactifs et gaz utilisés

L'origine des réactifs, solvants et gaz qui ont été employés pendant ce travail est indiquée dans le tableau II.1. La pureté mentionnée est celle garantie par le fournisseur. Ces produits ont été utilisés tels quels au cours des différentes étapes du processus d'élaboration des composites ZrC/SiC. En ce qui concerne le polymère précéramique de SiC (SMP-10), il a été caractérisé finement afin de vérifier sa structure et sa composition chimique. Les résultats de ces caractérisations seront présentés dans le chapitre III.

Produits	Fournisseur	Pureté
Argon, alphagaz 1	Air liquide	99,999%
catalyseur de karstedt	Sigma Aldrich	N.C
Toluène	Acros Organics	99,85%
Zircone commerciale	Alfa Aesar	99,5%
Noir de fumée	Prolabo	99,25%
Allylhydridopolycarbosilane (SMP-10)	Starfire Systems	N.C
Toluène d ⁸	Eurisotop	99,5%
Éther diéthylique	Alfa Aesar	99%
Allylchlorodimethylsilane (ACDMS)	Alfa Aesar	95%
Carbure de silicium	Alfa Aesar	99,8%

Tableau II.1. Liste des réactifs et gaz

Par ailleurs, les matières premières pulvérulentes utilisées (zircone, noir de fumée et carbure de silicium) ont été caractérisées au préalable pour évaluer leur pureté et leur granulométrie. Les caractéristiques de la zircone et du noir de fumée utilisés lors de la synthèse des poudres ZrC, seront détaillées dans un premier temps, puis, celles de la poudre commerciale de SiC seront présentées dans un second temps. Cette dernière a été utilisée au cours de ces travaux, pour élaborer à partir d'un mélange pulvérulent, des composites qui seront comparés d'un point de vue microstructural, aux composites ZrC/SiC élaborés à partir des mélanges hybrides ZrC/polymère.

II.2.1. Caractérisation de la poudre de noir de fumée

Le lot de poudre de noir de fumée utilisé comme source de carbone lors de la carboréduction, est le même que celui utilisé lors des travaux antérieurs réalisés par Gendre *et al.*[147] et Réjasse *et al.*[21]. Cette poudre qui provient du fournisseur Prolabo, présente une pureté de 99,25% avec une teneur d'impuretés inférieure à 0,75%. L'analyse par microscopie électronique en transmission a montré que cette dernière est constituée par des amas de particules de carbone de forme sphérique (Figure II.3.a). Ces particules dont la taille estimée par MET est comprise entre 100 et 200 nm sont amorphes comme le montre le diagramme de diffraction électronique en sélection d'aire (deux anneaux continus et diffus).

D'après les auteurs, la présence de ces deux anneaux diffus atteste d'une organisation bidimensionnelle du carbone, ce qui est caractéristique d'un carbone dit « turbostratique ».

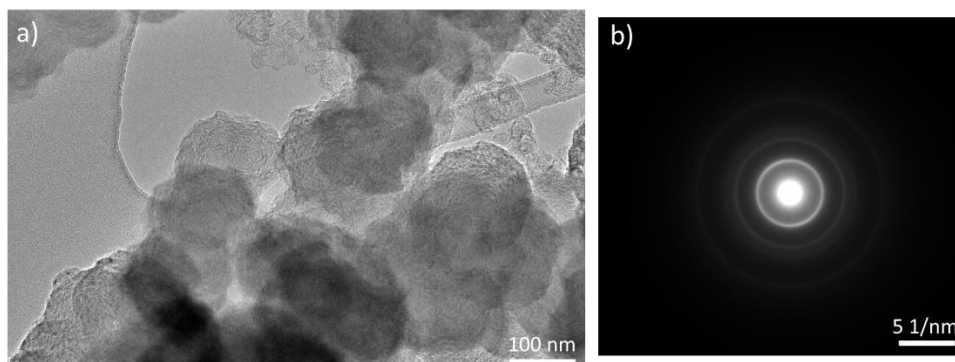


Figure II.3. Micrographie MET du noir de fumée a), et cliché de diffraction électronique associé b)

II.2.2. Caractérisations de la poudre de zircon

La poudre de zircon utilisée provient de chez Alfa Aesar. D'après le fournisseur, elle présente une pureté de 99,5%. Cette poudre est également identique à celle utilisée lors des travaux de Gendre *et al.*[147] et Réjasse *et al.*[21].

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure II.4) a montré que cette poudre est cristallisée sous une structure monoclinique (PDF : 01-070-2491). De plus, le cliché de diffraction ne montre pas de phases secondaires ce qui confirme la pureté renseignée par le fournisseur.

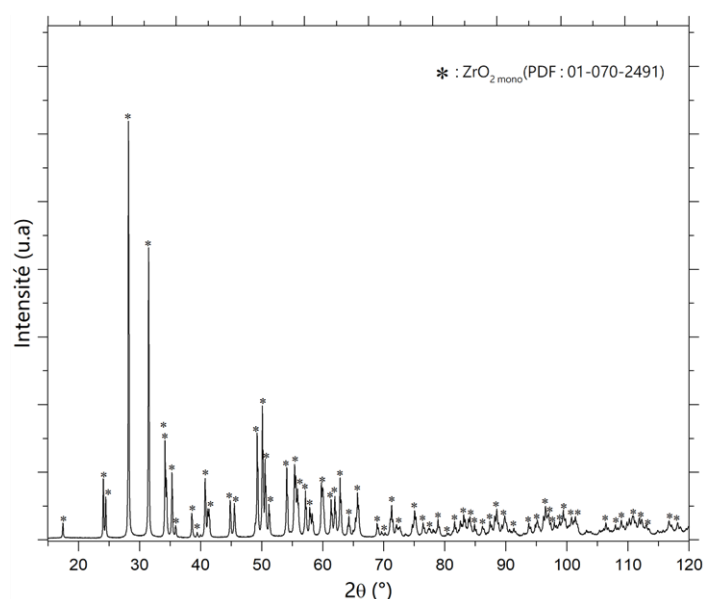


Figure II.4. Diffractogramme obtenu de la poudre de zircon commerciale (PDF : 01-070-2491)

Par ailleurs, l'analyse par granulométrie laser faite au cours des travaux de Réjasse *et al.*[21] sur cette poudre a révélé une répartition monomodale et étroite centrée sur 300 nm (Figure II.5.a). Les résultats obtenus par MET ont montré la présence des cristallites d'une taille comprise entre 300 et 400 nm ce qui concorde avec les résultats de la granulométrie laser (Figure II.5.b). Enfin, le diagramme de diffraction électronique obtenu par sélection d'aire a mis en évidence l'apparition des taches de diffraction du plan (100) ($d_{100} \approx 5,15 \text{ \AA}$) typiques de la symétrie monoclinique de la zirconne (groupe d'espace $P2_1/c$).

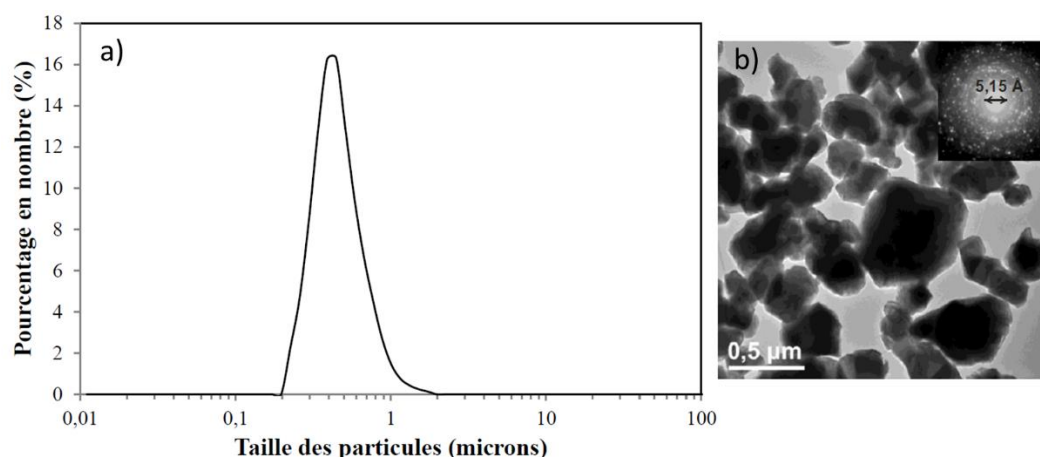


Figure II.5. Granulométrie laser a) et micrographie MET b) de la poudre de zirconne commerciale [21]

II.2.3. Caractérisations de la poudre commerciale de SiC

Comme indiqué précédemment, l'utilisation d'une poudre commerciale de SiC nous a permis d'élaborer des composites par voie conventionnelle (mélange de poudres) qui seront comparés aux composites obtenus par voie hybride (mélange ZrC/polymère). Cette poudre provient de chez Alfa Aesar et présente une pureté de 99,8%.

L'analyse par diffraction des rayons X de cette poudre a montré la présence de la phase SiC cristallisée sous une structure cubique (β -SiC) et hexagonale (α -SiC) (Figure II.6). La présence de ces deux structures cristallographiques peut être associée aux hautes températures de synthèse utilisées par le fournisseur, qui favoriseront un début de la transition cubique/hexagonale. Par ailleurs, aucune autre phase n'a été détectée par DRX.

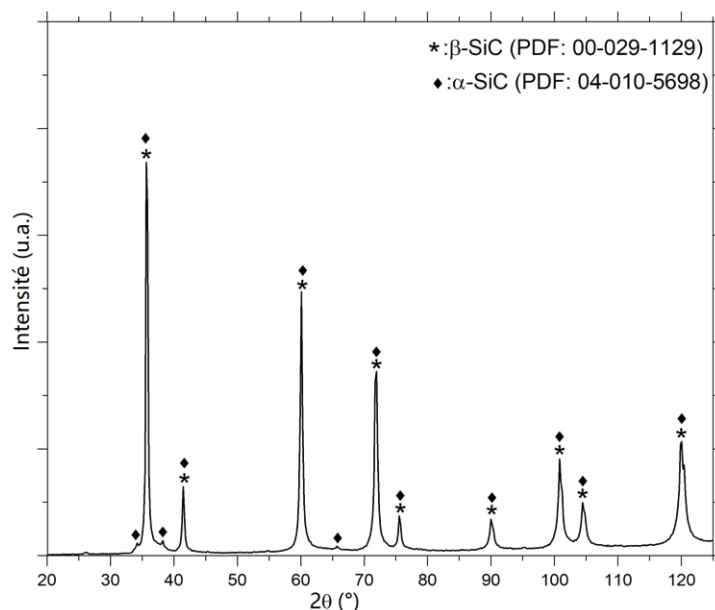


Figure II.6. Diffractogramme de la poudre commerciale de SiC

En outre, l'analyse par granulométrie laser a affiché une distribution de la taille des particules assez étroite et monomodale centrée sur 220 nm (Figure II.7.a). Néanmoins, un épaulement est visible sur la courbe aux alentours de 1 μm ce qui peut traduire la présence d'agglomérats de taille micrométrique. En effet, ceux-ci ont été confirmés par microscopie électronique à balayage (agglomérats de quelques micromètres) (Figure II.7.b).

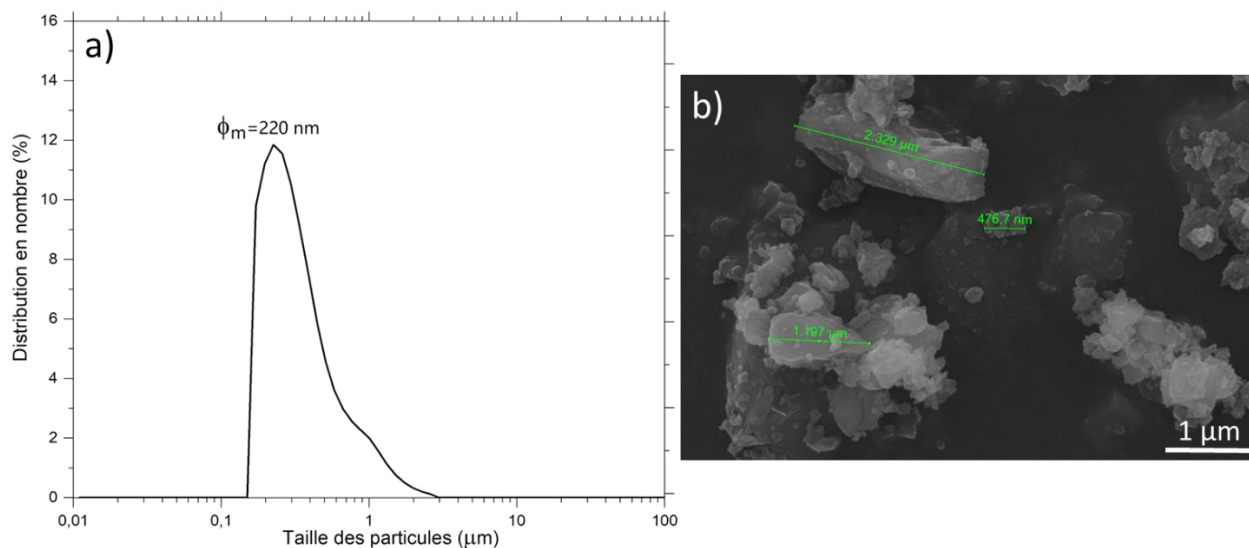


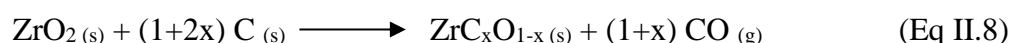
Figure II.7. Granulométrie laser a) et micrographie MEB b) de la poudre commerciale de SiC

II.3. Procédé d'élaboration des composites ZrC/SiC

Après avoir vérifié la qualité des matières premières pulvérulentes en termes de pureté et de granulométrie, nous avons procédé à l'élaboration des composites ZrC/SiC. Les protocoles expérimentaux préconisés pour chaque étape d'élaboration sont présentés dans un ordre chronologique.

II.3.1. Synthèse du carbure de zirconium par carboréduction

La synthèse d'un carbure de zirconium par carboréduction de la zircone a fait l'objet d'études préliminaires menées au sein de l'IRCER [21, 147]. Ces études ont montré que le produit de la réaction est généralement un oxycarbure de zirconium (ZrC_xO_y), et que l'équation de réaction qui décrit sa formation peut s'écrire comme suit (Eq II.8) :



Le protocole de synthèse adopté lors de ces travaux se base donc sur ces études [21, 147]. Ce protocole consiste à mélanger la zircone avec du noir de fumée selon les proportions massiques : 77,96% de ZrO_2 et 22,04% de C, permettant d'obtenir la stœchiométrie visée. Les poudres sont ensuite mélangées vigoureusement dans une jarre en carbure de tungstène ($V= 80$ mL) contenant 10 billes ($\varnothing = 10$ mm) de même composition. Le calcul des masses des réactifs de départ est détaillé en Annexe 1.A.

Le mélange a été entrepris par voie sèche dans un broyeur planétaire (Pulverisette 7, Fritsch, Allemagne) suivant 5 cycles d'une minute à 200 tr/min. Chaque cycle a été entrecoupés de 5 minutes de pause pour éviter l'échauffement de la jarre et assurer une bonne homogénéité entre les deux réactifs.

Par la suite, le mélange obtenu a été placé dans un creuset en carbone vitreux, puis traité thermiquement dans un four à résistances en graphite (V.A.S, AET Technologies, Rambouillet, France) sous balayage d'argon suivant le cycle thermique présenté sur la figure II.8.

Le choix du traitement thermique à 1750 °C / 8h, a été optimisé lors des travaux de Gendre *et al.*[147] et Réjasse *et al.*[21] de façon à avoir un avancement de réaction ε ($\varepsilon = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{théo}}$) proche de 1.

La perte de masse théorique ($\Delta m_{théo}$) est calculée à partir de l'équation présente en Annexe 1.A et la perte de masse expérimentale (Δm_{exp}) est déterminée en faisant le rapport entre la variation de masse enregistrée après le traitement thermique et la masse initiale des réactifs.

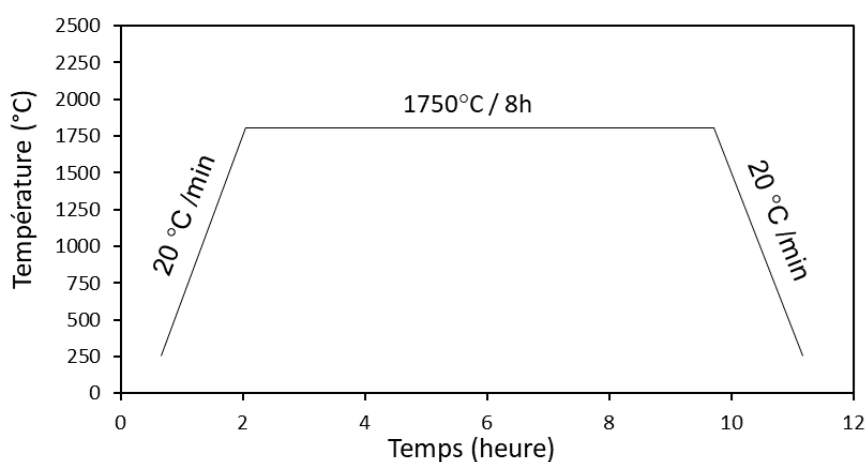


Figure II.8. Cycle thermique de la carboréduction de la zircon

II.3.2. Broyage de l'oxycarbure synthétisé

Des travaux tels que ceux de Zhao *et al.*[127] ont montré une amélioration de la frittabilité du carbure de zirconium après broyage. En effet, pour une décroissance de la taille moyenne des particules de 2,1 à 0,5 μm , la densité relative du massif ZrC a augmenté de 94,4 à 98,4%, respectivement. La frittabilité du carbure de zirconium étant donc conditionnée par la répartition granulométrique des poudres initiales ; il est requis d'avoir une distribution granulométrique la plus fine possible des poudres synthétisées.

Parmi les techniques de broyage existantes, le broyage par attrition semble être le mieux adapté au broyage des poudres carbures et conduit à une répartition granulométrique monomodale et serrée pour des temps très courts de traitement (inférieur à une heure). En effet, Seo *et al.*[148] ont pu réduire la taille moyenne d'une poudre de ZrC de 7,53 μm à 170 nm après 10 minutes d'attrition, en utilisant des billes de ZrO_2 ($\text{Ø} = 0,2 \text{ mm}$) chargées dans un bol contenant 50 g de poudre et 500 mL d'eau distillée.

Dans le cas de cette étude, un attriteur NETZSCH (broyeur de laboratoire de type PE 075) avec un axe vertical contenant un bras tournant à des vitesses allant de 200 à 2000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ a été utilisé. La poudre synthétisée (20 g) est mise dans un mélange contenant 200 g de billes de zircon ytriée (ZetaBeads® Plus, NETZSCH, $\text{Ø} = 0,8 \text{ mm}$) et 200 mL d'eau distillée. Le mélange est ensuite placé dans un bol en polyuréthane cylindrique, puis mis sous agitation suivant un cycle de broyage optimisé, avant d'être séché à l'étuve à 110 °C. L'étude de l'optimisation du broyage sera présentée dans le chapitre III.

II.3.3. Préparation des mélanges ZrC/polymère

Au cours de cette étape, plusieurs nuances ont été testées. Les différentes compositions ont été calculées en pourcentage massique équivalent de SiC obtenu après traitement thermique, tout en tenant compte du rendement céramique du polymère. Les calculs des nuances des composites sont détaillés dans l'annexe 1.B.

II.3.3.1. Cas du mélange ZrC/polymère

Dans un ballon de 100 mL, la poudre broyée est mélangée avec le polymère commercial dans les proportions établies (cf. Annexe.1.B) de manière à obtenir un mélange total de deux grammes. Ce dernier est ensuite placé sous agitation (360 tr/min) dans 25 mL de toluène pendant 24 heures à température ambiante. Après agitation, un évaporateur rotatif (PC 3001 VARIO^{pro}, vacuubrand) a été utilisé pour extraire le solvant par distillation sous pression réduite, et le produit final obtenu se présentait sous la forme d'un mélange pulvérulent de coloration gris foncé (Figure II.9).



Figure II.9. Image du produit final obtenu

II.3.3.2. Cas du mélange ZrC fonctionnalisé/polymère

La préparation des mélanges ZrC fonctionnalisé/polymère, nécessite a priori, une étape de fonctionnalisation du carbure de zirconium. Le protocole de fonctionnalisation préconisé pour cette étude a été optimisé au cours des travaux antérieurs réalisés à l'IRCER [149]. Durant ces travaux, les auteurs ont montré la possibilité de fonctionnalisation de la surface des particules de ZrC grâce à un AllylChloroDiMéthylSilane (ACDMS). Cette molécule a été sélectionnée en raison de sa réactivité avec les groupements hydroxyles en surface des particules de ZrC (cf. Chapitre III) selon une réaction de substitution nucléophile (Figure II.10). De plus, la présence des groupements C=C qui sont réactifs *vis-à-vis* des groupes fonctionnels hydrogénosilanes (Si-H) peut favoriser le greffage du polycarbosilane.

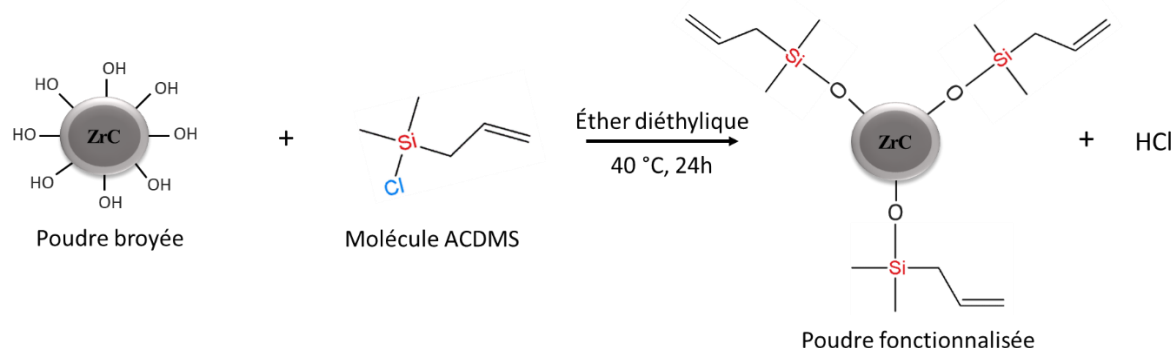


Figure II.10. Schéma de la réaction de fonctionnalisation par l'ACDMS

Pour procéder à la fonctionnalisation, la poudre ZrC broyée (2 g) a été, tout d'abord, dispersée dans 20 mL d'éther diéthylique pendant 5 minutes à l'aide d'un bain à ultrasons. La dispersion a été ensuite traitée avec un excès d'allylchlorodiméthylsilane (140 moles par rapport à 1 mole de OH) en supposant un maximum de concentration de 10 fonctions de OH par nm^2 sur la surface des oxycarbures synthétisés (cf. Annexe.1.C) [150].

Après agitation pendant 24 heures à 40 °C, le mélange est séparé par une succession de lavages et filtrations avec l'éther diéthylique (5 fois), puis séché à l'étuve (75 °C) pendant une heure. La poudre ainsi fonctionnalisée est mélangée ensuite avec le polymère précéramique selon le protocole présenté précédemment (cf. II.3.3.1).

II.3.4. Frittage flash (SPS: Spark Plasma Sintering)

La densification des mélanges hybrides a été entreprise par SPS (Dr. Sinter SPS 825, Syntex, Japon) (Figure II.11.a). Tout d'abord, les mélanges ont été pesés de façon à obtenir une épaisseur d'environ 2 mm après frittage, puis placés dans une matrice cylindrique en graphite ($\phi = 13$ mm) tapissée préalablement par une feuille de graphite (Papyex®, Mersen, Gennevilliers, France). Les mélanges sont ensuite pré-compactés par pressage à froid sous une charge de 25 MPa pendant 1 minute avant de subir un traitement thermique.

Les cycles de frittage ont été optimisés sous vide (cf. Chapitre IV), afin d'obtenir un taux de densification maximal après frittage. Au cours du traitement, la température a été contrôlée par pyrométrie Infra-Rouge sur le bord extérieur de la matrice en graphite (Figure II.11.b). Il est à noter également que la température mesurée par pyrométrie à la surface de la matrice pourrait sous-estimer la température réelle ressentie par l'échantillon [151].

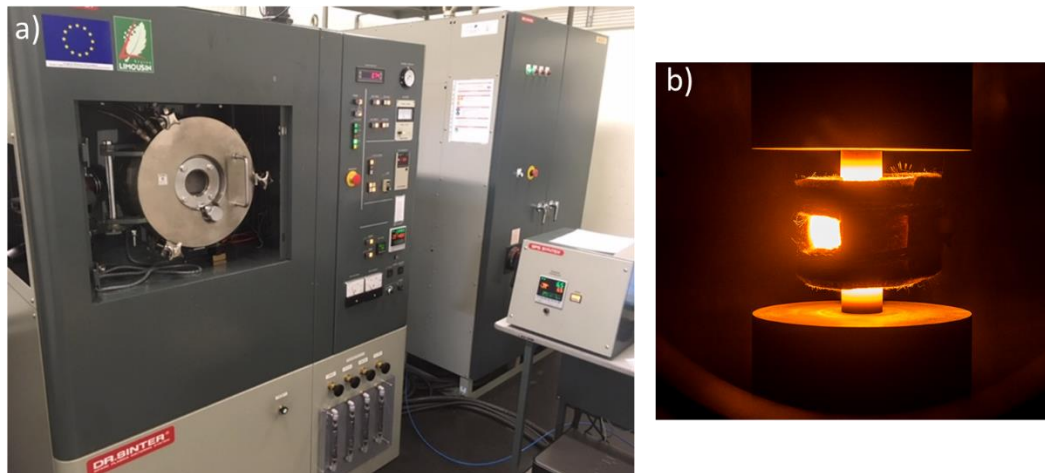


Figure II.11. Images du dispositif SPS utilisé a), et de la matrice au cours du traitement thermique b)

II.3.5. Polissage des matériaux élaborés

Afin d'évaluer la microstructure des composites élaborés (porosité, distribution de phase), l'utilisation d'un protocole de polissage permettant de minimiser les rayures et l'arrachement granulaire est primordiale.

Premièrement, chaque échantillon a été pré-poli grossièrement à l'aide d'un papier SiC (P180) afin de retirer la couche de papyex présente à la fois sur les deux faces et le contour de la pastille. Ensuite, les échantillons ont été découpés puis enrobés à froid dans une résine acrylique (Mécaprex, Presi, France) avant d'être polis suivant le protocole présenté dans le tableau II.2.

Étapes	Papiers	Temps (s)	Vitesse de rotation de la tête (tr/min)	Vitesse de rotation du plateau (tr/min)
1	SiC-P180	120	120	150
2	SiC-P400	120	120	150
3	SiC-P600	120	120	150
4	SiC-P1000	120	120	150
5	Suspension diamantée (6 μm)	120	120	150
6	Suspension diamantée (3 μm)	120	120	150
7	Suspension diamantée (1 μm)	120	120	150

Tableau II.2. Protocole de polissage des matériaux élaborés

Finalement, pour avoir un état de surface de qualité « poli-miroir », les composites sont polis successivement à l'aide de trois suspensions diamantées (6 μm , 3 μm , puis 1 μm). Entre chaque étape du protocole, un lavage à l'eau suivi de 5 minutes d'ultrasons est réalisé afin d'éliminer les résidus du polissage. Des observations en microscopie optique ont été également effectuées pour contrôler l'état de surface des échantillons.

Des problèmes d'arrachement de grains ont pu être mis en évidence. Néanmoins, ils ont pu être minimisés par l'utilisation de ce protocole. Il en résulte quand même que, sur certaines microstructures, on observe un désaccord entre la densité relative mesurée par poussée d'Archimède et l'aspect poreux de certaines microstructures.

Chapitre III

Préparation des systèmes hybrides

Chapitre III. Préparation des systèmes hybrides

L'objectif de l'étude menée sur la préparation des systèmes hybrides est d'obtenir des composites dont les propriétés finales sont maîtrisées. Pour cela, les composites élaborés devront présenter une répartition fine et régulière des phases ZrC et SiC. Comme énoncé précédemment dans la synthèse bibliographique, l'accès à cette répartition peut être obtenu grâce à l'utilisation des systèmes hybrides.

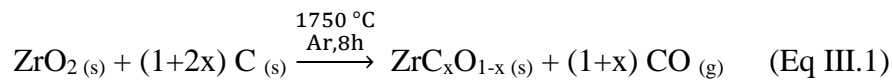
Dans notre cas d'étude, l'appellation « systèmes hybrides » fait référence aux mélanges contenant une poudre ZrC et un polymère précéramique de SiC. L'idée ici est donc de préparer des mélanges où un polymère précéramique enroberait de manière homogène les particules de ZrC. Il a été démontré au cours des travaux antérieurs réalisés au laboratoire que l'utilisation de ces systèmes hybrides favoriserait des interactions organiques-inorganiques entre la phase minérale (poudre ZrC) et la phase organique (polymère précéramique de SiC), et que la nature de ces interactions serait susceptible de conditionner l'homogénéité chimique et structurale du matériau après traitement thermique [138].

La qualité des matières premières (poudre ZrC et polymère précéramique) est également un paramètre clef influençant la mise en forme et la composition chimique des systèmes élaborés, et devra être contrôlée au préalable. En effet, la granulométrie de la poudre et le taux de charge du polymère sont deux paramètres qui pourraient influencer la viscosité du mélange inorganique/organique, et ainsi, sa mise en forme. De plus, la présence des impuretés que ce soit dans la poudre ZrC ou dans le polymère, pourrait provoquer une évolution de la composition chimique du mélange au cours du traitement thermique.

Ainsi, une première partie de ce chapitre sera axée sur le contrôle de la qualité des poudres ZrC en termes de composition chimique et de granulométrie. La deuxième partie portera sur la caractérisation structurale et chimique du polymère commercial SMP-10 et finalement la dernière partie traitera de la préparation des systèmes hybrides poudre/polymère et de leur caractérisation.

III.1. Poudres synthétisées

Nous avons signalé dans le chapitre II que la synthèse des oxycarbures de zirconium par carboréduction a fait l'objet de travaux réalisés à l'IRCER [21, 147]. Ces derniers ont permis de fixer les conditions opératoires optimales pour synthétiser un oxycarbure de zirconium tout en évitant la présence des phases secondaires telles que le carbone libre ou la zircone (Eq III.1).



Il est à noter que la composition chimique et la granulométrie des poudres synthétisées sont deux paramètres importants qui devront être contrôlés au préalable. En effet, toute hétérogénéité importante de taille des particules ou de composition chimique, entraînerait des défauts et la possibilité de grossissement granulaire exagéré lors du frittage, ou une altération de composition chimique de la céramique finale.

Dans cette optique, cette partie du chapitre se focalisera sur les caractérisations physico-chimiques de la poudre synthétisée, afin de vérifier sa pureté, sa granulométrie, et sa morphologie.

III.1.1. Composition chimique et morphologie des poudres

Tout d'abord, l'analyse DRX a permis de mettre en évidence la présence des pics caractéristiques d'un diffractogramme monophasé correspondant à un oxycarbure de zirconium (PDF : 00-035-0784) (Figure III.1). On peut constater également sur le cliché de diffraction l'absence des pics caractéristiques de la zircone résiduelle et/ou du carbone libre, ce qui pourrait traduire la consommation totale des réactifs initiaux au cours du traitement thermique.

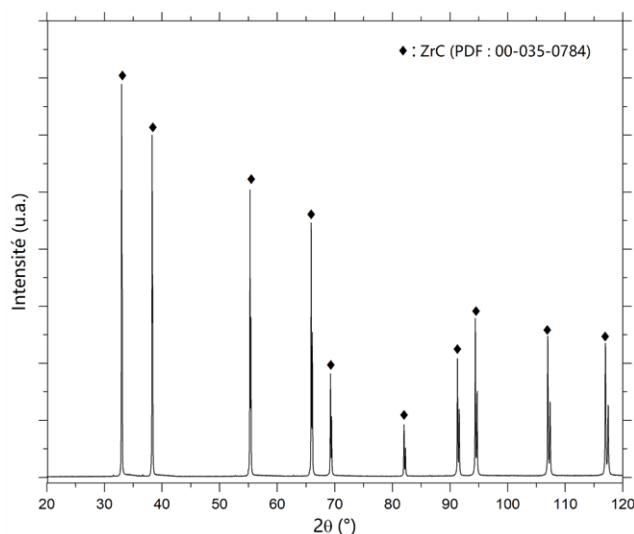


Figure III.1. Diagramme de diffraction des rayons X de l'oxycarbure de zirconium synthétisé

Afin d'obtenir des informations sur la stœchiométrie de l'oxycarbure de zirconium synthétisé, des analyses chimiques élémentaires ont été menées (cf. II.1.1.2). Les pourcentages massiques respectifs de carbone et d'oxygène ainsi que la stœchiométrie déterminée sur la base de ces résultats sont présentés tableau III.1. Il est à noter également que la teneur en zirconium a été calculée par soustraction de la teneur massique du carbone et de l'oxygène, respectivement.

<i>Poudre</i>	<i>Analyse élémentaire</i>			<i>Composition déterminée</i>
	<i>C (wt%)</i>	<i>O (wt%)</i>	<i>Zr* (wt%)</i>	
<i>ZrC synthétisé</i>	10,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	88,1	ZrC _{0,90±0,02} O _{0,10±0,01}

*: Calculé en utilisant le principe de conservation de la masse pour une composition ZrC_xO_y.

Tableau III.1. Analyse chimique élémentaire de l'oxycarbure de zirconium synthétisé

Nous avons indiqué à l'issue de la synthèse bibliographique (cf. Chapitre I) que le carbure de zirconium est un composé sous-stœchiométrique en carbone avec une limite de solubilité comprise entre ZrC_{0,55} et ZrC_{0,98}. De plus, la taille de l'oxygène étant proche de celle du carbone, ce dernier peut s'introduire dans le réseau cristallin du carbure formant ainsi une solution solide ZrC_xO_y. La limite de solubilité de l'oxygène dans le réseau cristallin du carbure dépend des conditions de synthèse. Selon des études antérieures menées à l'IRCER [46], elle est comprise entre ZrC_{0,80}O_{0,20} et ZrC_{0,95}O_{0,05} pour des conditions de synthèse identiques (*i.e.* 1750 °C, 8h, sous Ar).

Les résultats rapportés dans le tableau III.1 indiquent une composition de ZrC_{0,90}O_{0,10} pour la poudre synthétisée avec une bonne corrélation entre les quantités d'oxygène et de carbone (ratio molaire (C+O) / Zr = 1). Ces résultats sont en bon accord avec l'analyse élémentaire de Réjasse *et al.* [46] pour un oxycarbure de zirconium (ZrC_{0,90}O_{0,10}) synthétisé dans les mêmes conditions.

Ces auteurs ont également expliqué que les quantités d'oxygène et de carbone détectées par analyse élémentaire, peuvent provenir de l'oxygène et du carbone incorporés dans le réseau cristallin de l'oxycarbure de zirconium.

Ils ont également suggéré que la présence du carbone libre au sein du produit de la synthèse peut être aisément décelable par microscopie électronique en transmission (MET). En effet, compte tenu de la faible masse molaire du carbone, un léger excès du pourcentage molaire conduit à une proportion volumique importante du carbone. Ainsi, l'observation de la poudre synthétisée par MET n'a pas révélé la présence de carbone libre (Figure III.2). Ceci indique que le protocole de synthèse adopté semble permettre de s'affranchir de la présence du carbone libre au sein de l'oxycarbure de zirconium ainsi obtenu.

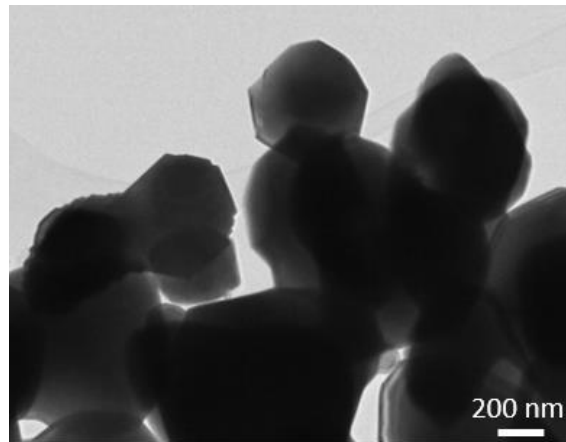


Figure III.2. Micrographie MET de l'oxycarbure de zirconium synthétisé

On peut noter également sur cette figure que cette poudre est formée de cristallites de taille comprise entre 300 et 700 nm. De plus, les résultats de la microscopie électronique à balayage (Figures III.3.a et b) et de la granulométrie laser (Figure III.3.c) montrent une tendance à l'agglomération de l'oxycarbure de zirconium synthétisé. Ceci peut être probablement lié au traitement thermique prolongé (*i.e.* 1750 °C pendant 8h) utilisé lors de la synthèse de l'oxycarbure de zirconium, sachant qu'une diminution de ce temps de palier aurait impacté l'avancement de réaction de carboréduction [147].

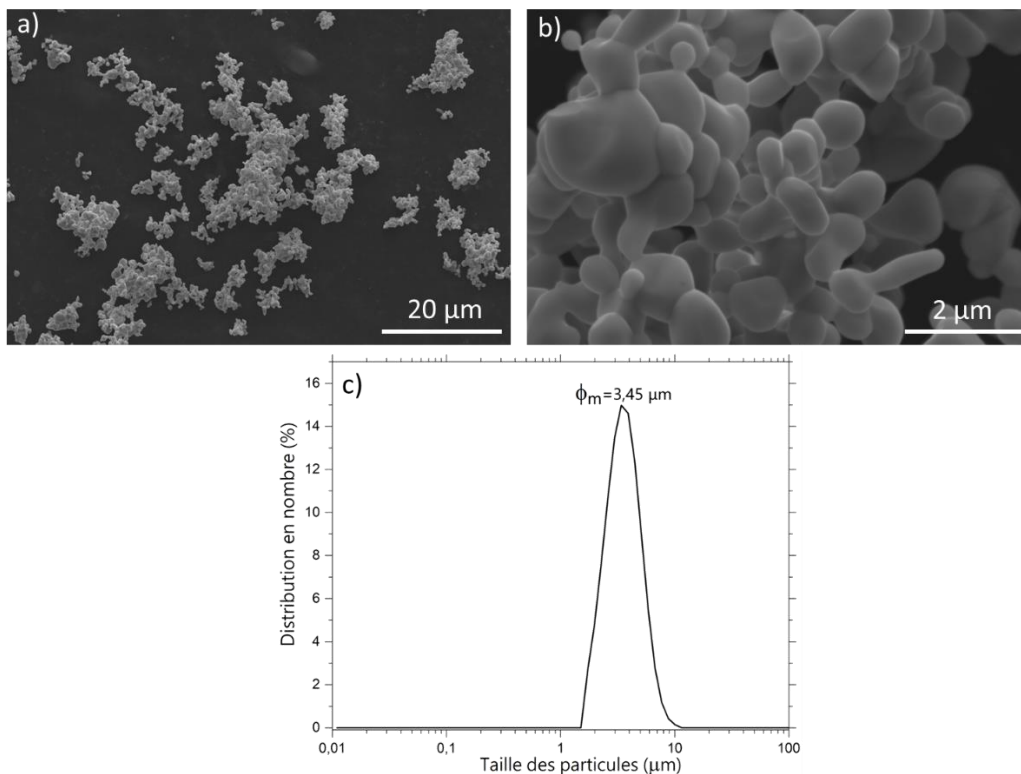


Figure III.3. Micrographie MEB à faible a), et grand grossissement b), et distribution granulométrique c) de l'oxycarbure de zirconium synthétisé

La figure III.3 met en exergue la présence de particules élémentaires de taille submicronique agglomérées entre elles (Figure III.3.b). En parallèle, l'analyse par granulométrie laser affiche une distribution en nombre monomodale et resserrée de particules centrée autour de $3,45 \mu\text{m}$, ce qui représente la taille d'agglomérats et non celle des particules élémentaires.

La présence de ces agglomérats pourrait être préjudiciable au frittage des composites. En effet, ces derniers pourraient entraîner un frittage incomplet avec la présence de porosité résiduelle [127]. En effet, un frittage préférentiel des agglomérats (pouvant contenir de la porosité) à la place des particules élémentaires est susceptible d'altérer la densification du composite.

Dans cette optique, il a été primordial de mettre en place un protocole de broyage pour essayer de désagglomérer la poudre de l'ordre du micromètre, et ainsi améliorer la frittabilité et l'imprégnation de la poudre par le polymère.

III.1.2. Optimisation de la granulométrie des poudres

Au cours de cette étape du procédé, tous les tests de broyage ont été effectués sur une poudre commerciale de ZrC (grade AX, ABCR, $\text{Ø}_m = 4,53 \mu\text{m}$), afin d'éviter la consommation et la pollution des poudres synthétisées. Bien que la taille des particules de la poudre commerciale ($\text{Ø}_m = 4,53 \mu\text{m}$) soit légèrement supérieure à celle de notre poudre synthétisée ($\text{Ø}_m = 3,45 \mu\text{m}$), nous supposons que l'évolution de leur granulométrie au cours de l'optimisation devrait être identique.

Broyage planétaire

Dans un premier temps, le broyage planétaire en voie sèche a été testé. Pour cela, 20 g de poudre ont été placés dans une jarre en WC contenant 20 billes de broyage ($\text{Ø} = 5 \text{ mm}$) de même composition ($m_{\text{billes}} = 21 \text{ g}$). Pour un ratio massique $\frac{\text{billes}}{\text{poudre}} \approx 1$, un cycle d'une minute à 400 tr.min^{-1} , suivi de 4 cycles à 200 tr.min^{-1} pendant 1 minute ont été utilisés. Chaque cycle de broyage a été entrecoupé de 5 minutes de pause pour éviter l'échauffement du système. Il est à noter que ces paramètres de broyage ont été déjà employés pour le broyage des mélanges à base de ZrC et donc semblent être transposables à notre cas d'étude [28].

Ainsi, un suivi de la granulométrie de la poudre au cours des cycles de broyage a été réalisé (Figure III.4). On peut constater tout d'abord que la taille moyenne des particules diminue légèrement de $4,53 \pm 0,17$ à $3,77 \pm 0,26 \mu\text{m}$ après le cycle 4, soit une réduction de 16,7%. Après le cycle 4, une réagglomération de la poudre est remarquée et la taille des particules réaugmente pour atteindre une valeur de $4,57 \pm 0,20 \mu\text{m}$. Cette réagglomération peut être liée à la création des charges de surface *via* la fracture mécanique des particules entraînant ainsi leurs attractions.

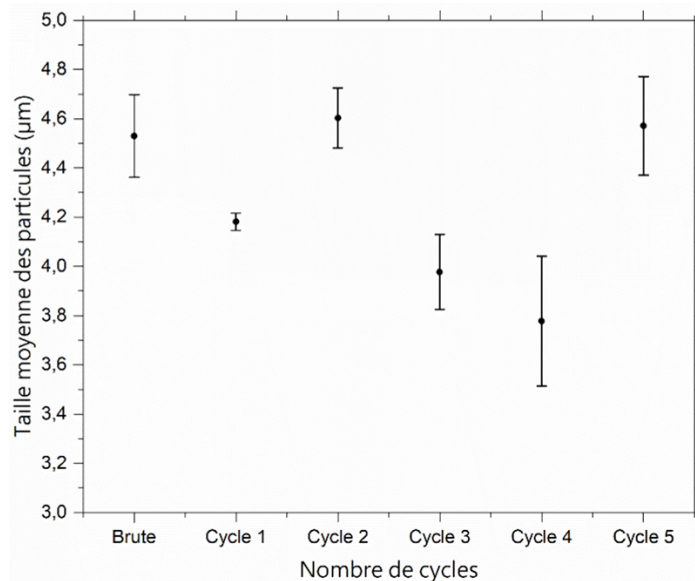


Figure III.4. Évolution du diamètre moyen de la poudre commerciale au cours du broyage planétaire

Il est possible que la limite du broyage soit atteinte après le 4^{ème} cycle, pour les paramètres de broyage utilisés. D'après ces résultats, ce protocole de broyage ne semble pas optimal pour désagglomérer la poudre commerciale de ZrC jusqu'à une taille de l'ordre du micromètre. Il se peut également que l'utilisation des billes de broyage de diamètre supérieur au millimètre ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) avec une vitesse de broyage limitée à 400 tr.min^{-1} , ne permette pas d'apporter assez d'énergie au système pour pouvoir désagglomérer de manière efficace la poudre de ZrC.

Au vu de la littérature, le broyage par attrition semble être une alternative pour obtenir une granulométrie fine des poudres de ZrC [148]. En effet, l'utilisation de hautes vitesses de rotation (allant jusqu'à 4000 tr.min^{-1}) et des billes de broyage de petit diamètre ($< 1 \text{ mm}$), induisent une forte contrainte lors de la friction des particules entre les billes de broyage de diamètre inférieur au millimètre, et ainsi, mènent à des distributions granulométriques fines et resserrées.

Broyage par attrition

Dans le cadre de notre étude, le protocole de broyage préconisé a été adapté en se basant sur les travaux de Seo *et al.* [148] décrits dans le chapitre II (cf. II.3.2).

Ainsi, 20 g de la poudre commerciale de ZrC ont été mis dans un bol contenant 200 g de billes de ZrO_2 ($\varnothing = 0,8 \text{ mm}$) et 200 mL d'eau distillée. Le mélange a été ensuite agité de manière continue en augmentant la vitesse de rotation toutes les cinq minutes (vitesse allant de 500 à 2000 tr.min^{-1}) afin d'étudier l'influence de la vitesse de rotation sur la granulométrie de la poudre. Un prélèvement a été réalisé après chaque vitesse de rotation, séché à l'étuve ($100 \text{ }^\circ\text{C}$), puis analysé par granulométrie laser (Figure III.5). Trois mesures par prélèvement ont été effectuées et l'incertitude est donnée sous forme d'un écart type.

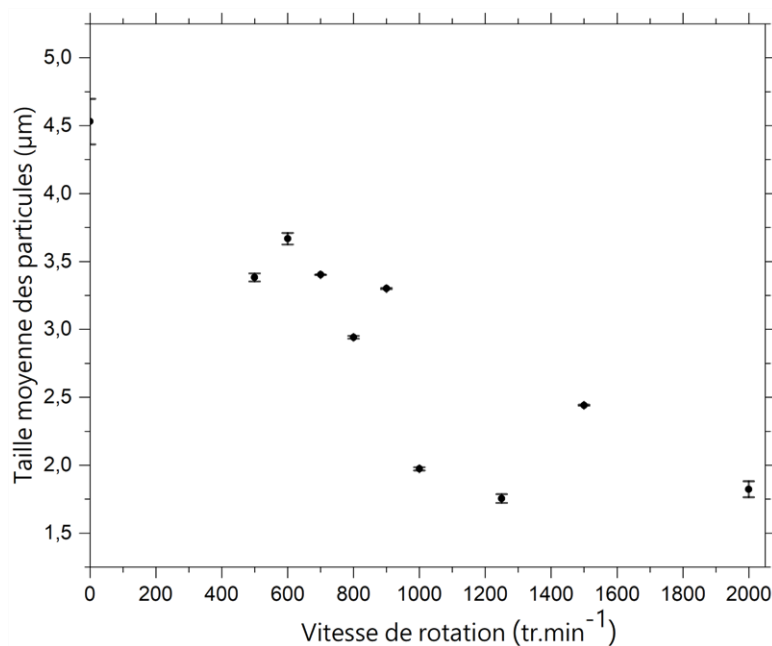


Figure III.5. Evolution de la taille moyenne des particules en fonction de la vitesse de rotation

Cette première optimisation nous a permis d'identifier deux vitesses de rotation à 1250 et 2000 tr.min⁻¹. En effet le diamètre moyen de la poudre commerciale est passé de $4,53 \pm 0,17$ à $1,75 \pm 0,03$ μm à 1250 tr.min⁻¹, et à $1,82 \pm 0,06$ μm pour une vitesse de rotation de 2000 tr.min⁻¹ (Figure III.5). Nous pouvons constater également que l'incertitude est faible comparée au broyage planétaire, ce qui pourrait être attribué à une meilleure répétabilité des résultats.

Par la suite, ces deux vitesses de rotation ont été retenues pour étudier l'évolution de la granulométrie avec le temps de broyage. De même, deux mélanges contenant chacun 200 mL d'eau distillée et un ratio massique $\frac{\text{billes}}{\text{poudre}} \approx 10$ ont été préparés puis broyés de manière continue pendant une heure en utilisant ces deux vitesses de rotation (Figure III.6). Un premier prélèvement a été effectué après cinq minutes de broyage, puis les autres prélèvements ont été réalisés toutes les dix minutes. Trois mesures par prélèvement ont été effectuées et l'incertitude est donnée sous forme d'un écart type.

Pour une vitesse de rotation de 1250 tr.min⁻¹, la taille moyenne des particules diminue jusqu'à atteindre des valeurs de $1,63 \pm 0,01$ et $1,57 \pm 0,02$ μm après 5 et 25 minutes, respectivement. Au-delà de 25 minutes, la poudre se réagglomère et la taille moyenne des particules réaugmente jusqu'à $3,6 \pm 0,04$ μm après une heure de broyage (Figure III.6.a). Il se peut que la limite du broyage soit atteinte après 25 minutes de broyage en utilisant une vitesse de rotation de 1250 tr.min⁻¹. Il est nécessaire donc d'apporter une énergie plus élevée au système pour pouvoir diminuer davantage la taille des particules.

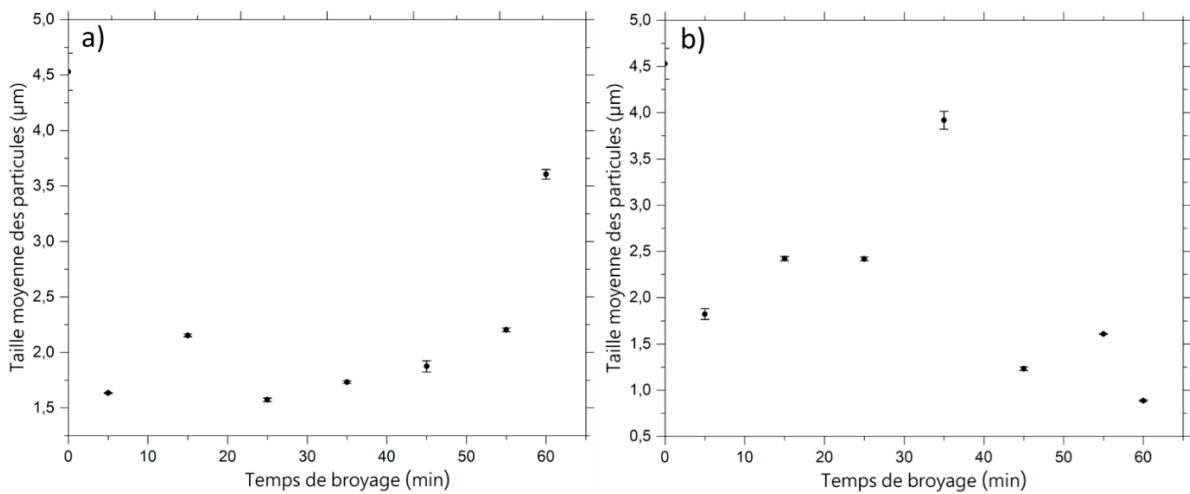


Figure III.6. Évolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage à 1250 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ a), et à 2000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ b)

En ce qui concerne la vitesse de rotation de 2000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, on constate que les tailles moyennes les plus fines ont été obtenues après 45, 55, et 60 minutes. En effet, d'après la figure III.6.b, la taille moyenne des particules ($\phi_{\text{moy}} = 4,53 \pm 0,17 \mu\text{m}$) diminue de 73% après 45 minutes de broyage ($\phi_{\text{moy}} = 1,23 \pm 0,02 \mu\text{m}$), de 64% après 55 minutes de broyage ($\phi_{\text{moy}} = 1,60 \pm 0,01 \mu\text{m}$) et enfin de 80% après une heure de broyage ($\phi_{\text{moy}} = 0,89 \pm 0,01 \mu\text{m}$).

À l'issue des résultats présentés précédemment, il apparaît qu'un broyage par attrition d'un mélange contenant 200 mL d'eau distillée et un ratio massique $\frac{\text{billes}}{\text{poudre}} \approx 10$ permet d'obtenir une granulométrie qui tend vers le micromètre. En effet, le broyage à 2000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant une heure a permis d'apporter assez d'énergie pour réduire la taille de la poudre commerciale jusqu'à $0,89 \pm 0,01 \mu\text{m}$, soit une réduction de 80% de sa taille initiale. Par la suite ces paramètres ont été retenus pour le broyage des poudres ZrC synthétisées et le résultat obtenu est présenté sur la figure III.7.

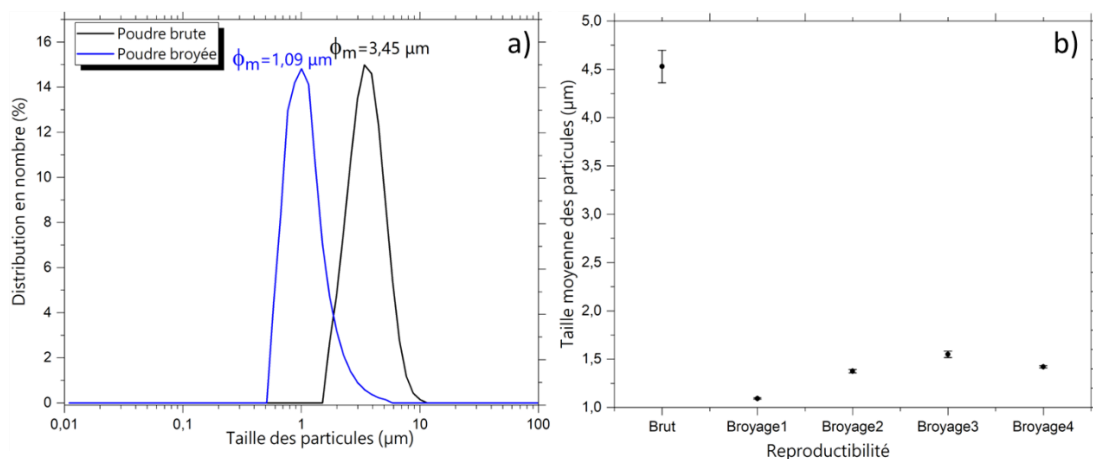


Figure III.7. Distribution granulométrique de la poudre synthétisée avant et après broyage a), reproductibilité du broyage du lot des poudres synthétisées b)

Le protocole de broyage optimisé semble le plus adapté pour obtenir une distribution granulométrique monomodale et resserrée centrée à 1,09 μm ce qui répond au cahier des charges que nous nous sommes fixés au début de cette étude (Figure III.7.a).

Néanmoins, le comportement au broyage des poudres synthétisées semble être légèrement différent de celui de la poudre commerciale utilisée pour les tests d'optimisation. En effet, la taille initiale de la poudre commerciale a été réduite de 80% (4,53 à 0,89 μm), tandis que la taille initiale de la poudre synthétisée a été réduite de 68% (3,45 à 1,09 μm). Cette différence de comportement peut être associée à l'agglomération de la poudre synthétisée, et en particulier, à la cohésion des grains provoquée par le traitement thermique prolongé (8h à 1750 $^{\circ}\text{C}$) utilisé pour la synthèse (cf. Figure III.3). Il est possible également que cette différence de comportement soit liée à un souci de reproductibilité des résultats. En effet, pour le même lot de poudre synthétisée, une légère variation de la taille moyenne des particules après broyage a été observée (Figure III.7.b). Néanmoins, ce domaine de variation reste limité entre $1,09 \pm 0,01 \mu\text{m}$ et $1,54 \pm 0,03 \mu\text{m}$, ce qui correspond toujours à une taille moyenne proche du micromètre (Figure III.7.b).

Par ailleurs, l'analyse par diffraction des rayons X sur la poudre broyée a été effectuée pour vérifier sa pureté (Figure III.8).

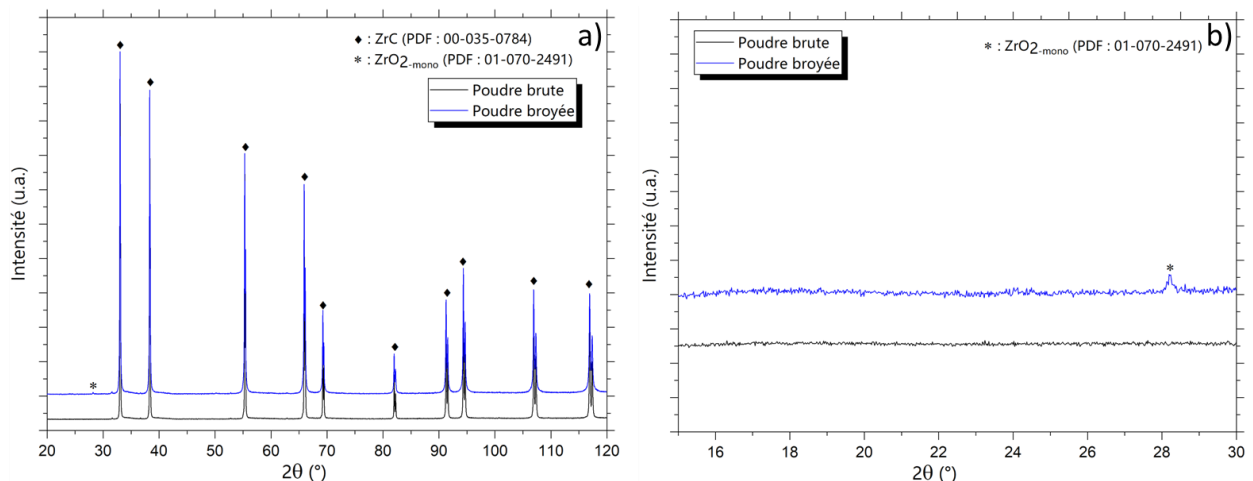


Figure III.8. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre avant et après attrition a), agrandissement sur la raie la plus intense de la zirconite monoclinique b)

Le cliché de diffraction réalisé sur la poudre avant et après attrition a mis en évidence la présence des raies caractéristiques de la phase cubique de ZrC (PDF : 00-035-0784). Cependant, il apparaît que le broyage par attrition ait entraîné une légère pollution.

En effet, des traces de zirconite (< 1wt%) manifestées par l'apparition d'une raie peu intense à 28,17 $^{\circ}$ (raie la plus intense de la zirconite monoclinique) sont présentes sur le cliché de diffraction de la poudre broyée (Figure III.8.b). Cette pollution est issue de l'usure des billes de broyage en zirconite utilisées lors de l'attrition.

III.2. Polymère commercial SMP-10

Il a été énoncé auparavant que le polymère commercial qui est utilisé lors de ces travaux de thèse est l'AllylHydridoPolyCarboSilane (AHPCS) commercialisé sous le nom de « SMP-10 » par la société Starfire Systems (USA) et dont la formule chimique est présentée sur la figure III.9.

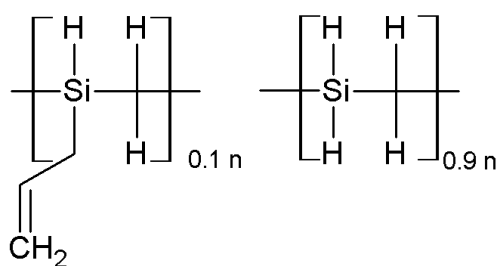


Figure III.9. Formule chimique de AHPCS

Ce dernier a été sélectionné en raison de son rendement céramique élevé ($70\% \leq \eta \leq 77\%$) [76–78], son rapport Si/C qui est proche de 1 ainsi que sa facilité à être manipulé dans des conditions ambiantes de pression et de température. Avant son utilisation, le polymère SMP-10 a été caractérisé afin de vérifier d'une part, sa structure et sa pureté, et d'autre part, son comportement thermique.

III.2.1. Caractérisations structurales du polymère SMP-10

III.2.1.1. Spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge (Figure III.10) a mis en évidence la présence des vibrations de liaisons caractéristiques de la structure du polymère (cf. Figure III.9). Ces bandes de vibration sont présentées dans le tableau III.2.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Types de vibration	Fonctions chimiques	Références
2833-3077	Élongation	C-H	[152]
2117	Élongation	Si-H	[152]
1629	Élongation	C=C	[98]
1356	Déformation	C-H	[98]
1251	Élongation	Si-CH ₃	[153]
1150-1190	Élongation	Si-CH ₂ -C	[153]
1038	Déformation	Si-CH ₂ -Si	[98]
928	Déformation	Si-H	[78]
830	Élongation	Si-C	[154]
740	Déformation	Si-CH ₃	[153]

Tableau III.2. Bandes de vibration caractéristiques de la structure du polymère

Tout d'abord, les bandes de vibration entre 2833 et 3077 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de valences des liaisons C-H dans les groupements méthyles et méthylènes [152]. La présence des liaisons Si-H est manifestée par une bande de vibration intense à 2117 cm^{-1} (élongation), et une peu intense à 928 cm^{-1} (déformation) [78, 152]. Les groupements allyles apparaissent vers 1629 cm^{-1} (C=C dans les groupements CH=CH₂) et 3077 cm^{-1} (C-H dans les groupements -CH₂-CH=CH₂), respectivement [98, 152].

Les bandes de faible intensité entre 1150 et 1190 cm^{-1} peuvent être attribuées aux unités Si-CH₂-C (élongation) [153]. La bande caractéristique du squelette Si-CH₂-Si est positionnée à 1038 cm^{-1} et correspond à la déformation des unités CH₂ dans Si-CH₂-Si [98]. La bande de vibration à 830 cm^{-1} est associée à l'élongation des liaisons Si-C [154].

Enfin, la présence des groupements Si-CH₃ supposés absents d'après la formule semi-développée de l'AHPCS (cf. Figure III.9), est confirmée par la bande à 1251 cm^{-1} (élongation) et la bande à 740 cm^{-1} (déformation) [153].

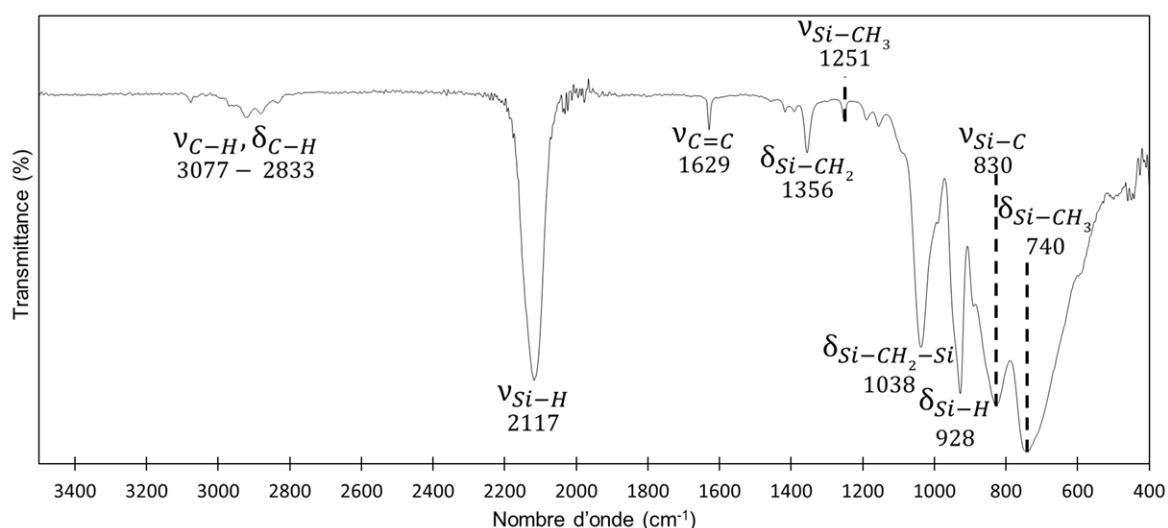


Figure III.10. Spectre infrarouge du polymère SMP-10

Par ailleurs, la zone de vibration entre 1000 et 1100 cm^{-1} pourrait correspondre également aux vibrations des liaisons Si-O-Si [155]. Néanmoins, l'analyse élémentaire faite sur le polymère SMP-10 brut a révélé la présence d'une très faible quantité d'oxygène dans sa structure (<0,05 wt%) (Tableau III.3). Il est à noter également que la formule chimique calculée à partir des résultats de l'analyse élémentaire est légèrement différente de celle calculée à partir de la formule semi-développée trouvée dans la littérature [77]. Cette différence peut être associée à la non-reproductibilité en amont des synthèses (fournisseur) qui se manifeste dans notre cas d'étude par la présence des groupements Si-CH₃ supposés inexistantes d'après la structure semi-développée du polymère.

Éléments	Composition théorique (wt%)	Analyse élémentaire (wt%)
C	32,52	33,1 ± 0,1
H	9,16	8,7 ± 0,1
O	0	< 0,05
Si	58,32	58,2
Formule chimique	SiC _{1,3} H _{4,4}	SiC _{1,33 ± 0,01} H _{4,17 ± 0,06}

Tableau III.3. Analyse élémentaire du polymère SMP-10

III.2.1.2. Spectroscopie de RMN (²⁹Si) à l'état liquide

Les résultats obtenus par spectroscopie de RMN à l'état liquide (²⁹Si), sont en accord avec ceux de la spectroscopie infrarouge. En effet, le spectre de RMN du ²⁹Si (Figure III.11), met en évidence trois déplacements chimiques à -13, -34, -63 ppm qui sont associés aux trois environnements du silicium C₃SiH, C₂SiH₂, CSiH₃, respectivement [71, 76, 153]. Enfin, le déplacement chimique à -110 ppm (*) est attribué par certains auteurs au signal provenant du tube utilisé en spectroscopie de RMN [71].

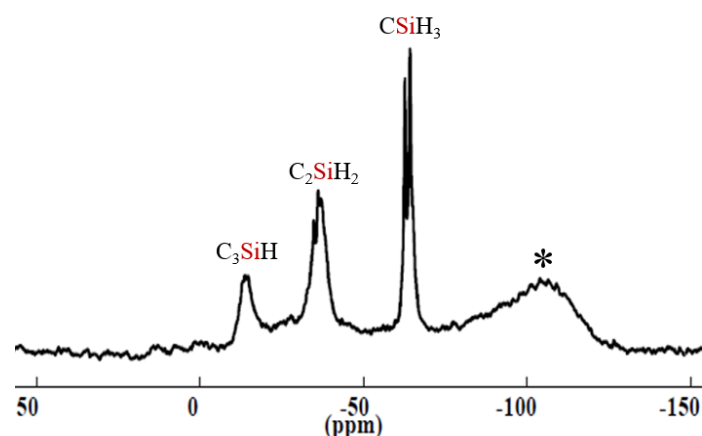


Figure III.11. Spectroscopie de RMN ²⁹Si en voie liquide du polymère SMP-10

Les premières caractérisations structurales faites sur le polymère brut SMP-10 sont en accord et attestent de la présence des motifs caractéristiques de la formule semi-développée décrite dans la littérature (cf. Figure III.9). Néanmoins, des groupements Si-CH₃ supposés absents dans la structure du polymère ont été mis en évidence par spectroscopie infrarouge, et pourraient modifier la composition chimique du polymère après pyrolyse, et en particulier, son rapport molaire Si/C.

Une fois que la structure du polymère et sa pureté ont été caractérisées, il était primordial d'étudier son comportement thermique afin d'analyser sa conversion en céramique SiC, et déterminer son rendement céramique.

III.2.2. Comportement thermique du polymère SMP-10

III.2.2.1. Analyse ATG/SM

Dans un premier temps, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier l'évolution de la perte de masse en fonction de la température. Parallèlement, la détection des composés volatilés au cours de la montée en température a été effectuée par spectrométrie de masse (SM). Lors de cette étude, toutes les mesures ont été faites sous balayage d'argon pour éviter l'introduction d'oxygène, et donc l'oxydation du polymère.

Pour cela, le polymère SMP-10 a été traité jusqu'à 1400 °C avec une rampe de 10°C.min⁻¹ et le résultat obtenu est présenté sur la figure III.12.

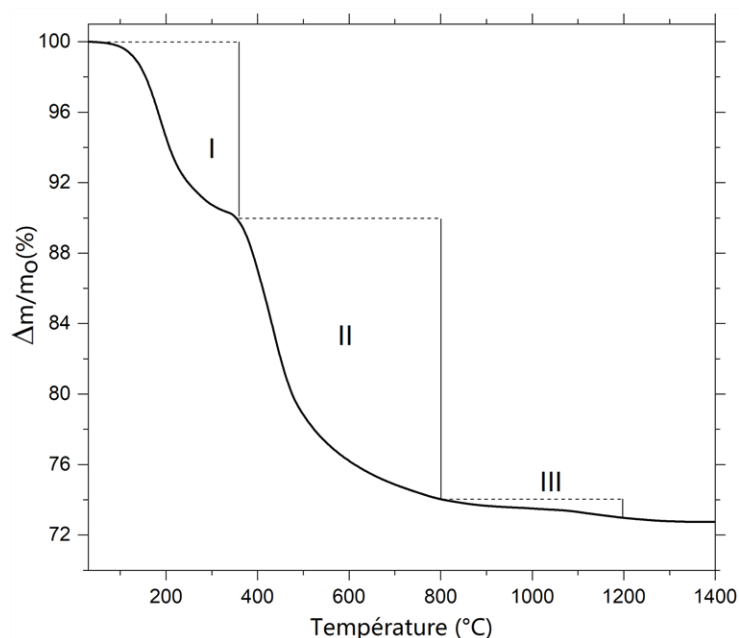


Figure III.12. Analyse thermogravimétrique (ATG) du polymère SMP-10

Le comportement thermique du polymère présente trois domaines successifs de perte de masse. D'abord, un premier domaine à partir de 100 °C accompagné d'une perte de masse de 10%. Selon Li *et al.*[152], l'évaporation d'oligomères dans cette gamme de températures est considérée comme la raison principale de cette perte de masse. En effet, étant donné que la limite de détection du spectromètre utilisé est de 200 u.m.a, les fragments volatilés dans cette plage de températures ont un poids moléculaire supérieur à 200 u.m.a, et donc ils sont indétectables par la spectrométrie de masse (Figure III.13.c).

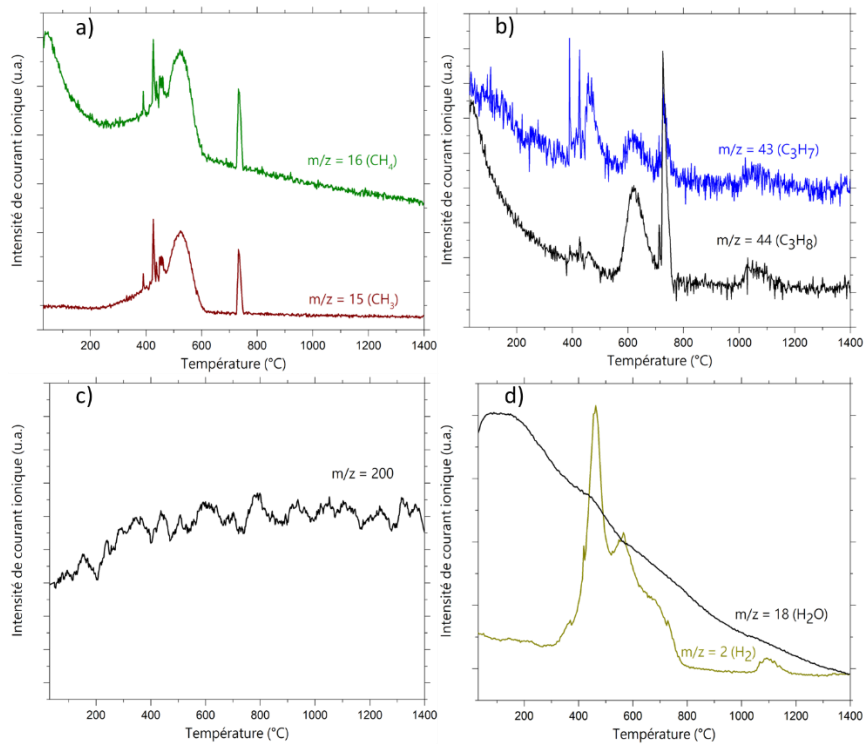
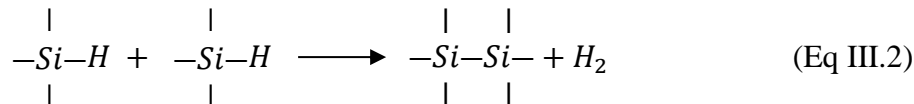


Figure III.13. Analyse par spectrométrie de masse du polymère SMP-10

Le deuxième domaine commence à partir de 400 °C et présente une perte de masse de 16%. Dans ce domaine de températures, la spectrométrie de masse a mis en évidence la volatilisation des fragments organiques (Figure III.13) tels que $m/z = 2$ (H_2), $m/z = 15$ (CH_3) et $m/z = 16$ (CH_4), ainsi que des fragments de poids moléculaire plus élevé à $m/z = 43$ (C_3H_7) et $m/z = 44$ (C_3H_8). Ces derniers ont été également observés par Li *et al.*[152] et Yu *et al.*[156] et ont été attribués aux réactions de déshydrocouplage (Eq III.2) et à la décomposition des groupements organiques, ce qui indique le début de la conversion du polymère en matériau inorganique. Il est à noter également qu'aucun signal associé au départ de l'eau n'a été détecté (Figure III.13.d) ce qui concorde avec l'analyse élémentaire du polymère qui a indiqué une teneur très faible en oxygène (< 0,05 wt%).



Enfin, le troisième domaine débute à partir de 800 °C, et présente une très faible perte de masse de 1%. Cette perte de masse est associée d'après l'analyse par spectrométrie de masse au départ du dihydrogène ($m/z = 2$) et aux fragments du propane à $m/z = 44$ (C_3H_8) et $m/z = 43$ (C_3H_7). Ce domaine de température entre 800 et 1200 °C caractérise l'étape finale de la transformation organique-inorganique du polymère, et donc la formation d'une céramique amorphe de SiC. Au-delà de 1200°C, aucune perte de masse n'a été enregistrée, indiquant la conversion complète du polymère en céramique avec un rendement céramique de 73%.

Il est à noter que lors de la montée en température, les réactions chimiques entraînant la transformation du polymère en céramique sont accompagnées de nombreux dégagements gazeux. Ces espèces gazeuses représentent un paramètre critique qui doit être pris en compte lors de l'optimisation du frittage. En effet, des défauts microstructuraux peuvent être générés par la volatilisation des fragments gazeux lors du frittage.

III.2.2.2. Spectroscopie de RMN (^{29}Si) à l'état solide et DRX

Après avoir évalué le comportement thermique du polymère, la conversion de ce dernier en céramique (SiC) a été vérifiée à la fois par spectroscopie de RMN du ^{29}Si en phase solide (Figure III.14.a) ainsi que par diffraction des rayons X (Figure III.14.b).

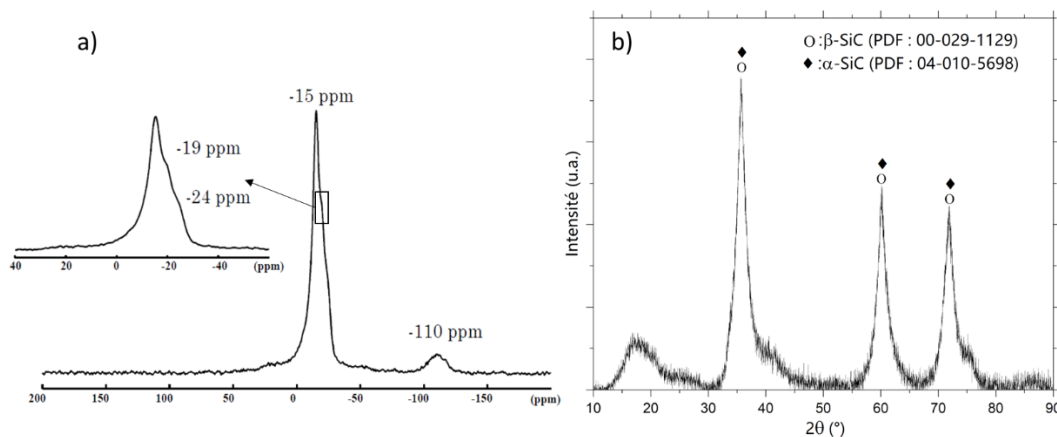


Figure III.14. Spectroscopie de RMN ^{29}Si à l'état solide a) et diagramme de diffraction des rayons X b) du polymère après traitement thermique

Le spectre de RMN enregistré (Figure III.14.a) a montré la présence d'un déplacement chimique intense à -15 ppm, ainsi que deux déplacements chimiques moins intenses à -19 et -24 ppm. Ces trois déplacements chimiques sont associées d'après la littérature au carbure du silicium [157, 158]. L'apparition de trois déplacements chimiques au lieu d'un seul est liée à l'environnement chimique du silicium qui peut être différent en fonction des polymorphes constituant le carbure du silicium.

Concernant la diffraction des rayons X, la figure III.14.b met en exergue la présence de trois pics larges qui sont caractéristiques d'un carbure de silicium nanocristallisé, ce qui concorde avec les analyses de RMN ^{29}Si à l'état solide. On peut remarquer également la présence d'un signal diffus aux faibles angles (20°) qui peut être dû à la présence de carbone libre résiduel dans le matériau. Ce dernier peut provenir notamment des groupes CH_3 (mis en évidence par les analyses infrarouges) dans la structure du polymère brut et qui pourraient justifier de l'augmentation de la teneur en carbone après pyrolyse.

Après avoir synthétisé la poudre d'oxycarbure de zirconium et étudié le comportement thermique du polymère SMP-10, la dernière partie de ce chapitre s'est focalisée sur la préparation des systèmes hybrides poudre/polymère SMP-10.

III.3. Système ZrC/SMP-10

III.3.1. Préparation des mélanges

L'objectif de cette partie du travail est de préparer des mélanges poudre/polymère où le polymère SMP-10 serait bien dispersé dans le mélange et enroberait de manière homogène les particules de ZrC. Ceci pourrait favoriser une répartition homogène des phases ZrC et SiC après frittage.

Dans un premier temps, la poudre ZrC broyée qui présente une taille moyenne d'agglomérats comprise entre 1 et 1,5 μm a été mélangée avec le polymère brut SMP-10 selon le protocole présenté antérieurement (cf. II.3.3.1). Au cours de cette étape, plusieurs compositions ont été testées. La quantité de polymère introduite dans chaque composition a été calculée en pourcentage massique équivalent en SiC obtenu après traitement thermique, et en tenant compte d'un rendement céramique du polymère de 70% (cf. Figure III.12). Les quantités de poudre de ZrC et de polymère à introduire pour chaque nuance de composition sont présentées dans le tableau III.4, et le calcul de ces quantités est détaillé en Annexe 1.B.

Nuances	m_{ZrC} (mg)	m_{SiC} (mg)	m_p (mg)	V_p (μL)	Texture
ZrC/5wt% SiC	1900	100	143	143	pulvérulente
ZrC/10wt% SiC	1800	200	286	286	pulvérulente
ZrC/12,5wt% SiC	1750	250	357	358	visqueuse
ZrC/15wt% SiC	1700	300	428	429	visqueuse
ZrC/20wt% SiC	1600	400	571	573	visqueuse

Tableau III.4. Quantités de matière introduite dans chaque nuance de composition

D'après les résultats du tableau III.4 et la figure III.15 nous pouvons constater que la quantité du polymère introduite a conditionné la texture du mélange après évaporation du solvant.

En effet, pour des compositions ZrC/5wt%SiC et ZrC/10wt%SiC, le mélange présentait une texture pulvérulente comme le montre la figure III.15.a. En revanche, pour les compositions ZrC/ (12,5, 15 et 20) wt%SiC, le mélange obtenu était sous la forme d'une pâte visqueuse dite de « chewing-gum » (Figure III.15.b).

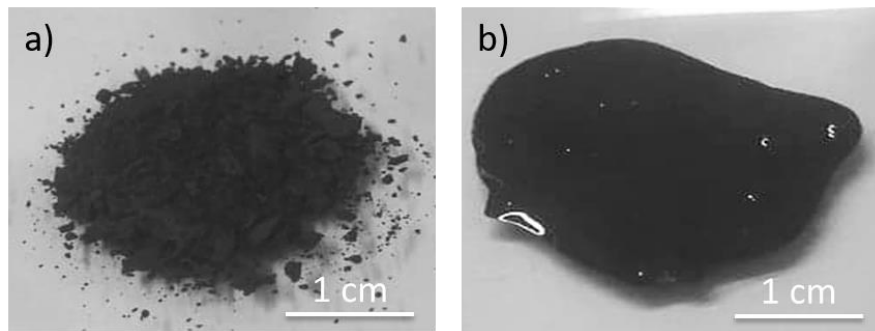


Figure III.15. Textures des mélanges ZrC/ (5 et 10) wt%SiC a) et ZrC/ (12,5, 15 et 20) wt%SiC b)

Il est à noter également que la texture de ces mélanges après évaporation du solvant va conditionner leur mise en forme par frittage SPS. En effet, les mélanges ZrC/ (5 et 10) wt%SiC (pulvérulent) sont facilement manipulables pour être céramisés/frittés directement par frittage SPS, contrairement au mélange ZrC/ (12,5, 15 et 20) wt%SiC (chewing-gum) où un écoulement de la matière se produit dès l'application de la contrainte.

Par la suite, une étude des systèmes hybrides avec un pourcentage massique équivalent de SiC de 10% (*i.e.* ≈ 14 wt% de SMP-10) a été réalisée.

III.3.2. Caractérisations morphologiques et chimiques du système ZrC/10wt%SiC

Dans un premier temps, le mélange ZrC/10wt%SiC a été caractérisé par microscopie électronique à balayage afin d'analyser sa morphologie et en particulier la distribution du polymère au sein de la poudre de ZrC (Figure III.16).

En comparant la micrographie de la poudre de ZrC brute (Figure III.16.a) avec celle du mélange ZrC/10wt%SiC (Figure III.16.b), nous pouvons remarquer la présence d'un film de polymère autour des particules de ZrC. Ce dernier est plus visible sur la figure III.16.c qui met en exergue l'enrobage des particules élémentaires de ZrC de taille submicronique par le polymère SMP-10. Une analyse EDS faite sur la zone indiquée par la flèche a démontré la présence des éléments chimiques constitutifs du mélange étudié.

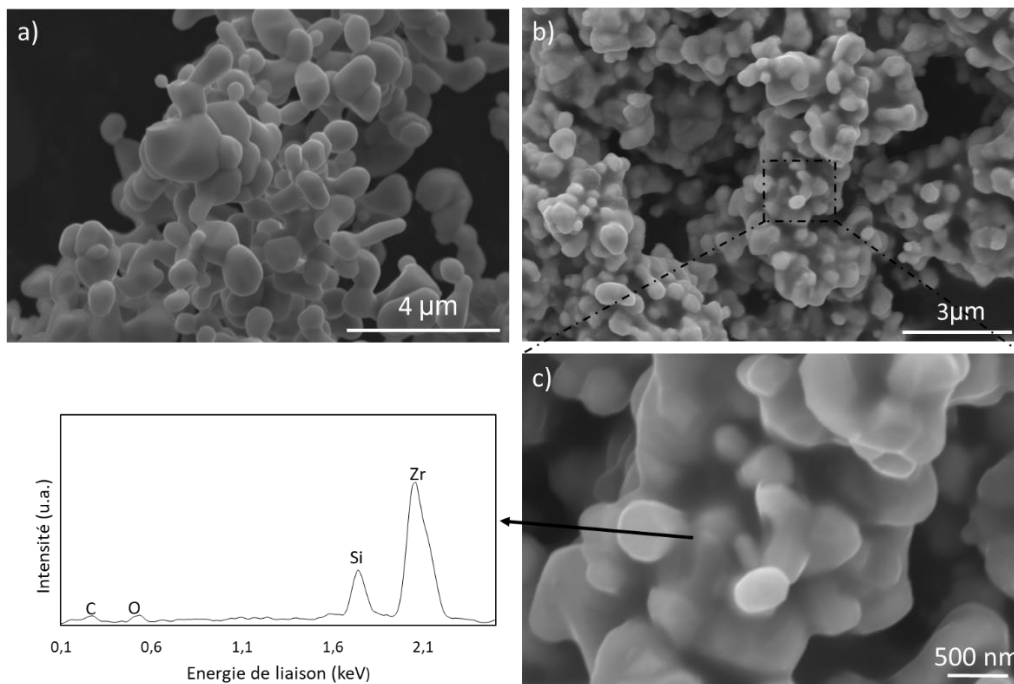


Figure III.16. Morphologies de la poudre ZrC a), et du mélange ZrC/10wt%SiC à faible grossissement b), et grand grossissement avec une analyse EDS c)

Par ailleurs, afin d'examiner la morphologie du mélange à l'échelle nanométrique et en particulier l'interface poudre/polymère, la microscopie électronique en transmission a été utilisée.

La figure III.17 regroupe les micrographies à différents grossissements de la poudre ZrC et du mélange ZrC/10wt%SiC. On peut remarquer sur la figure III.17.a la présence d'un grain de ZrC de morphologie facettée avec des faces plus ou moins bien définies. Une analyse à haute résolution faite sur l'interface de ce grain a mis en évidence la présence d'une fine couche amorphe d'environ 3 nm d'épaisseur sur la surface du grain (Figure III.17.c). Cette couche est généralement observable dans le cas des carbures [138, 159]. En effet, des travaux antérieurs effectués au sein de l'IRCER ont révélé la présence de cette couche amorphe à la surface des particules de ZrC et l'ont attribué à une couche d'oxyde de zirconium formée par l'oxydation native lors du stockage de la poudre [138].

Dans le cas du mélange ZrC/10wt%SiC, on remarque cette fois-ci la présence d'une couche plus épaisse sur le contour des particules de ZrC (Figure III.17.b). En effet, une analyse à haute résolution de l'interface a montré la présence d'une double couche (Figure III.17.d). Une première couche fine comme celle présente sur la figure III.17.c associée à la zircone, ainsi qu'une deuxième couche plus épaisse (entre 5 et 10 nm) qui peut être attribuée au polymère.

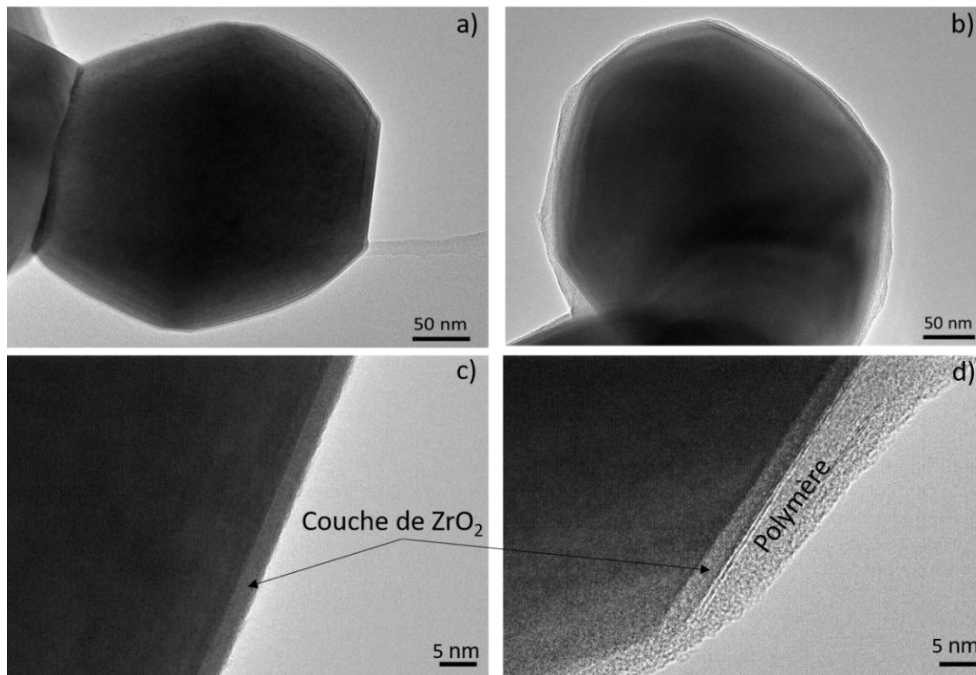


Figure III.17. Micrographies MET à différents grossissements de la poudre ZrC a) et c), et du mélange ZrC/10wt%SiC b) et d)

Afin de confirmer la nature de ces couches en surface, une analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS) a été adoptée. Le spectre XPS haute résolution de la poudre ZrC indique la présence de zirconium, de carbone et d'oxygène, tandis que le spectre XPS haute résolution du mélange ZrC/10wt%SiC révèle la présence de silicium, de carbone et d'oxygène (Figure III.18.a). On peut remarquer également que dans le cas du mélange ZrC/10wt%SiC, seul le polymère est détecté en surface (absence du zirconium). Ceci est dû à l'épaisseur de la couche polymérique en surface (5 à 10 nm) qui est supérieure à la profondeur de pénétration des photons de rayons X (3 à 10 nm), et donc ne permet pas la détection du carbure de zirconium.

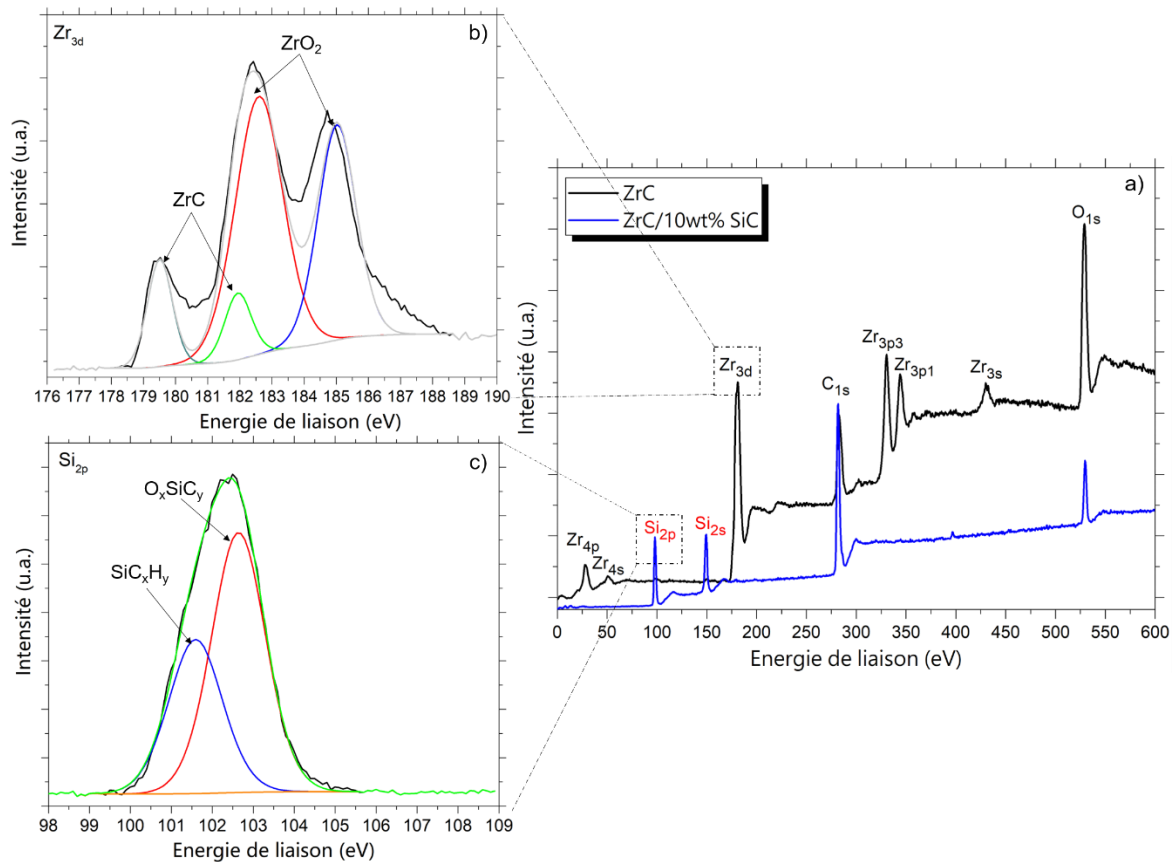


Figure III.18. Spectres XPS haute résolution de ZrC et ZrC/10wt%SiC a), déconvolution du pic Zr_{3d} de ZrC b), déconvolution du pic Si_{2p} de ZrC/10wt%SiC c)

Par ailleurs, une déconvolution des zones spectrales des éléments chimiques caractéristiques des deux échantillons a été effectuée afin d'accéder à la nature des couches en surface.

Dans le cas de la poudre de ZrC, la déconvolution du pic Zr_{3d} a montré quatre contributions (Figure III.18.b). Les deux pics d'énergie de liaison les plus faibles (179,51 eV, 181,94 eV) peuvent être attribués aux liaisons Zr-C dans le carbure de zirconium, tandis que les deux pics d'énergie de liaison les plus élevés (182,59 eV, 185,02 eV) correspondent aux liaisons Zr-O de la zircone amorphe. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Chu *et al.*[160] et Lucas *et al.*[138], et confirment la présence d'une couche d'oxyde à la surface de la poudre ZrC.

De même, la déconvolution du pic Si_{2p} a indiqué deux contributions à 101,46 et 102,59 eV (Figure III.18.c). Pour la première contribution à 101,46 eV, elle peut être attribuée à des liaisons Si-C dans un environnement SiC_xH_y . Ceci est en accord avec les analyses XPS de Jiao *et al.*[161] et de Du *et al.*[162] effectuées sur un polycarbosilane et un polysiloxane bruts, respectivement.

La deuxième contribution (102,59 eV) quant à elle, est assignée à des liaisons Si-C appartenant à un environnement O_xSiC_y . Ces résultats sont en bon accord avec les analyses XPS des travaux antérieurs dans lesquels un film AHPCS hydrolysé a été analysé [163]. Il convient d'ajouter que, comme le polymère étudié ne contient pas ou peu d'oxygène dans sa structure (cf. Tableau III.3), la présence d'environnements O_xSiC_y peut être liée à une possible réaction entre la couche de zirconium ou l'eau adsorbée, et les groupes fonctionnels hydrogénosilanes (Si-H) du polymère SMP-10 [164].

Nous avons discuté précédemment dans la partie bibliographique (cf. voie hybride) des travaux visant à favoriser les interactions organiques-inorganiques entre la phase minérale (poudre ZrC) et la phase organique (polymère précéramique de SiC). Ces interactions sont susceptibles de conditionner l'homogénéité du matériau après traitement thermique. Il est possible que cette homogénéité soit améliorée en favorisant davantage ces interactions organiques-inorganiques. Une approche possible pour augmenter ces interactions est la modification de surface des particules par une fonctionnalisation avec des molécules organiques qui sont susceptibles de réagir à la fois avec le matériau inorganique et le polymère.

III.4. Système ZrC fonctionnalisé/SMP-10

Il a été démontré au cours des travaux antérieurs effectués à l'IRCER l'existence des groupes hydroxyles à la surface des particules de ZrC qui peuvent servir de sites de greffage de molécules organiques [138, 164]. En effet, la déconvolution du pic d'oxygène (O_{1s}) de la poudre de ZrC a mis en évidence la présence de trois contributions à 530,12, 531,73 et 533,42 eV (Figure III.19). Ces dernières sont attribuées, d'après les données de la littérature, aux liaisons Zr-O de la zirconite, aux groupements hydroxyles et à l'eau adsorbée, respectivement [138, 164–166].

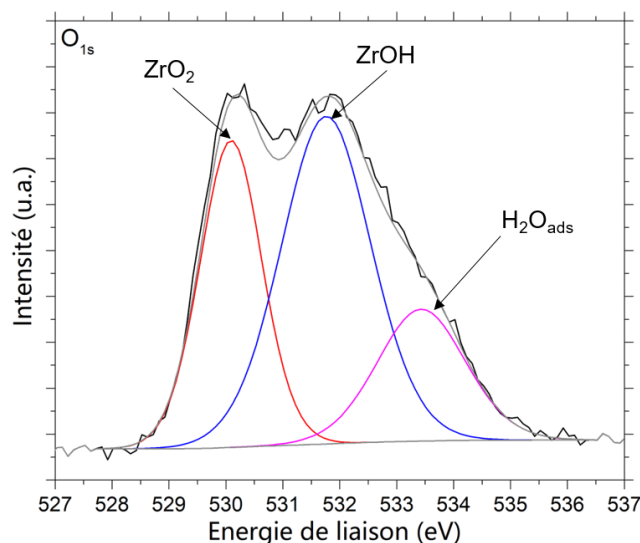


Figure III.19. Déconvolution spectrale du pic O_{1s} de la poudre ZrC

La présence de ces groupes hydroxyles, formés selon la littérature par la dissociation partielle de l'eau, peut être avantageuse pour favoriser le greffage des molécules organiques *via* la fonctionnalisation [164]. Cette fonctionnalisation consiste à modifier la surface des particules par un greffage des molécules qui sont susceptibles de réagir à la fois avec la matière minérale et organique. Ceci pourrait favoriser les interactions inorganiques-organiques et ainsi améliorer l'homogénéité du système après traitement thermique.

III.4.1. Fonctionnalisation de la poudre synthétisée

La fonctionnalisation de l'oxycarbure de zirconium synthétisé a été effectuée en utilisant un allylchlorodiméthylsilane (ACDMS) selon le protocole détaillé dans le chapitre II (cf. II.3.3.2) [149]. Cette molécule, contient des fonctions Si-Cl qui sont réactives avec les fonctions hydroxyles, ainsi que des groupes allyles qui sont susceptibles de réagir en température avec les groupes fonctionnels hydrogénosilanes du polymère SMP-10 selon une réaction d'hydrosilylation. Cette dernière est une réaction d'addition d'une fonction hydrogénosilane (Si-H) sur un groupement organique insaturé (-C=C) comme le montre la figure III.20.

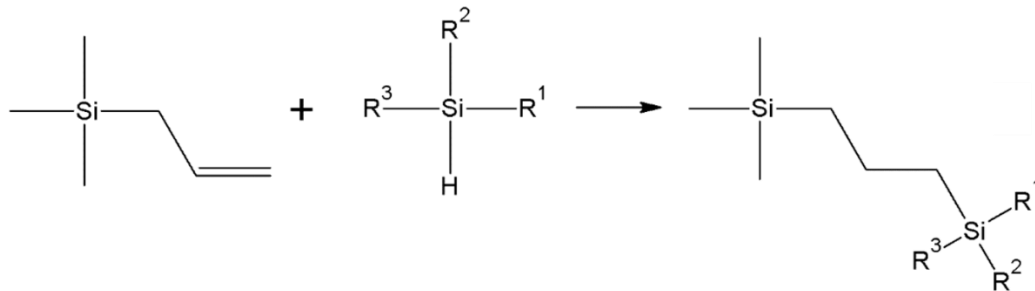


Figure III.20. Réaction d'hydrosilylation possible entre le SMP-10 et la poudre fonctionnalisée

Afin de mettre en évidence le greffage de la molécule organique sur les particules de ZrC, des analyses XPS ont été réalisées (Figure III.21).

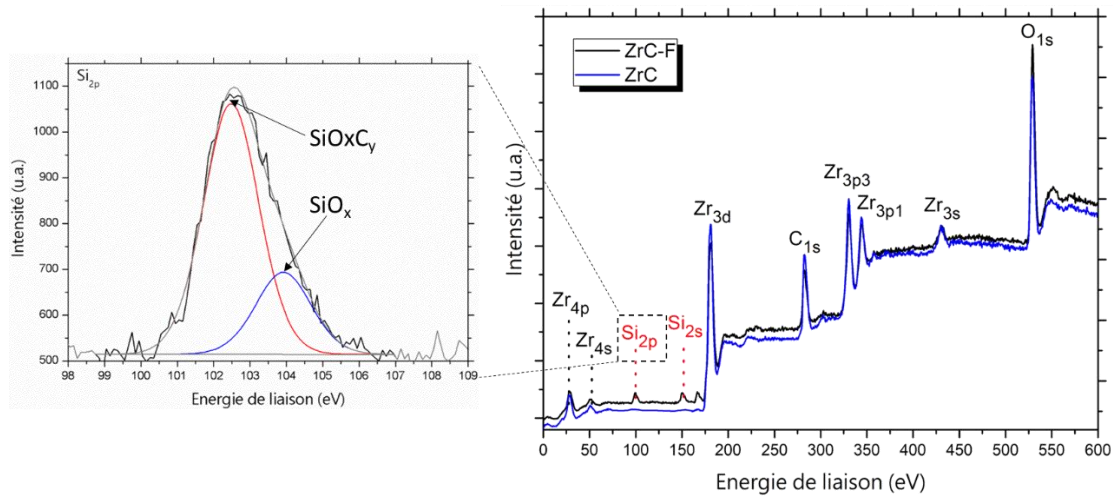


Figure III.21. Spectres XPS haute résolution de la poudre avant (ZrC) et après fonctionnalisation (ZrC-F) avec la déconvolution du pic Si_{2p}

La figure III.21 montre l'apparition de deux signaux à 99,5 et 150,5 eV après la fonctionnalisation, associés aux états d'énergie 2p et 2s du silicium (Figure III.21). La déconvolution du pic Si_{2p} a mis en évidence deux contributions à 102,48 et 103,90 eV associées selon la littérature à une liaison Si-C dans un environnement SiO_xC_y ainsi qu'une liaison de type Si-O_x, respectivement [163, 167]. La première contribution (SiO_xC_y) caractérise l'accroche de la molécule ACDMS à la surface d'une particule de ZrC (entourée sur la figure III.22), tandis que la deuxième contribution (SiO_x) peut être associée à la présence de quelques traces de verre de silice provoquées par l'usure du ballon en verre lors de la récupération de la poudre.

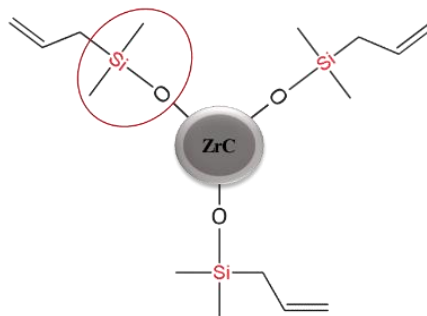


Figure III.22. Schéma de la molécule fonctionnalisante accrochée à la surface de ZrC

Par ailleurs, une analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse a été faite sur la poudre brute et fonctionnalisée et confirme le succès de cette fonctionnalisation. En effet, une différence de comportement thermique a été observée entre la poudre brute (ZrC) et fonctionnalisée (ZrC-F) (Figure III.23).

La spectrométrie de masse a mis en évidence l'apparition d'un fragment volatil à $m/z = 15$ après la fonctionnalisation. Ce dernier, non observé dans le cas de la poudre non fonctionnalisée, est directement lié aux groupes méthyles générés par la fragmentation de l'allyldiméthylsilyle en surface de la poudre ZrC (cf. Figure III.22).

Sachant que la molécule ACDMS présente un point d'ébullition entre 111 et 113 °C (d'après le fournisseur), la volatilisation des groupes méthyles aux alentours de 380 °C confirme l'accroche covalente entre cette dernière et le carbure de zirconium.

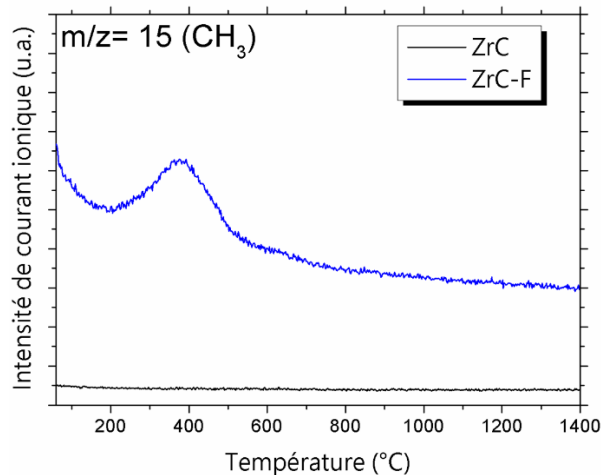


Figure III.23. Spectrométrie de masse de la poudre brute (ZrC) et de la poudre fonctionnalisée (ZrC-F)

Après avoir vérifié le succès de la fonctionnalisation de la poudre ZrC, un mélange entre la poudre fonctionnalisée et le polymère SMP-10 a été préparé selon le même protocole que le mélange ZrC/polymère (cf. II.3.3.1).

III.4.2. Caractérisation morphologique et chimique du mélange ZrC fonctionnalisée/10 wt%SiC

Afin d'examiner la morphologie du mélange obtenu, la microscopie électronique en transmission a été utilisée. Que ce soit avec la poudre brute (Figure III.24.a) ou avec la poudre fonctionnalisée (Figure III.24.b), les micrographies réalisées par MET sont quasi-identiques. Nous avons démontré antérieurement par MET l'obtention d'un mélange homogène avec le polymère qui entoure les particules de ZrC brute (cf. Figure III.17).

De la même manière, la MET a mis en évidence la présence d'une double couche à la surface des particules fonctionnalisées de ZrC. Une première couche fine associée à la zircone, ainsi qu'une deuxième couche avec une épaisseur entre 5 et 12 nm. Une analyse EDS faite à la fois sur le cœur et l'interface du grain a révélé l'apparition d'un nouveau signal associé au silicium et témoigne de la présence du polymère à la surface des particules fonctionnalisées (Figure III.24.b).

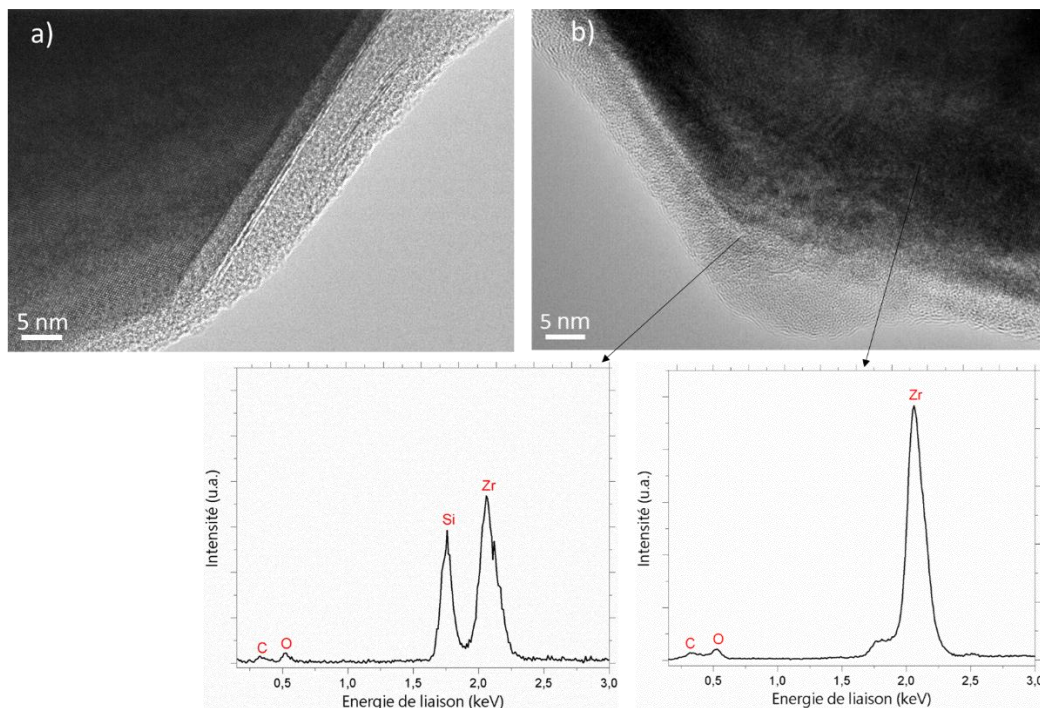


Figure III.24. Micrographie MET du mélange ZrC/10wt%SiC a), et du mélange ZrC fonctionnalisée/10wt% SiC avec analyse EDS b)

Par ailleurs, les analyses XPS faites sur le mélange ZrC fonctionnalisé/10wt%SiC ont révélé des résultats similaires à ceux du mélange ZrC/10wt%SiC (Figure III.25). En effet, le spectre haute résolution du mélange ZrCF/10wt%SiC a mis en évidence la présence de carbone, d'oxygène, ainsi que de deux pics à 99,5 et 150 eV associées aux deux états d'énergie Si_{2p} et Si_{2s} , respectivement. On peut constater également que le zirconium n'a pas été détecté en raison de l'épaisseur de la couche polymérique en surface (5 à 12 nm) qui est supérieure à la profondeur de pénétration des photons de rayons X (3 à 10 nm).

La déconvolution du pic Si_{2p} a montré trois contributions entre 101 et 104 eV (Figure III.25.b). Une première contribution à basse énergie (101,41 eV), associée comme dans le cas du mélange ZrC/10wt%SiC à une liaison Si-C dans un environnement SiC_xH_y [161, 162], ainsi que deux autres contributions à 102,46 et 103,59 eV. La contribution à 102,46 eV peut être attribuée d'après la littérature à une liaison Si-C dans un environnement O_xSiC_y [163], tandis que la contribution à plus haute énergie (103,59 eV) peut être liée à une liaison Si-O dans un environnement SiO_x [167]. Il est à noter que cette dernière contribution a été observée dans le cas de la poudre fonctionnalisée et pourrait être liée à une impureté provoquée par l'usure du ballon de synthèse en verre lors de la récupération de la poudre.

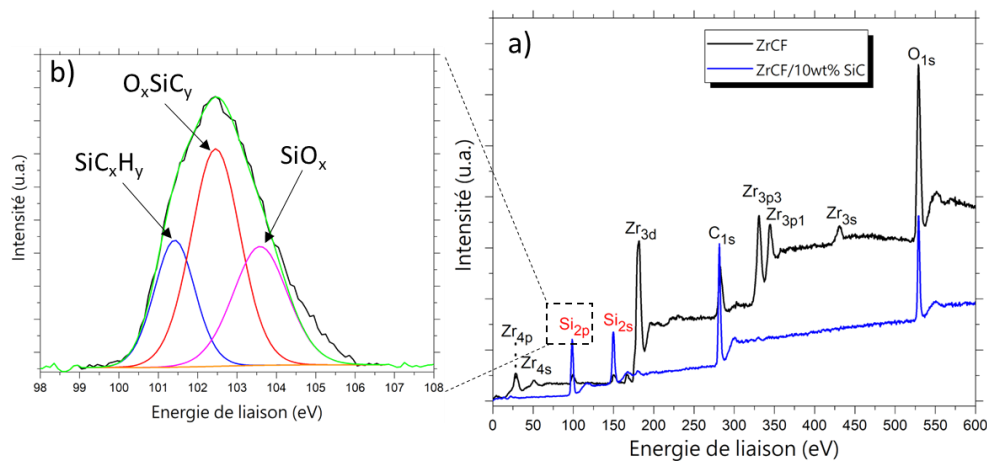


Figure III.25. Spectres XPS haute résolution de la poudre fonctionnalisée ZrCF et du mélange ZrCF/10wt%SiC a), et la déconvolution du pic Si_{2p} b)

Les résultats présentés sont assez similaires pour les systèmes ZrC/10wt%SiC et ZrC fonctionnalisé/10wt%SiC. En effet, les analyses par MET ont révélé dans les deux cas la présence du polymère qui enrobe de manière homogène les particules de ZrC brute et les particules de ZrC fonctionnalisées. Les analyses thermiques (TG/MS) et XPS faites sur la poudre fonctionnalisée ont permis de mettre en évidence le succès de la fonctionnalisation. Cependant, des techniques de caractérisation telles que la spectroscopie de RMN à l'état solide du zirconium ⁹¹Zr ou des calculs DFT, pourraient être complémentaires afin d'apporter plus d'informations sur une possible réaction entre la phase minérale (ZrC) et la phase organique (SMP-10). Il serait possible également d'utiliser des molécules sondes fonctionnalisantes qui seraient réactives avec les groupements hydrogénosilanes du polymère et faciliteraient ainsi la mise en évidence d'une possible interaction.

Conclusion

Ce chapitre a été focalisé sur la préparation des systèmes hybrides (ZrC/polymère) en utilisant à la fois une poudre de ZrC brute et fonctionnalisée.

Une première partie de préparation des systèmes hybrides était axée sur le contrôle de la qualité de la poudre d'oxycarbure de zirconium en termes de composition chimique et de granulométrie. Le protocole de carboréduction adopté nous a permis d'obtenir un oxycarbure de zirconium pur (ZrC_{0,90}O_{0,10}) sans la présence de phases secondaires (zircone et carbone libre). À l'issue de la synthèse, la poudre présentait des agglomérats avec une taille moyenne de 3,45 μm. Il était donc judicieux de diminuer la taille de ces agglomérats à l'échelle du micromètre pour améliorer la frittabilité de la poudre ainsi que pour favoriser une meilleure imprégnation de la poudre par le polymère.

Dans cette optique, l'optimisation du broyage par attrition nous a permis d'atteindre une taille moyenne d'agglomérats comprise entre 1 et 1,5 μm, ce qui répondait au cahier de charge que nous nous sommes fixé.

La deuxième partie de ce chapitre a été axée sur le contrôle de la qualité du polymère précéramique de SiC nommé « SMP-10 ». Les analyses structurales nous ont permis de vérifier sa structure chimique qui est en bon accord avec celle décrite dans la littérature (cf. Figure III.9). L'étude de son comportement thermique par ATG/SM nous a donné accès à un rendement céramique relativement élevé ($\eta = 73\%$), et les analyses de diffraction des rayons X et de spectroscopie de RMN faites sur le polymère pyrolysé ont révélé l'obtention d'un carbure de silicium avec la présence supposée de carbone libre. Il convient de noter également que ces résultats d'analyse thermique et en particulier le rendement céramique du polymère doivent être pris en compte lors de la préparation des systèmes hybrides.

Enfin la dernière partie a traité de la préparation et la caractérisation morphologique et chimique de deux systèmes hybrides ZrC/SMP-10, et ZrC fonctionnalisé/SMP-10. Dans un premier temps, la préparation du mélange ZrC/SMP-10 avec différentes compositions chimiques a montré l'obtention des textures visqueuses quand le pourcentage massique équivalent en SiC est supérieur à 10wt%. Pour une mise en forme par frittage SPS, ces compositions ne seront pas adaptées en raison de l'écoulement de la matière lors de l'application de la contrainte (25 MPa).

Les analyses microstructurales et chimiques réalisées sur le système ZrC/SMP-10 ont montré la présence du polymère qui enrobe de façon homogène les particules de ZrC. Par ailleurs, les analyses XPS ont confirmé la présence du polymère en surface.

En ce qui concerne le système ZrC fonctionnalisé/SMP-10, une première étude a été réalisée afin de fonctionnaliser la surface des particules de ZrC avec une molécule qui est susceptible de réagir avec le polymère et favoriser ainsi une interaction inorganique-organique. Les analyses XPS accompagnées des analyses thermiques ont témoigné du succès de la fonctionnalisation. La poudre ainsi fonctionnalisée, a été ensuite mélangée avec le polymère suivant le même protocole utilisé dans le cas du système ZrC/SMP-10. De même, les analyses chimiques et microstructurales ont montré des similitudes avec le système non fonctionnalisé et ont confirmé l'obtention d'un système homogène avec les particules enrobées par le polymère.

Après avoir préparé les mélanges poudre/polymère, le comportement au frittage de ces deux systèmes va être étudié. Cette étape requiert tout d'abord l'optimisation des paramètres de frittage afin de favoriser d'un côté, la conversion du polymère précéramique, et de l'autre, la densification du composite.

Chapitre IV

Densification des systèmes hybrides

Chapitre IV. Densification des systèmes hybrides

L'étude bibliographique que nous avons menée (Chapitre I) a souligné l'importance du frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) pour obtenir des composites denses à microstructure contrôlée pour des temps de frittage très courts. Cette technique a donc été choisie au cours de ces travaux de thèse pour densifier les systèmes hybrides préparés.

Dans la continuité des travaux présentés antérieurement, ce chapitre a pour objectif principal d'obtenir des composites ZrC/SiC à microstructures denses, tout en préservant une distribution fine et homogène des phases. Il détaillera, dans un premier temps, l'optimisation des paramètres de frittage pour un système ZrC/SMP-10, et mettra en exergue l'influence de ces paramètres sur les microstructures finales. Dans un deuxième temps, les massifs obtenus seront comparés d'un point de vue microstructural (porosité, répartition des phases) tout en mettant en évidence l'influence de la teneur en SiC sur la densification de ces composites. Enfin, une étude des joints de grains par microscopie électronique en transmission à haute résolution sera menée pour mettre en évidence la distribution de la phase SiC au sein de la matrice ZrC, et d'identifier la présence ou non des phases secondaires dans les composites ZrC/SMP-10 et ZrC fonctionnalisé/SMP-10, respectivement.

IV.1. Optimisation des paramètres de frittage

IV.1.1. Choix des paramètres expérimentaux

Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire par Lucas *et al.*[28] ont montré la possibilité d'obtenir un composite ZrC/SiC dense *via* la voie hybride et le frittage SPS. Pour un diamètre de compact de 20 mm, les paramètres de frittage étaient une température de 1950 °C sous vide pendant 15 minutes et sous une pression de 50 MPa. Dans le cadre de ces travaux de thèse, une matrice de 13 mm de diamètre a été sélectionnée pour la préparation des échantillons afin de minimiser les gradients thermiques et les quantités de matières utilisées.

Nous avons choisi dans cette étude de réaliser les différentes étapes de conversion du polymère en céramique et de frittage en une seule fois. La présence du polymère dans les mélanges étudiés nécessite la mise en place d'un cycle thermomécanique de conversion/frittage spécifique. En effet, ce cycle doit permettre à la fois la pyrolyse du polymère, et la densification du matériau. Ainsi, au cycle classique de densification, nous devons ajouter une étape préliminaire permettant la pyrolyse et la conversion du polymère en céramique.

Pour ce faire, une première étape d'optimisation s'est focalisée sur la détermination d'une température dite « de conversion » afin de favoriser la conversion du polymère en céramique. Ensuite, une deuxième optimisation de la température de frittage a été réalisée dans le but d'obtenir des microstructures denses et homogènes.

Ces différentes étapes d'optimisation ont été réalisées sur le système ZrC/10wt%SiC (poudre de ZrC non fonctionnalisée).

Suite à des essais préliminaires, les conditions de frittage ont été fixées en choisissant une température de palier de 1950 °C pendant 5 minutes et avec une contrainte appliquée de 75 MPa. Pour atteindre cette température maximale, une vitesse de montée de 200 °C/min a été sélectionnée. En ce qui concerne la vitesse de descente, elle a été fixée à 50 °C/min pour éviter un refroidissement trop brutal du compact, et ainsi, minimiser la génération de contraintes résiduelles. Durant tout l'essai, un vide primaire (quelques pascals) est effectué dans l'enceinte.

Avant d'entamer l'étape de frittage, nous avons donc choisi de mettre en place un palier en température permettant la conversion du polymère en céramique. Des essais préliminaires ont permis de fixer la durée du palier de conversion à 10 minutes. La contrainte appliquée durant cette étape est de 25 MPa. Cette dernière a été choisie de manière à être suffisante pour assurer le contact mécanique des différentes parties de la matrice, sans être trop élevée pour éviter l'expulsion de la matière qui parfois possède une viscosité faible. À la fin du palier de conversion, la contrainte a été augmentée pour atteindre 75 MPa qui est appliquée durant le reste de l'essai.

En ce qui concerne le choix des températures de conversion, une étude d'optimisation a été effectuée. Il convient de noter que la température lors d'un essai SPS est mesurée par un pyromètre infrarouge focalisé à l'extérieur de la matrice, ce qui peut sous-estimer la température réelle du mélange. Pour sélectionner les températures du palier de conversion, nous nous sommes basés sur les résultats des analyses thermiques du polymère SMP-10 (cf. Figure III.12). Ces derniers ont montré que la perte de masse la plus importante se produisait avant 600 °C. Il a fallu donc choisir des températures qui permettraient de favoriser une conversion complète du polymère en céramique. Ainsi nous avons sélectionné trois températures de conversion *i.e.* 600, 700 et 800 °C. Le cycle de conversion/frittage pour une température de conversion de 600 °C peut être illustré par la figure IV.1.

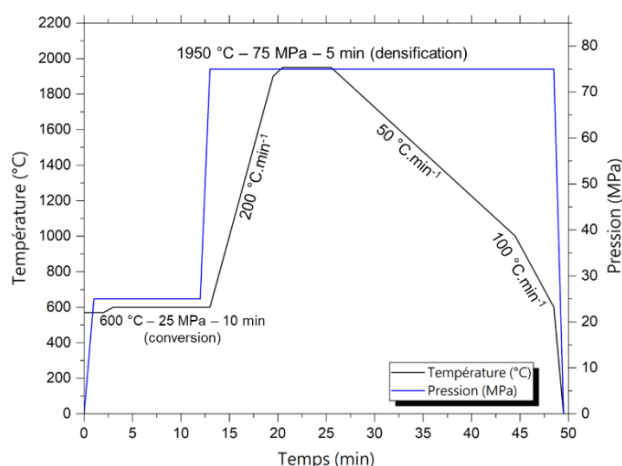


Figure IV.1. Exemple de cycle typique de conversion/frittage

IV.1.2. Optimisation de la température de conversion

Durant les essais d'optimisation de la température de conversion, l'évolution de la pression de gaz au sein de la chambre SPS a été mesurée et nous a servi de repère pour valider l'efficacité du palier. En effet, les essais se sont déroulés sous vide dynamique (*i.e.* le vide est effectué en permanence durant le cycle), et toute augmentation de la pression dans la chambre du SPS est donc associée à un dégagement des espèces gazeuses. Les enregistrements de l'évolution de la pression dans l'enceinte au cours d'un cycle de conversion/frittage pour un échantillon ZrC/10wt%SiC avec un palier de conversion de 600 °C sont présentés sur la figure IV.2.

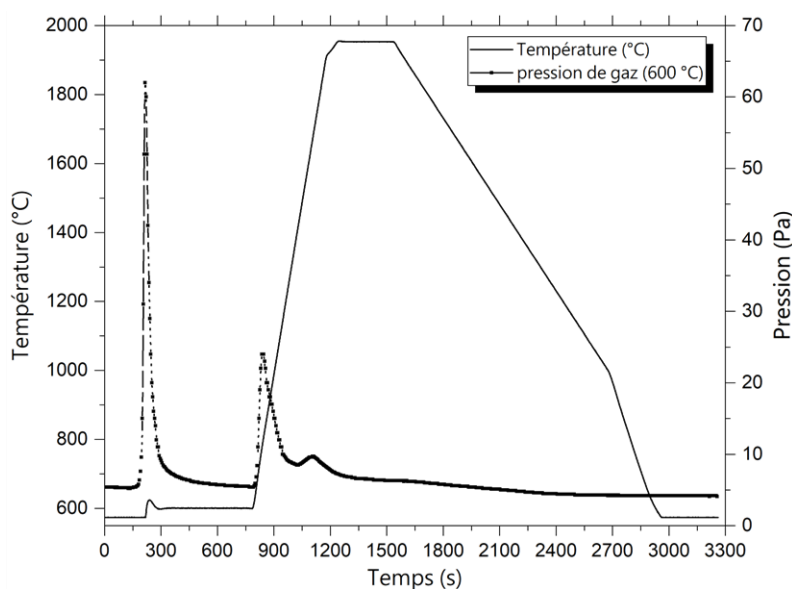


Figure IV.2. Evolution de la pression de gaz au cours d'un cycle de conversion/frittage d'un composite ZrC/10wt%SiC pour une température de conversion de 600 °C

On peut constater tout d'abord que la courbe de la pression dans l'enceinte présente trois pics. Ces pics sont tous situés durant la montée en température de l'échantillon, et avant d'atteindre le palier de la température maximale. Le premier pic de pression, le plus intense, démarre à une température inférieure à la température de détection du pyromètre ($T_{\text{détection}} < 573 \text{ °C}$). Ce pic peut être principalement dû au départ des espèces organiques provoqué par la dégradation thermique du polymère.

Le deuxième pic intervient dès la reprise de la chauffe, et peut être lié à deux phénomènes. Le premier est le départ de certaines espèces gazeuses résultant de la première étape qui ont pu se condenser sur les zones froides du système SPS et qui se volatilisent lors de la montée en température. Le second phénomène peut être associé à la fin de la conversion organique-inorganique.

Enfin, le troisième pic moins prononcé, semble être observé lors du frittage des carbures. Il pourrait correspondre à une carboréduction *in-situ* de la couche d'oxyde en surface des particules de ZrC [168]. Nous pouvons noter également à partir de la figure IV.2 qu'après ces trois étapes de dégazage, aucun pic de pression n'a été observé, et ce, jusqu'à la fin de l'essai de conversion/frittage.

Une comparaison des courbes de dégazage pour les trois températures de conversion choisies (600, 700 et 800 °C) est présentée sur la Figure IV.3.

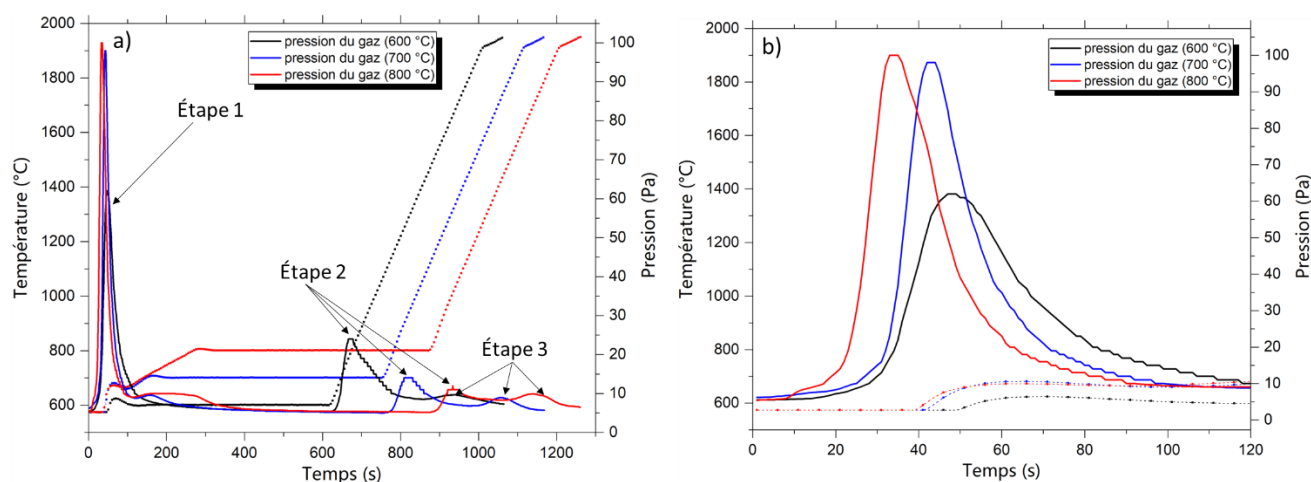


Figure IV.3. Evolution de la pression du gaz dans la chambre SPS pour les trois températures de conversion d'un échantillon ZrC/10wt%SiC a), avec un grandissement sur la première étape b)

Quelle que soit la température de conversion, trois étapes de dégazage ont été mises en évidence. Une première et une deuxième étapes avec des pics de pression dont l'intensité varie en fonction de la température de conversion, ainsi qu'une troisième étape avec des pics moins prononcés de pression quasi-identique (10 Pa).

On peut noter que lors de la première étape, le dégazage de l'échantillon traité avec une température de conversion de 600 °C (courbe en noir) est moins prononcé comparé à ceux traités thermiquement à 700 et 800 °C, respectivement (Figure IV.3.b). Ceci est en accord avec les résultats des analyses thermiques qui ont montré que le polymère présentait toujours une perte de masse au-delà de 600 °C (cf. Figure III.12). En effet, le pic de dégazage de la deuxième étape à 600 °C étant plus intense, il se peut que la conversion du polymère en céramique continue encore à se produire à ce stade.

Les essais avec un palier de conversion à 700 et 800 °C présentent des pics ayant la même amplitude, mais fort logiquement décalés dans le temps. Pour ces essais, on peut supposer que la conversion du polymère en céramique est quasi-complète.

De manière à vérifier cette hypothèse, des essais interrompus (avant la reprise de la chauffe, juste après le palier de conversion) à différentes températures (*i.e.* 600, 700, et 800 °C) ont été effectués afin d'analyser la morphologie des mélanges après l'étape de conversion (Figure IV.4).

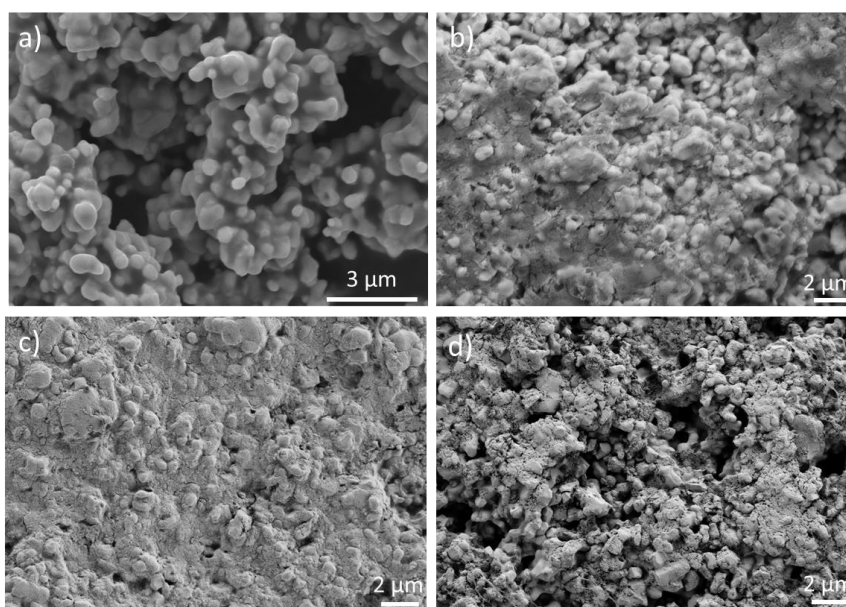


Figure IV.4. Micrographies MEB des échantillons ZrC/10wt%SiC avant traitement thermique a), et après des essais interrompus en utilisant une température de conversion de 600 °C b), 700 °C c), et 800 °C d)

La micrographie du mélange ZrC/10wt%SiC avant traitement thermique montre la présence du polymère qui enrobe les particules de ZrC (Figure IV.4.a). Après les essais interrompus, les microstructures des mélanges ZrC/10wt%SiC mettent en évidence la présence du pyrolysate (polymère calciné) qui enrobe toujours les particules de ZrC quelle que soit la température de conversion utilisée.

La comparaison des trois microstructures obtenues après les essais interrompus affiche des résultats différents suivant la température de conversion utilisée. En effet, la microstructure de l'essai interrompu à 600 °C montre la présence des porosités de petites dimensions (quelques centaines de nanomètres) avec un pyrolysate qui ne couvre pas totalement l'échantillon. Lors des observations microscopiques, la qualité du vide s'est retrouvée dégradée dans le MEB. L'hypothèse pouvant expliquer la diminution de la qualité du vide est une probable altération due au dégazage de quelques espèces organiques encore présentes dans l'échantillon (Figure IV.4.b). Une porosité ouverte de 33,4% et une masse volumique de 3,70 g.cm⁻³ ont été obtenues pour cet échantillon (Tableau IV.1).

L'essai interrompu à 800 °C a affiché une microstructure assez poreuse avec des pores de grandes dimensions (de l'ordre du micromètre) entre les agglomérats. Il se peut que ces derniers soient générés lors d'une évaporation trop rapide des espèces organiques au cours du traitement thermique (Figure IV.4.d). Cet échantillon a présenté une porosité ouverte et une masse volumique de 35,8% et 3,72 g.cm⁻³, respectivement (Tableau IV.1).

Enfin la microstructure de l'essai interrompu à 700 °C montre que le pyrolysate couvre bien les particules avec la présence de quelques pores de petites dimensions (centaines de nanomètres) (Figure IV.4.c). Les mesures de la porosité ouverte et de la masse volumique ont donné des résultats légèrement supérieurs à ceux calcinés à 600 et 800 °C (Tableau IV.1). En effet, une porosité ouverte de 30,3% et une masse volumique de 3,81 g.cm⁻³ ont été obtenues pour cet échantillon.

<i>Échantillons</i>	<i>Essais interrompus</i>	
	<i>Porosité ouverte (%)</i>	<i>Masse volumique (g/cm³)</i>
<i>Conversion à 600 °C</i>	33,4	3,70
<i>Conversion à 700 °C</i>	30,3	3,81
<i>Conversion à 800 °C</i>	35,8	3,72

Tableau IV.1. Mesures de la porosité ouverte et de la masse volumique des échantillons ZrC/10wt%SiC obtenus après les essais interrompus

Ces résultats sont en bon accord avec les enregistrements des courbes de pression présentées précédemment. Ces dernières ont indiqué un dégazage moins prononcé pour l'essai à 600 °C qui peut être associé à une calcination incomplète du polymère, ainsi qu'un signal plus élevé pour le dégazage des essais à 700 et 800 °C qui peut traduire une calcination quasi-complète à ces températures. Cependant, l'échantillon traité avec une température de conversion de 800 °C a affiché une microstructure assez poreuse (Figure IV.4.d).

Il semble que le choix d'une température de conversion de 700 °C soit un bon compromis entre l'obtention d'une pièce avec moins de défauts microstructuraux tout en favorisant une conversion totale du polymère en céramique. Pour vérifier la cristallinité du mélange après les paliers de conversion, des analyses par DRX ont été réalisées (Figure IV.5). Les diffractogrammes obtenus ont révélé la présence des pics caractéristiques de la phase cubique de ZrC avec des traces de zircone. Ces dernières ont été provoquées par l'usure des billes de broyage en zircone utilisées lors de l'attrition. De plus, aucun des pics caractéristiques de la formation d'une phase de SiC n'a été identifié (trait en pointillés de la raie la plus intense de SiC sur la figure IV.5.b), ce qui montre que le pyrolysate obtenu est toujours amorphe même pour une température de conversion de 800 °C. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature qui ont montré un début de la cristallisation à partir de 1200 °C [78].

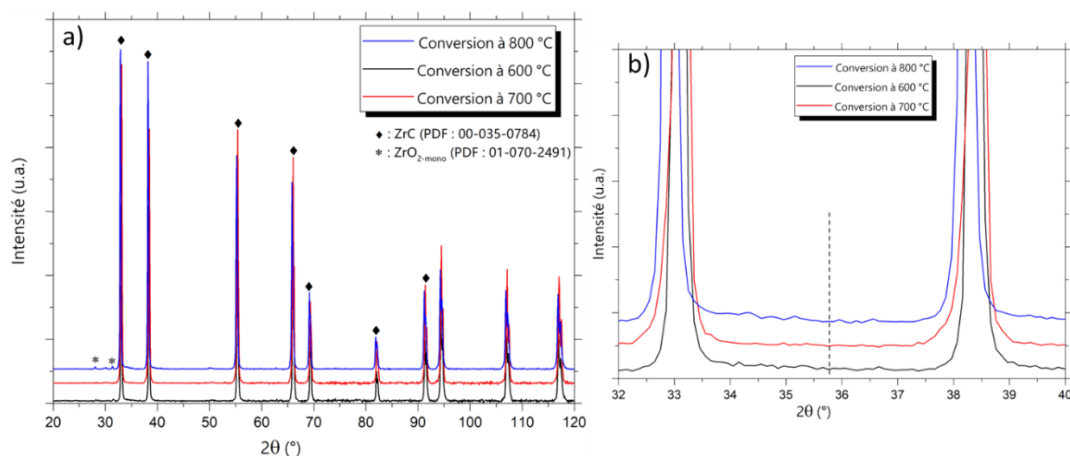


Figure IV.5. Diffractogrammes des échantillons ZrC/10wt%SiC obtenus après des essais interrompus a), grandissement sur le pic le plus intense du SiC (PDF : 00-029-1129) b)

Par la suite, les échantillons ont été frittés suivant le cycle complet (1950 °C- 75MPa – 5 min) en utilisant des paliers de conversion à 600, 700, et 800 °C, respectivement. Les compacts obtenus ont alors été comparés d'un point de vue microstructural, et les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.6 et le tableau IV.2.

Il convient de noter que les valeurs de densités relatives ont été calculées par rapport à des masses volumiques théoriques ($6,63 \text{ g.cm}^{-3}$ pour ZrC, et $3,21 \text{ g.cm}^{-3}$ pour SiC), tout en tenant compte des proportions massiques respectives des phases ZrC et SiC. De plus, ces proportions massiques, et en particulier la teneur massique en SiC obtenue après frittage, a été estimée en supposant un rendement céramique du polymère SMP-10 de 70% (c.f Annexe.1.B). Toute variation de ce dernier, entrainera automatiquement une variation de la teneur en SiC, et ainsi une modification des valeurs des densités relatives.

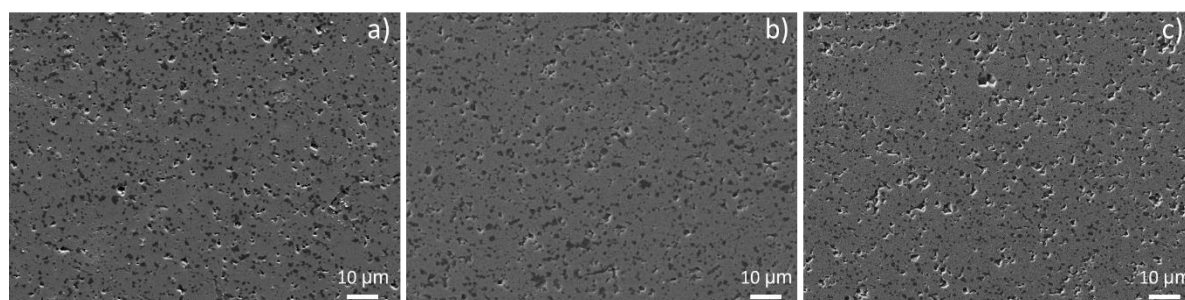


Figure IV.6. Microstructures MEB des échantillons ZrC/10wt%SiC frittés en utilisant une température de conversion de 600°C a), 700 °C b) et 800 °C c)

Échantillons	Essais interrompus		Essais complets		
	Porosité ouverte (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Porosité ouverte (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Densité relative (%)
Conversion à 600 °C	33,4	3,70	0,5	6,09	96,8
Conversion à 700 °C	30,3	3,81	0,8	6,21	98,7
Conversion à 800 °C	35,8	3,72	2,4	6,08	96,8

Tableau IV.2. Mesures de la porosité ouverte et de la masse volumique des échantillons ZrC/10wt%SiC obtenus après les essais interrompus et complets, respectivement

Pour les trois essais complets effectués, les microstructures obtenues montrent une distribution homogène des domaines de SiC au sein de la matrice ZrC. Néanmoins, la porosité résiduelle demeure présente au sein des trois microstructures (Figure IV.6).

L'utilisation d'une température de conversion de 600 °C n'est pas suffisante pour favoriser une conversion totale du polymère SMP-10. Il est possible que certaines espèces organiques restent dans la structure et partent dès la reprise de la chauffe générant de la porosité après frittage (Figure IV.6.a). Ceci est en accord avec la courbe de pression du gaz à 600 °C qui a montré un dégazage plus prononcé dès la reprise de la chauffe (étape 2). La masse volumique mesurée pour cet échantillon est de 6,09 g.cm⁻³ (*i.e.* 96,8% de densité relative).

Pour une température de conversion de 800 °C, une microstructure plus poreuse est observée (Figure IV.6.c). En effet, l'utilisation d'une température de conversion plus élevée entraîne un départ brutal des espèces organiques générant des défauts microstructuraux et de la porosité de grande dimension difficilement résorbable lors du frittage (cf. Figure IV.4.d). Notons également que les échantillons obtenus avec cette température de conversion se sont cassés lors du polissage, contrairement à ceux obtenus en utilisant une température de conversion de 600 et 700 °C. Cet échantillon présente une masse volumique de 6,08 g.cm⁻³ (*i.e.* 96,8% de densité relative) qui est similaire à celle de l'échantillon calciné à 600 °C, mais avec une porosité ouverte plus élevée (2,4%) (Tableau IV.2).

Enfin, la microstructure obtenue en utilisant une température de conversion de 700 °C présente moins de porosité comparée aux deux autres microstructures, et une masse volumique de 6,21 g.cm⁻³ (*i.e.* 98,7% de densité relative) qui est plus élevée que les deux premiers échantillons (Tableau IV.2). Il convient de noter que l'arrachement granulaire généré par le polissage, provoque parfois un désaccord entre la densité relative et/ou porosité ouverte mesurées par poussée d'Archimède et l'aspect poreux de certaines microstructures.

Ces résultats sont en bon accord avec les micrographies obtenues après les essais interrompus (cf. Figure IV.4) et les courbes de dégazage (cf. Figure IV.3), et confirment l'intérêt de l'utilisation d'un palier de conversion à 700 °C.

En effet, il semblerait que l'utilisation d'une température de conversion de 700 °C ait favorisé la conversion totale du polymère en céramique tout en évitant la formation de défauts microstructuraux générés par le départ brutal des fragments organiques. C'est donc cette dernière température de conversion qui a été retenue pour les essais suivants.

De même, les échantillons frittés suivant le cycle de frittage complet ont été caractérisés par DRX (Figure IV.7). Cette fois-ci nous pouvons constater la mise en évidence des pics caractéristiques d'une phase de SiC cristallisée (PDF : 00-029-1129). On retrouve également les pics caractéristiques de la phase cubique de ZrC (PDF : 00-035-0784), ainsi que des traces de zircone provoquées lors du broyage par attrition.

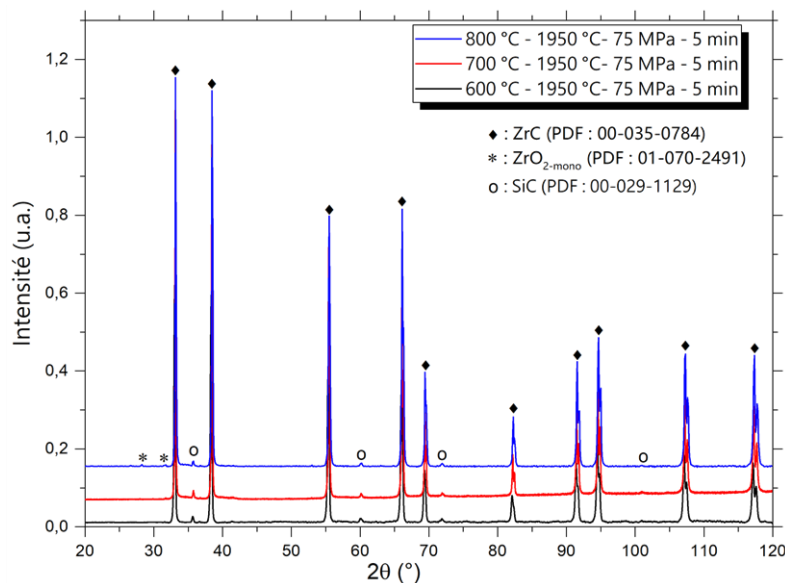


Figure IV.7. Diffractogrammes des échantillons ZrC/10wt%SiC obtenus après des essais de frittage complets en utilisant différents paliers de conversion

Après avoir optimisé la température de conversion, il était donc nécessaire d'optimiser la température de frittage pour éliminer la porosité résiduelle.

IV.1.3. Optimisation de la température de frittage

Dans le but d'optimiser la température de frittage, le cycle précédent a été repris en faisant varier la température maximale de palier. Chaque essai a été précédé d'un palier de 10 minutes à 700 °C pour favoriser la conversion du polymère en céramique avant d'entreprendre le frittage.

Sur la figure IV.8 est présentée l'évolution du déplacement non corrigé, la vitesse de retrait, ainsi que la température en fonction du temps, du cycle de référence (1950 °C -75 MPa - 5 min).

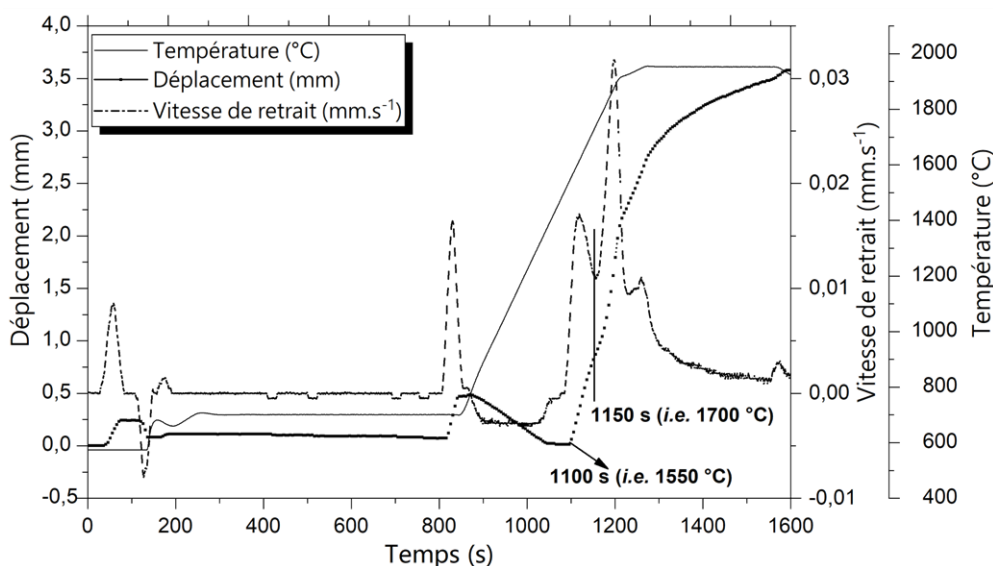


Figure IV.8. Evolution du déplacement, de la vitesse de retrait, et de la température en fonction du temps pour un mélange ZrC/10wt%SiC

Sur la courbe du déplacement, nous pouvons remarquer une augmentation du déplacement juste avant la reprise de la chauffe, associée à l'augmentation de la pression appliquée de 25 à 75 MPa. Il s'ensuit après une diminution du déplacement quasi linéaire en fonction de la température. Ce phénomène est caractéristique de la dilatation de l'ensemble espaceur-matrice-mélange.

Par la suite, une augmentation du déplacement débute aux alentours de 1100 secondes (*i.e.* 1550 °C), associée au début du frittage. Au cours de cette augmentation, une variation de pente de la courbe de déplacement est remarquée, ce qui signifie que le phénomène de densification est complexe. Ceci est confirmé par la courbe de la dérivée du déplacement qui a montré trois maxima. Les deux premiers maxima sont associés à une variation de la vitesse de retrait lors du frittage, et le troisième maxima moins intense aux alentours de 1260 s (*i.e.* 1950 °C) est dû à un changement de pente provoqué par l'arrêt de chauffe (température du palier atteinte).

Il faut aussi remarquer que le déplacement augmente de manière continue durant le palier de densification. Ce comportement pourrait signifier que notre matériau n'est pas encore dense, ce qui est surprenant dans cette gamme de températures. De manière à comprendre les différents phénomènes qui se produisent au cours du frittage, nous avons choisi d'utiliser la même méthode que précédemment, à savoir, réaliser des essais interrompus à différentes températures (choisies en fonction des résultats ci-dessus) et de les comparer au cycle de référence obtenu à 1950°C.

D'abord, un essai interrompu à la température du début de frittage (1550 °C, flèche sur le graphe) a été réalisé dans le but d'observer la microstructure dès le premier stade de densification. Ensuite, un deuxième essai interrompu à 1700 °C (*i.e.* 1150 s) a été effectué pour analyser la microstructure juste après la fin du premier phénomène (changement de pente de la courbe de déplacement) (Figure IV.8). Les micrographies de ces essais interrompus ainsi que les valeurs des porosités ouvertes et des masses volumiques sont présentées sur la figure IV.9 et le tableau IV.3. Le désaccord visuel entre les microstructures affichées et les valeurs de porosité ouverte et de densité relative est lié au problème d'arrachement granulaire survenu lors du polissage.

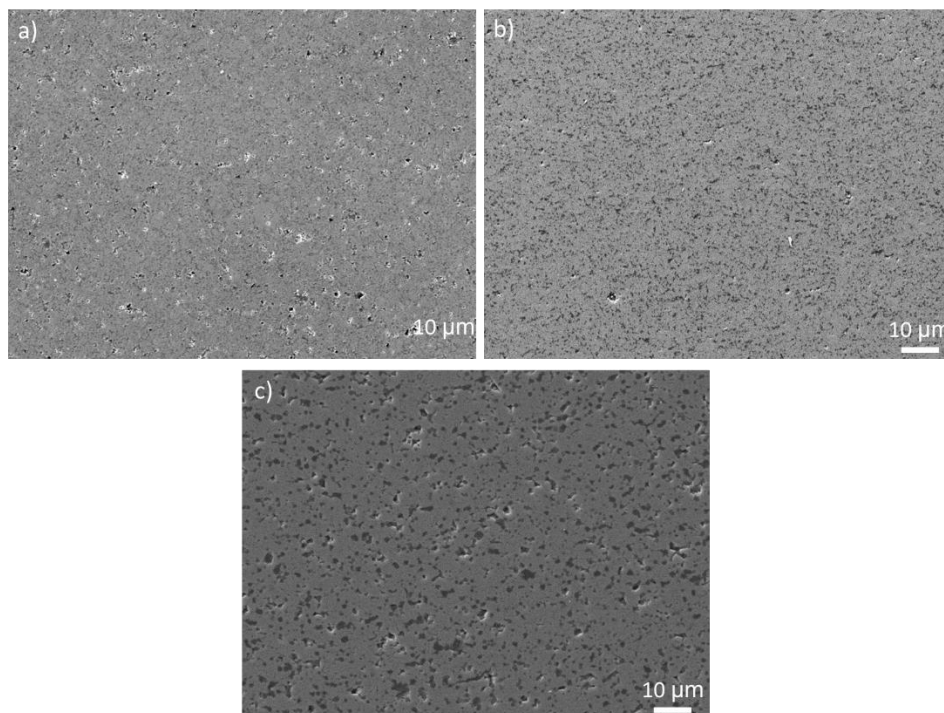


Figure IV.9. Microstructures des échantillons ZrC/10wt%SiC traités thermiquement suivant des essais interrompus à 1550 °C a), et à 1700 °C b), et suivant le cycle de référence à 1950 °C c)

Échantillons	Porosité ouverte (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Densité relative (%)
Essai interrompu à 1550 °C	23,6	4,62	73,5
Essai interrompu à 1700 °C	0,7	6,06	96,4
Essai de référence à 1950 °C	0,8	6,21	98,7

Tableau IV.3. Mesures de la porosité ouverte et de la masse volumique des échantillons ZrC/10wt%SiC après différents essais de frittage

La microstructure de l'essai interrompu à 1550 °C est toujours poreuse avec un taux de porosité ouverte et une masse volumique de 23,6% et de 4,62 g.cm⁻³, respectivement (Tableau IV.3). En comparant la microstructure de l'échantillon après le traitement de conversion à 700 °C, et la microstructure de l'échantillon après le traitement interrompu à 1550 °C, une diminution de la porosité ouverte et une augmentation de la masse volumique ont été remarquées. Ces variations peuvent être associées à un début de formation des ponts entre les grains et traduisent le premier stade de frittage.

La microstructure de l'échantillon après l'essai interrompu à 1700 °C est beaucoup plus dense que celle à 1550 °C (Figure IV.9.b). Ceci peut être lié à des phénomènes de densification et d'élimination de la porosité ouverte qui se sont produits. En effet, la porosité ouverte a diminué de 23,6 à 0,7% et la masse volumique a augmenté de 4,62 à 6,06 g.cm⁻³ entre 1550 et 1700 °C, respectivement (Tableau IV.3). De plus, l'image à grand grossissement de la microstructure du composite ZrC/10wt%SiC après l'essai interrompu à 1700 °C montre une répartition assez homogène des phases avec des domaines de SiC de quelques centaines de nanomètres (Figure IV.10).

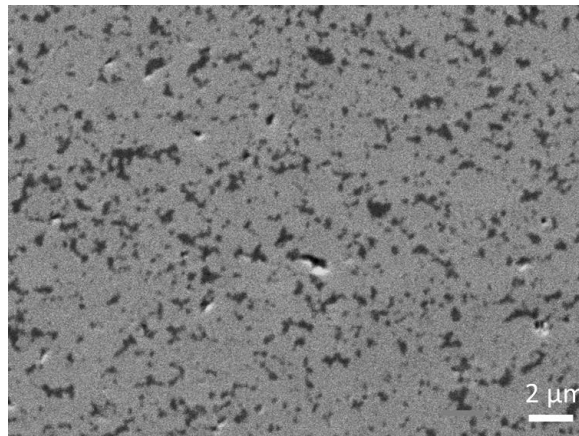


Figure IV.10. Microstructure de l'échantillon ZrC/10wt%SiC à grand grossissement après l'essai interrompu à 1700 °C

Enfin, en augmentant la température jusqu'à la fin du traitement thermique (1950 °C), la microstructure montre une porosité ouverte de 0,8% similaire à celle de la microstructure obtenue à 1700 °C (Tableau IV.3). Une augmentation de la masse volumique de 6,06 à 6,21 g.cm⁻³ est également observée après l'essai interrompu à 1700 °C et l'essai de référence à 1950 °C, respectivement. Néanmoins, cette augmentation de la masse volumique est accompagnée par un grossissement des domaines de SiC (Figure IV.9.c) en comparaison avec la figure IV.9.b.

Par ailleurs, une analyse par diffraction des rayons X de ces échantillons a été réalisée (Figure IV.11.a). Les diffractogrammes présentés sur cette figure mettent en évidence la présence des pics caractéristiques d'une phase cubique de ZrC (PDF : 00-035-0784) ainsi que des traces de zirconium que l'on retrouve même après un frittage à 1950 °C.

Des pics caractéristiques de la formation du carbure de silicium (PDF : 00-029-1129) sont également visibles sur la figure IV.11.a. Ces derniers qui étaient absents lors de l'essai interrompu à 800 °C commencent à apparaître à partir de 1550 °C sous la forme d'une raie large (Figure IV.11.b). En effet, à une température de 800 °C, le polymère pyrolysé est toujours amorphe, puis commence à cristalliser à des températures inférieures à 1550 °C. D'après les données du fournisseur, la formation d'un carbure de silicium nanocristallisé s'opère à des températures entre 1250 et 1700 °C.

De plus, l'analyse par DRX réalisée sur le polymère seul pyrolysé à 1400 °C a mis en évidence la présence de trois raies larges caractéristiques d'un carbure de silicium nanocristallisé (cf. Figure III.14). Donc il est possible que cette formation de SiC ait débuté à une température inférieure à 1550 °C.

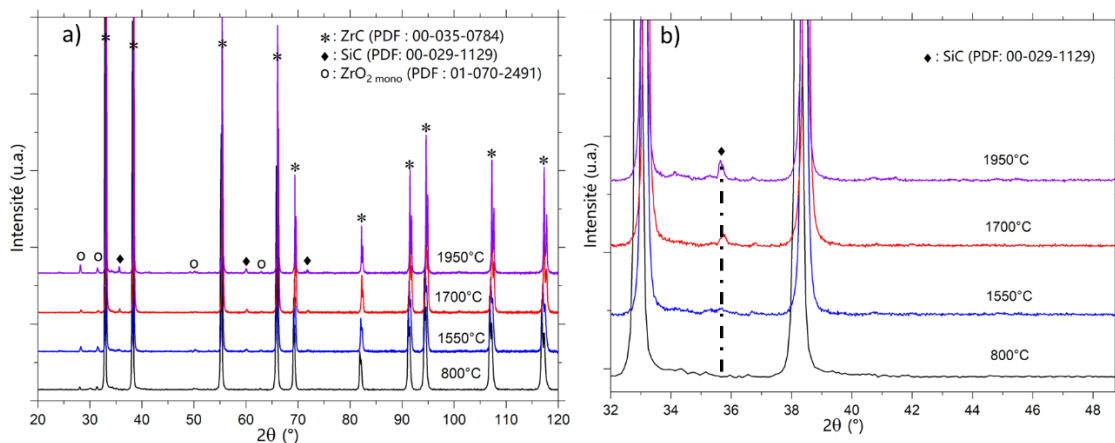


Figure IV.11. Diffractogrammes des échantillons ZrC/10wt%SiC après les essais interrompus a), avec un grandissement sur le pic le plus intense de SiC (PDF : 00-029-1129) b)

À l'issue de ces essais interrompus, il semblerait qu'une température de frittage de 1700 °C permette d'offrir un bon compromis entre l'obtention d'une microstructure dense avec une répartition fine et homogène des phases.

Bien que le cycle de référence (*i.e.* 1950 °C) ait offert une masse volumique plus élevée (*i.e.* densité relative de 98,7%), la microstructure obtenue affiche un grossissement exagéré des domaines de SiC, comparée à la microstructure de l'essai interrompu à 1700 °C. Ce cycle de référence a montré également un déplacement croissant survenant durant le palier à 1950 °C (c.f. Figure IV.8) qui peut être lié au fluage des pistons. En fait, dans ces conditions thermomécaniques (1950 °C -75 MPa -5 min), l'intégrité des pistons n'est plus conservée, ainsi, le fluage des pistons en graphite se produit (gonflement du col du piston) (Figure IV.12.b). Ceci a été confirmé par la courbe de densification obtenue sur une pièce frittée où l'on peut remarquer que le déplacement associé au fluage des pistons commence à une température de 1760 °C (*i.e.* 770 s sur le graphe) (Figure IV.12.a).

Donc le deuxième phénomène de retrait observé après 1700 °C sur la figure IV.8 (après le changement de pente de la courbe de densification) et qui continue durant le palier de 1950 °C, est attribué principalement au fluage des pistons.

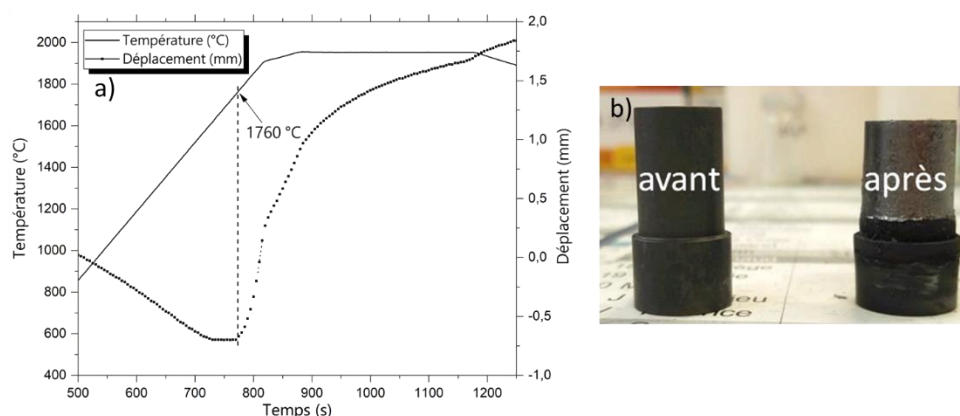


Figure IV.12. Courbe de densification d'une pièce frittée a), et allure des pistons avant et après frittage à 1950 °C b)

Dans la suite de ce travail, le cycle de frittage optimisé sur les mélanges ZrC/10wt%SiC sera préconisé pour la densification des mélanges ZrC/(0-10wt%) SiC. Cette étude va nous permettre d'évaluer l'effet de l'ajout de SiC sur la densification, et ainsi, d'optimiser la quantité de polymère nécessaire pour obtenir une microstructure la plus dense possible tout en gardant une répartition fine et homogène des phases.

IV.1.4. Optimisation de la quantité du polymère

Afin d'atteindre des taux de densification plus élevés (> 96%), l'ajout du carbure de silicium semble être une bonne alternative. Bien qu'il fritte à des températures supérieures à celles du carbure de zirconium, l'utilisation du carbure du silicium comme ajout de frittage semble être efficace pour améliorer la densification du carbure de zirconium (cf. chapitre I).

Nous avons décrit dans la partie **Préparation des systèmes hybrides** (cf. chapitre III) que la quantité de polymère introduite a conditionné la texture du mélange après évaporation du solvant, et ainsi sa mise en forme par frittage SPS. En effet, les mélanges dont le pourcentage massique équivalent en SiC est inférieur ou égal à 10%, présentaient une texture pulvérulente qui était adaptée pour être mise en forme par frittage SPS. En revanche, les mélanges dont le pourcentage massique équivalent de SiC est supérieur à 10% (*i.e.* ≈ 14 wt% de SMP-10), présentaient une texture visqueuse dite en « chewing-gum » qui était inadaptée pour être frittée par SPS. En effet, un écoulement de la matière hors de la matrice a été observé dès l'application de la contrainte.

Au cours de ces travaux, trois mélanges ont été préparés pour évaluer l'effet de la quantité du polymère sur la densification. Pour ce faire, un mélange de ZrC seul a été préparé puis comparé à deux mélanges contenant respectivement une teneur massique équivalente en SiC de 5 et 10wt%. Les quantités de poudre et de polymère introduites dans chaque mélange sont présentées dans le chapitre III (cf. Tableau III.4). Par la suite, chaque mélange a été fritté suivant le cycle de frittage précédemment optimisé, et les compacts obtenus ont été analysés d'un point de vue microstructural, afin d'évaluer la présence de porosité et la répartition des phases.

Ainsi le Tableau IV.4 présente les densités relatives en tenant compte d'une loi de mélange idéal entre ZrC et SiC. Sur ce dernier, figure les valeurs de la porosité ouverte associée à chaque échantillon.

<i>Échantillons</i>	<i>Porosité ouverte (%)</i>	<i>Masse volumique (g/cm³)</i>	<i>Densité relative (%)</i>
<i>ZrC seul</i>	4	6,26	94,4
<i>ZrC /5wt%SiC</i>	0,3	6,10	94,4
<i>ZrC /10wt%SiC</i>	0	6,16	98
<i>ZrC /10wt%SiC (120 MPa)</i>	0,4	5,99	95,3

Tableau IV.4. Porosités ouvertes et densités relatives des massifs frittés

Le frittage d'un carbure de zirconium seul (ZrC seul) selon le cycle de frittage optimisé a permis d'obtenir un compact avec une porosité ouverte de 4% et une masse volumique de 6,26 g.cm⁻³ (*i.e.* une densité relative de 94,4%).

L'ajout d'une teneur massique équivalente de SiC de 5wt% (*i.e.* ≈ 7 wt% de SMP-10) au carbure de zirconium a permis de diminuer la porosité ouverte de 4 à 0,3% (Tableau IV.4). Cependant, la densité relative du mélange ZrC/5wt%SiC demeure inchangée (94,4%).

Enfin, l'ajout d'une teneur massique équivalente de SiC de 10wt% (*i.e.* ≈ 14 wt% de SMP-10) au carbure de zirconium a favorisé la densification. En effet, un compact avec une porosité ouverte non détectable et une densité relative de 98% a été obtenu. De ce fait, il semble que l'augmentation de la teneur massique équivalente en SiC permette d'améliorer la densification. La densité relative a augmenté de 94,4 à 98% pour un monolithe de ZrC et un composite ZrC/10wt%SiC, respectivement. Une augmentation de la teneur massique équivalente de SiC au-delà de 10wt% n'était pas possible en raison de la texture visqueuse des mélanges qui contraint la mise en forme par frittage SPS (cf. chapitre III).

Par ailleurs, une comparaison entre les différents frittés d'un point de vue microstructural a été réalisée pour confirmer les valeurs mesurées par la poussée d'Archimède. Dans des conditions de frittage similaires, les microstructures des échantillons obtenus à partir de différentes compositions sont présentées sur la figure IV.13.

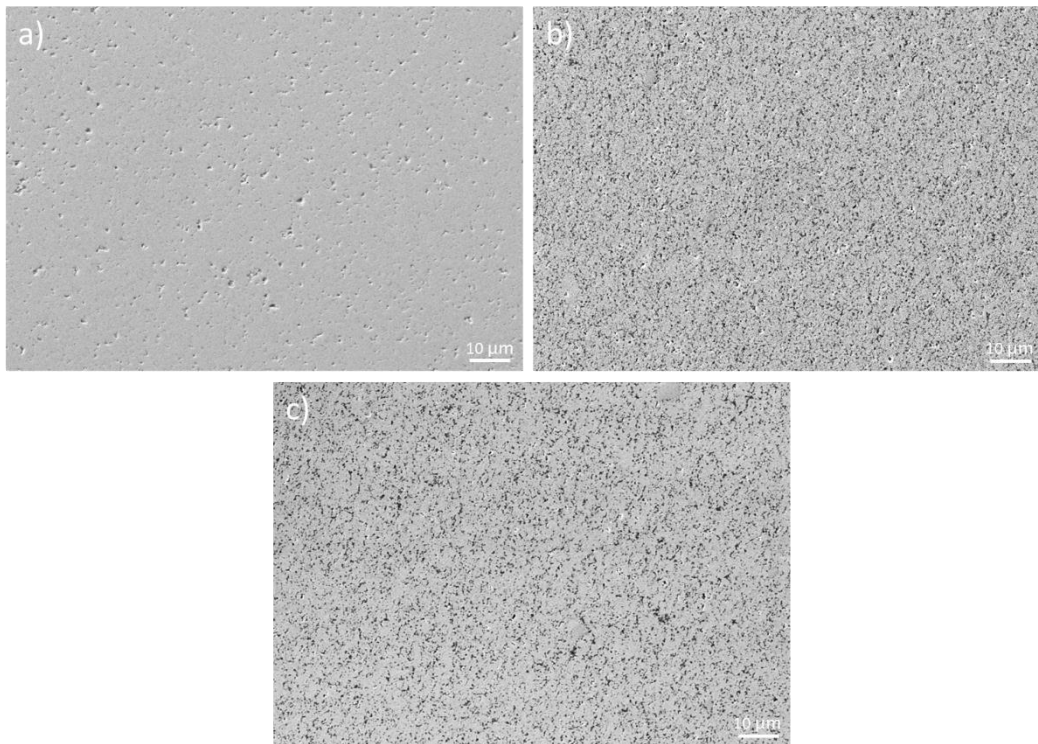


Figure IV.13. Microstructures des massifs ZrC seul a), ZrC/5wt%SiC b), et ZrC/10wt%SiC c)

On peut constater sur la figure IV.13 que les composites avec 5 et 10wt% SiC affichent une répartition fine et homogène de SiC. La microstructure du composite ZrC/10wt%SiC apparaît plus dense que le monolithe de ZrC et le composite ZrC/5wt%SiC (Figure IV.13.c).

Selon les données de la littérature [28, 120, 169], plusieurs raisons possibles peuvent être à l'origine de l'amélioration de la densification. Premièrement, la présence de SiC réparti de manière homogène aux joints des grains de ZrC permet de ralentir leurs vitesses de déplacement inhibant ainsi tout effet de grossissement granulaire [120, 169]. Deuxièmement, des voies d'élaboration telles que l'utilisation de polymère précéramique ou le frittage réactif permettent de générer des particules fines de SiC avec des énergies de surface plus élevées, améliorant ainsi les cinétiques de densification. Enfin, l'emploi des précurseurs précéramiques comme source de SiC peuvent également avoir un impact positif sur la densification notamment par l'amélioration du réarrangement granulaire lors de la première étape de frittage [28].

Bien que le composite ZrC/10wt%SiC ait présenté un taux de porosité ouverte nul et une densité relative de 98%, la microstructure de ce dernier montre la présence de quelques porosités. Comme indiqué antérieurement, ce désaccord entre les valeurs de porosité ouverte et de la densité relative mesurées par poussée d'Archimède (Tableau IV.4) et les microstructures affichées (Figure IV.13) est dû au problème d'arrachement granulaire.

De manière à détecter finement la présence de porosité dans le fritté ZrC/10wt%SiC (densité relative de 98%) tout en s'affranchissant des problèmes liés aux arrachements granulaires, des essais de microscopie électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé « FIB/SEM » (ZEISS Crossbeam 550, Allemagne) ont été réalisés. Cette technique permet de combiner la microscopie électronique à balayage pour offrir une résolution d'images de grande qualité, à un faisceau d'ions focalisé (généralement des ions Galium) pour la modification de la surface d'échantillon.

Dans notre cas d'étude, cette technique a été employée pour préparer une section polie de l'échantillon ZrC/10wt%SiC. Pour ce faire, la zone de travail à analyser (15 μm x 15 μm) est tout d'abord recouverte par un dépôt de carbone (1 μm) afin de limiter les dégâts indésirables causés par le bombardement ionique. Par la suite, un dépôt de platine (1 μm) est effectué pour favoriser la conduction et minimiser les effets de charges. Enfin, un bombardement ionique de faible énergie va permettre d'éroder par abrasion ionique la zone de travail à analyser offrant ainsi un état de surface apte aux acquisitions d'images (Figure IV.14).

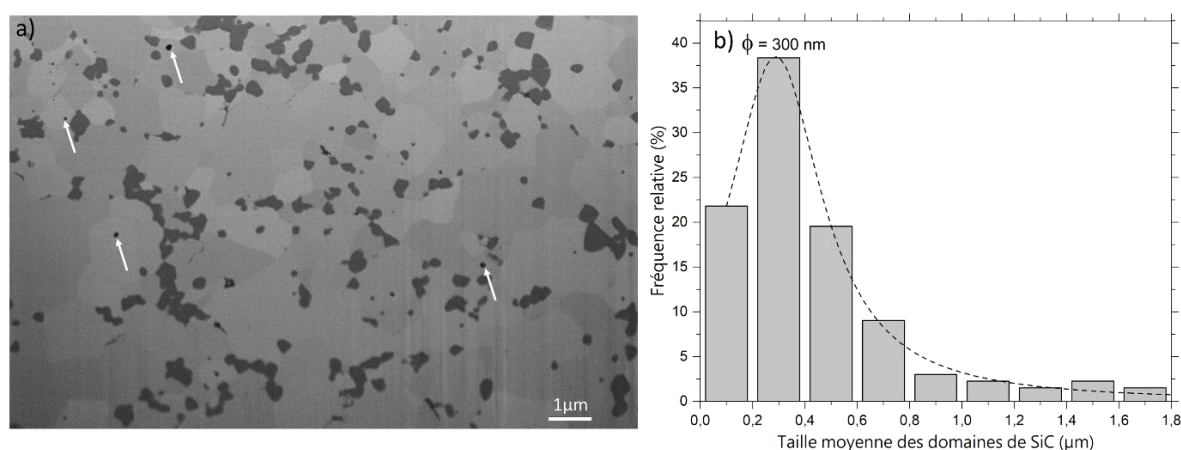


Figure IV.14. Microstructure FIB/SEM du fritté ZrC/10wt%SiC a), taille des domaines de SiC (estimée par Image J) b)

La figure IV.14 confirme l'obtention d'une microstructure dense avec un taux de porosité négligeable (< 1%) qui est en bon accord avec la densité relative calculée pour l'échantillon ZrC/10wt%SiC (98%). Elle met en évidence également la présence des domaines de SiC (gris foncé) distribués de façon homogène au sein de la matrice ZrC (Figure IV.14.a). Cette homogénéité peut être attribuée à celle du mélange hybride où le polymère enrobait de manière continue les particules de ZrC. Sur cette figure, une taille moyenne des domaines de SiC de 300 nm a été estimée (Figure IV.14.b). Cette taille moyenne ne reflète pas la taille des particules élémentaires de SiC mais plutôt des agglomérats.

Le contraste de couleurs des grains de ZrC n'est pas lié à un contraste chimique causé par la présence de différentes phases, mais il est plutôt associé aux différentes orientations cristallines des grains de ZrC. En effet, dans le cas des échantillons polycristallins, un effet dit de canalisation ionique (ion channelling) se produit lorsqu'un axe cristallographique d'un grain est aligné sur le faisceau ionique incident. Ainsi, le nombre d'électrons secondaires émis par l'échantillon sera affecté par ses orientations cristallines et par conséquent les grains apparaîtront avec un contraste différent [170, 171].

Enfin, la microstructure met en exergue la présence de quelques pores résiduels (flèches sur la figure) avec des diamètres inférieurs à 100 nm. En raison de la densité relative élevée du fritté, cette porosité est principalement fermée et de forme circulaire. Cette forme circulaire est généralement liée à la présence des gaz à l'intérieur des pores. Ces gaz insolubles dans le solide peuvent provoquer une contre-pression qui agira comme une force opposée au frittage [172]. Nous pouvons constater également que ces pores sont localisés principalement à l'intérieur des grains (intragranulaire). De manière théorique, la présence de la porosité intragranulaire apparaît généralement lors du dernier stage de frittage lorsqu'il y a une coalescence des grains, et peut être liée à la faible mobilité des pores par rapport au déplacement des joints de grains au cours du frittage. En effet, la vitesse de déplacement des joints de grains étant plus élevée, les pores se séparent des joints de grains et se retrouvent en position intragranulaire. Cette porosité est difficile à éliminer en raison de la distance de diffusion qui augmente entre le pore et le joint de grain [172].

Pour essayer d'éliminer cette porosité résiduelle, une modification des paramètres de frittage tels que la pression appliquée, la température de frittage ou le temps de palier peuvent être des alternatives. Pour la température, nous avons démontré précédemment qu'une augmentation au-delà de 1700 °C entraînerait un grossissement des domaines de SiC et un fluage des pistons.

En ce qui concerne la pression appliquée, une augmentation de cette dernière à 120 MPa au lieu des 75 MPa utilisée a eu un effet néfaste sur la densification. En effet, la densité relative du fritté est passée de 98 à 95,3% pour une pression de 75 et 120 MPa, respectivement (Tableau IV.4). Il semble que la haute pression appliquée favorise le piégeage des espèces gazeuses à l'intérieur de la porosité fermée limitant ainsi le frittage. Cette décroissance de la densité relative avec l'augmentation de la pression appliquée a été remarquée également lors des travaux antérieurs réalisés au laboratoire par Lucas *et al.* [28]. En effet, lors du frittage par SPS d'un composite ZrC/10wt%SiC, les auteurs ont constaté une diminution de la densité relative de 99 à 97% pour une pression appliquée de 50 et 100 MPa, respectivement.

Par ailleurs, les microstructures des deux frittés sont en bon accord avec les résultats des densités relatives qui montrent une microstructure plus poreuse pour le composite ZrC/10wt%SiC fritté avec une pression de 120 MPa (Figure IV.15.b).

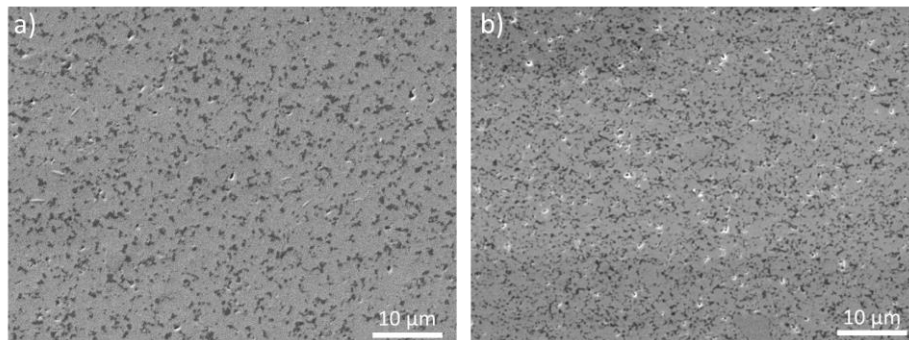


Figure IV.15. Microstructures des composites ZrC/10wt%SiC frittés avec une pression de 75 MPa a), et 120 MPa b)

Pour conclure, cette partie a mis en évidence l'influence de la teneur en SiC sur la densification des composites ZrC/SiC. En effet, l'ajout d'une teneur massique équivalente de SiC à hauteur de 10% (*i.e.* ≈ 14 wt% de SMP-10) a mené à une microstructure dense (densité relative de 98%) et homogène pour les conditions de frittage imposées. Ces conditions thermomécaniques représentent un très bon compromis entre l'obtention d'une microstructure dense et la distribution fine et homogène de la phase SiC au sein de la matrice ZrC.

Après avoir étudié l'influence de la teneur en SiC sur la densification, une étude sur les propriétés mécaniques de ces composites a été menée. Cette étude s'est focalisée sur la détermination des constantes élastiques et de la dureté Vickers des monolithes de ZrC et des composites avec une teneur massique équivalente de SiC de 5 et 10% (Tableau IV.5).

<i>Échantillons</i>	<i>Densité relative (%)</i>	<i>Module d'Young (GPa)</i>	<i>Module de cisaillement (GPa)</i>	<i>Dureté Vickers (GPa)</i>
<i>ZrC seul (1700 °C)</i>	94,4	371 ± 2	153 ± 1	21 ± 1
<i>ZrC /5wt%SiC</i>	94,4	397 ± 2	166 ± 1	21 ± 1
<i>ZrC /10wt%SiC</i>	98	417 ± 4	174 ± 2	24 ± 1
<i>ZrC seul (1950 °C)</i>	98,3	365 ± 3	149 ± 2	19 ± 1

Tableau IV.5. Constantes élastiques et dureté Vickers des composites élaborés

Les mesures des constantes élastiques par méthode ultrasonore et de la dureté Vickers ont révélé des différences en fonction de l'échantillon analysé. Tout d'abord, une dureté Vickers de 21 ± 1 GPa et un module d'Young et de cisaillement de 371 ± 2 et de 153 ± 1 GPa, respectivement, ont été déterminés pour le monolithe de ZrC fritté suivant le cycle optimisé (1700 °C -75 MPa – 5 min). Les constantes élastiques déterminées pour le monolithe de ZrC sont assez proches des valeurs recensées dans la littérature (350 - 400 GPa) [7, 27, 32].

Pour la dureté Vickers, elle est supérieure aux valeurs déterminées par Sagdic *et al.*[120] ($17,7 \pm 0,2$ GPa), par Zhao *et al.*[127] ($10,8 \pm 1,1$), et par Sciti *et al.*[31] ($17,9 \pm 0,6$) pour des massifs de ZrC densifiés à plus de 95% de leurs densités théoriques.

Bien que l'ajout d'une teneur massique équivalente de SiC de 5wt%, n'ait pas affecté la densité relative et la dureté Vickers du monolithe de ZrC, le module d'Young et de cisaillement ont été légèrement augmentés de 6,5 et de 7,8%, respectivement (Tableau IV.5).

Enfin, l'ajout d'une teneur massique équivalente de SiC de 10wt% (i.e. ≈ 14 wt% de SMP-10) a permis non seulement d'améliorer la densification du monolithe de ZrC, mais également ses propriétés mécaniques (Tableau IV.5). En effet, le composite ZrC/10wt%SiC a affiché un module d'Young de 417 ± 4 GPa et un module de cisaillement de 174 ± 4 GPa qui sont supérieurs à ceux du monolithe de ZrC. Cette amélioration des propriétés mécaniques avec la teneur croissante en SiC peut être associée aux constantes élastiques intrinsèques du carbure de silicium qui sont légèrement plus élevées que celles du carbure de zirconium. De plus, ces constantes élastiques sont assez proches de celles déterminées par Lucas *et al.*[28] pour un composite avec une teneur massique en SiC de 10%, et des valeurs indiquées par Antou *et al.*[29] pour un composite avec une teneur massique en SiC de 30%. En ce qui concerne la dureté Vickers du composite ZrC/10wt%SiC, la valeur de 24 ± 1 GPa déterminée est légèrement supérieure aux valeurs trouvées par Sagdic *et al.*[120] ($20 \pm 0,3$ GPa) et Zhao *et al.*[127] ($11,8 \pm 0,8$ GPa) pour des composites avec une teneur en SiC de 20 vol% (i.e. ≈ 10 wt%) et densifiés à plus de 96% de leurs densités théoriques.

Il est à noter également qu'une densification quasi-complète du carbure de zirconium (densité relative de 98,3%) n'a pas permis d'améliorer les propriétés mécaniques de ce dernier (Tableau IV.5). En revanche, nous avons constaté une légère décroissance des constantes élastiques et de la dureté Vickers en comparaison avec les propriétés mécaniques du monolithe fritté jusqu'à 94% de sa densité théorique. Cette décroissance peut être liée à un grossissement granulaire survenu lors du frittage à 1950 °C et qui est susceptible d'affecter les propriétés mécaniques de ZrC selon l'équation de Hall-Petch (la dureté est inversement proportionnelle à la taille des particules) [173, 174]. En effet, une révélation thermique des joints de grains (1800 °C, 10 min, Ar) a permis de mettre en exergue un grossissement granulaire pour le monolithe fritté à 1950 °C (Figure IV.16). La taille moyenne des grains (estimée par MEB) a augmenté de 600 nm à 3,17 μ m après frittage à 1950 °C (Figure IV.16.b).

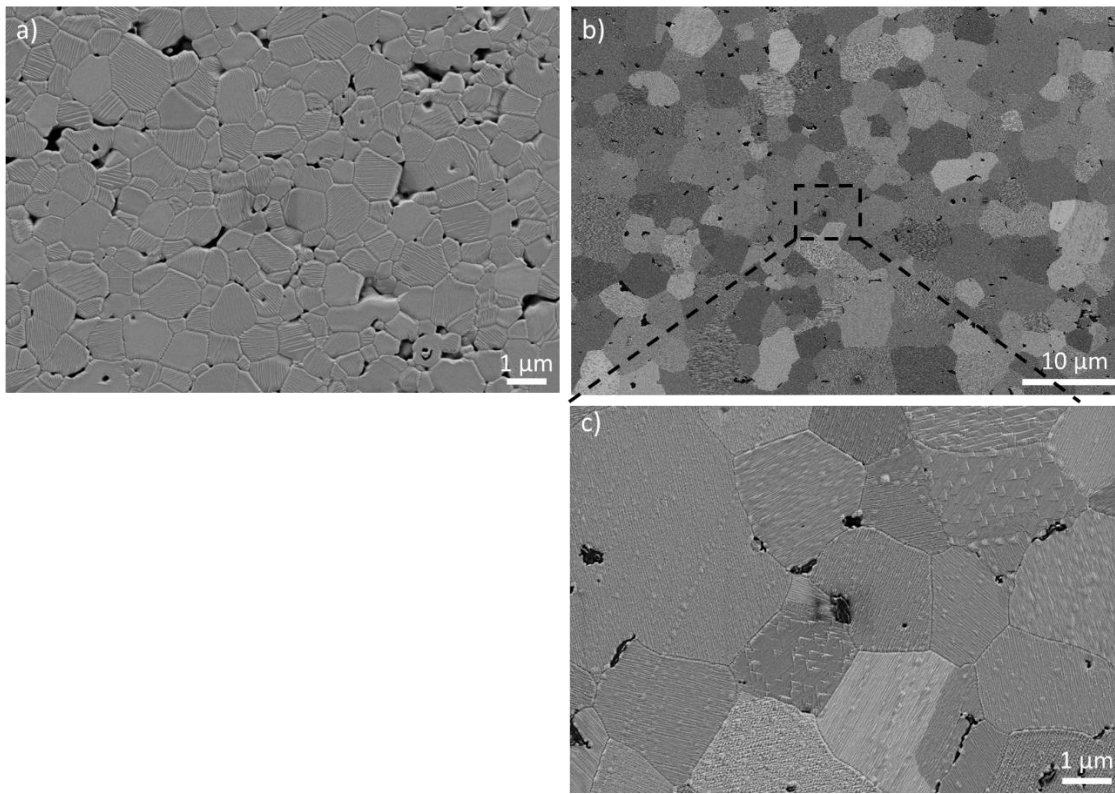


Figure IV.16. Microstructures des monolithes de ZrC après révélation thermique de l'échantillon fritté à 1700 °C a), et de l'échantillon fritté à 1950 °C à faible grossissement b), et à grand grossissement c)

IV.1.5. Conclusion intermédiaire

La présence du polymère dans les mélanges étudiés a nécessité la mise en place d'un cycle thermomécanique de conversion/frittage spécifique. Ce dernier devrait favoriser la conversion totale du polymère en céramique, ainsi que l'obtention d'un matériau composite à microstructure dense et homogène.

A l'issue des études d'optimisation, le cycle de frittage des échantillons s'est composé d'un premier palier de conversion à 700 °C pendant 10 minutes pour favoriser la conversion du polymère en céramique, suivi d'un second palier de densification à 1700 °C pendant 5 minutes pour obtenir une microstructure dense et homogène. Notons également qu'une pression de contact de 25 MPa a été utilisée au début du cycle, puis augmentée à la fin du premier palier pour atteindre 75 MPa avant la reprise de la chauffe. Cette dernière a été maintenue fixe pendant la totalité du cycle de frittage.

Ainsi, la courbe de densification obtenue suivant le cycle optimisé présente de manière générale cinq étapes distinctes (Figure IV.17). Ici, l'origine du déplacement et du temps de densification est prise après le premier palier de conversion (dès la reprise de la chauffe).

Ce déplacement (non corrigé) enregistré est considéré comme la résultante de la contribution des pistons et du retrait de l'échantillon.

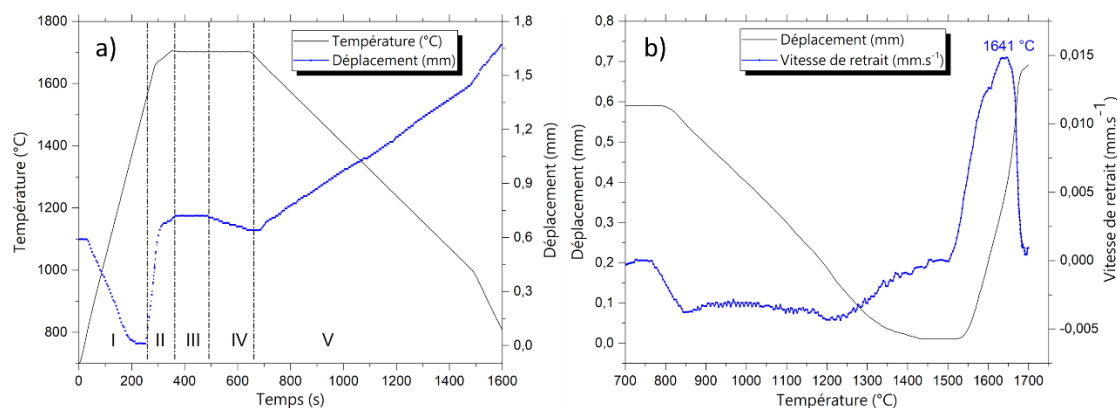


Figure IV.17. Cycle de frittage optimisé et courbe de densification associée pour le composite ZrC/10wt%SiC

La première étape (I) correspond à une diminution du déplacement lors de la montée en température, puis il se stabilise à partir de 210 secondes (*i.e* 1403 °C). Ce phénomène est généralement observé lors du frittage par SPS et correspond à la dilatation thermique de l'ensemble espaceur-matrice-mélange.

La deuxième étape (II) qui caractérise le phénomène de frittage, est marquée par l'augmentation du déplacement jusqu'à atteindre la température de consigne (1700 °C). Une rampe de température plus faible (50 °C.min⁻¹ contre 200 °C.min⁻¹) est imposée avant d'atteindre le palier de densification pour éviter le dépassement de la température de consigne. Au cours de la deuxième étape, la vitesse du retrait peut être calculée à partir de la dérivée du déplacement par rapport au temps et tracée en fonction de la température. Sur la Figure IV.17.b, on peut observer un maximum à 1641 °C.

Le palier de densification de 5 minutes regroupe deux phénomènes. Le premier phénomène est marqué par un déplacement constant (étape III) qui montre que le maximum de densification a été atteint après 140 secondes (*i.e* 2,3 minutes) pour les conditions de frittage imposées. Au-delà de 140 secondes, une diminution du déplacement est observée (étape IV). En effet, étant donné que le maximum de densification est atteint, la diminution du déplacement au cours de l'étape IV peut s'expliquer par la dilatation à la fois du fritté et de l'ensemble espaceur-matrice. Enfin, la dernière étape (V) est marquée par une augmentation du déplacement liée à la contraction de l'ensemble espaceur-matrice-fritté lors du refroidissement.

Une fois que le cycle thermomécanique de frittage a été optimisé, une étude sur l'optimisation de la quantité du polymère a été réalisée. Pour ce faire, nous avons testé deux compositions avec des teneurs massiques équivalentes de SiC de 5, et 10wt% qui ont été comparées d'un point de vue du comportement en densification à un monolithe de ZrC.

Les compositions dont le pourcentage massique équivalent en SiC est supérieur à 10wt% n'ont pas été testées en raison de leur difficulté de mise en forme par frittage SPS (cf. chapitre III). Ainsi, il en est conclu de cette étude d'optimisation que l'ajout d'une teneur massique équivalente en SiC de 10wt% (*i.e.* ≈ 14 wt% de SMP-10) a conduit à une amélioration de la densification. En effet, la densité relative a augmenté de 94,4 à 98% pour un monolithe de ZrC et un composite ZrC/10wt%SiC, respectivement. Ce dernier, a présenté également une répartition fine et homogène des domaines de SiC (taille moyenne de 300 nm) au sein de la matrice ZrC.

Une étude sur les propriétés mécaniques de ces composites a révélé également une amélioration des constantes élastiques et de la dureté Vickers avec l'augmentation de la teneur en SiC. En effet, le composite ZrC/10wt%SiC a présenté un module d'Young et de cisaillement de (417 ± 4) et de (174 ± 4) GPa, respectivement, ainsi qu'une dureté Vickers de (24 ± 1) GPa. Ces valeurs sont supérieures à celles du monolithe de ZrC et cette amélioration peut être liée aux constantes élastiques intrinsèques du carbure du silicium qui sont légèrement plus élevées que celles du carbure de zirconium. Il est à noter également qu'un frittage à 1950 °C du carbure de zirconium (densité relative de 98,3%) n'a pas permis d'améliorer les propriétés mécaniques de ce dernier. En revanche, une décroissance des constantes élastiques et de la dureté Vickers a été notée en comparaison avec le monolithe de ZrC fritté à 1700 °C (densité relative de 94,4%) et a été attribuée à un grossissement exagéré des grains selon l'équation de Hall-Petch.

Pour conclure, cette étude de densification faite sur les mélanges hybrides ZrC/SMP-10, nous a permis de déterminer les paramètres thermomécaniques du frittage et la teneur optimale en SiC conduisant à une microstructure dense (densité relative de 98%) avec répartition fine et homogène des phases et des propriétés mécaniques optimales. Enfin, il convient de noter que la température de frittage utilisée est plus faible (*i.e.* 1700 °C) que celles généralement utilisées pour le frittage par SPS des composites ZrC/SiC [28, 120, 130, 175, 176].

Par la suite, une étude comparative avec d'autres mélanges frittés suivant le même cycle optimisé, et contenant une teneur massique équivalente en SiC de 10wt%, sera réalisée.

IV.2. Influence de la préparation des composites ZrC/SiC

Dans cette partie, trois mélanges ont été préparés de manière différente puis frittés suivant le même cycle de frittage optimisé. Le premier échantillon est le mélange hybride entre la poudre de ZrC et le polymère SMP-10, et dont le comportement en densification a été évalué dans la partie précédente. Le deuxième échantillon est un mélange hybride entre la poudre de ZrC fonctionnalisée et le polymère SMP-10, et enfin un troisième échantillon préparé à partir d'un mélange entre la poudre de ZrC, et une poudre commerciale de SiC avec une taille moyenne de particules de 226 nm (cf. Figure II.7). Cette dernière a été caractérisée avant de procéder à la réalisation du mélange, et les résultats de ces caractérisations sont présentés dans le chapitre II (cf. II.2.3).

Pour chaque mélange, les quantités de ZrC et de SiC (ou du polymère) ont été calculées de manière à avoir une teneur massique équivalente en SiC après frittage de 10wt%. Il convient de noter également que les mélanges ont été préparés suivant un protocole qui consiste à la mise sous agitation des mélanges pendant 24 heures dans le toluène pour améliorer leur homogénéité (cf. II.3.3.1). Dans la suite de ces travaux, le premier mélange hybride entre la poudre ZrC et le polymère SMP-10 sera nommé « ZrC-10P », le deuxième mélange hybride avec la poudre fonctionnalisée sera nommé « ZrCF-10P » et enfin le troisième mélange avec la poudre commerciale de SiC sera nommé « ZrC-10SiC ». Ces mélanges vont par la suite être comparés du point de vue du comportement en densification et en termes de microstructures afin d'évaluer l'influence de la méthode de préparation sur ces derniers.

IV.2.1. Comportement en densification des différents mélanges

Une étude comparative entre les mélanges contenant le polymère (ZrC-10P et ZrCF-10P) et le mélange avec la poudre commerciale (ZrC-10SiC) a été réalisée. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'impact de l'utilisation du polymère comme source de SiC sur la densification. En effet, nous avons montré précédemment par MET la présence du polymère qui entoure de manière homogène les particules de ZrC (cf. Figure III.17). Cette homogénéité du mélange peut conditionner le comportement au frittage du composite notamment dans le premier stade de frittage. Il se peut que l'utilisation d'un polymère précéramique qui enrobe les particules de ZrC permette de combler les espaces entre les grains, et ainsi, diminuer les interfaces solide/gaz entre les particules tout en favorisant le contact et le réarrangement granulaire lors de l'application de la contrainte. Afin de vérifier cette hypothèse, un essai interrompu à la fin du palier de conversion à 700 °C a été effectué pour analyser la différence de microstructures entre un mélange avec la poudre de SiC (ZrC-10SiC), et les mélanges contenant le polymère ZrC-10P et ZrCF-10P, respectivement (Figure IV.18).

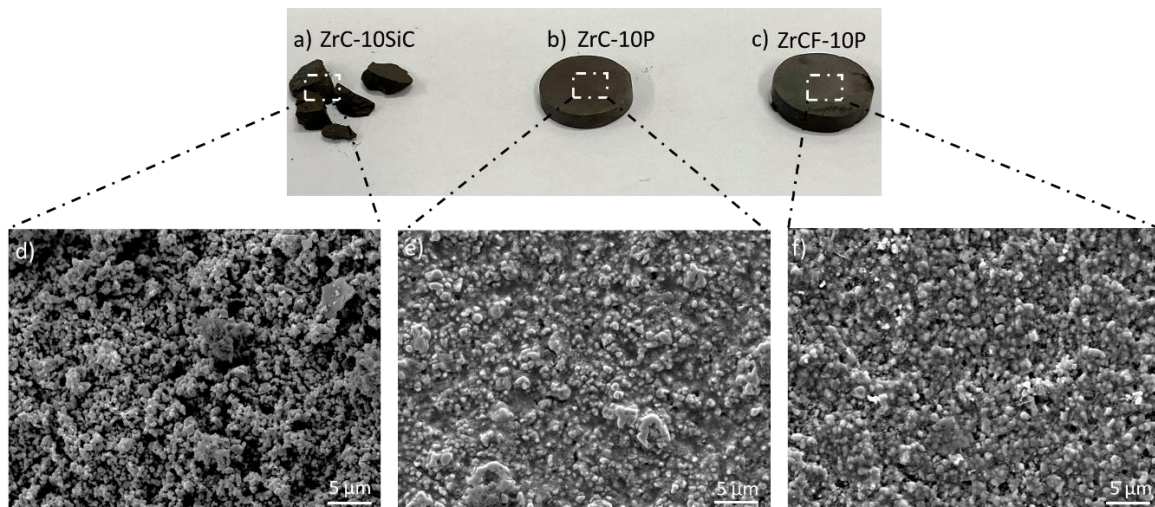


Figure IV.18. Allures et microstructures du composite ZrC-10SiC a) et d), du composite ZrC-10P b) et e), et du composite ZrCF-10P c) et f) après un essai interrompu à 700 °C

La figure IV.18 met en exergue l'effet du polymère sur la cohésion de la pièce. Après un essai interrompu à la fin du palier de conversion, une pièce cohésive a été obtenue pour les composites ZrC-10P et ZrCF-10P (Figure IV.18.b et Figure IV.18.c) contrairement au composite ZrC-10SiC qui s'est délité dès l'extraction de la pièce (Figure IV.18.a).

Comme nous l'avons présenté antérieurement dans la partie IV.1.2, l'analyse par microscopie électronique à balayage du composite ZrC-10P a affiché la présence du pyrolysat (amorphe à cette température) réparti de manière uniforme au sein de la matrice tout en comblant les espaces entre les particules et les maintenant en contact (Figure IV.18.e). Nous pouvons constater également sur cette microstructure l'absence de fissures qui auraient pu être générées par le départ des espèces organiques lors de la conversion du polymère. La microstructure du composite ZrCF-10P après l'essai interrompu est similaire à celle du composite ZrC-10P et montre la présence du pyrolysat réparti uniformément au sein de la matrice ZrC et qui comble les espaces entre les particules (Figure IV.18.f).

En ce qui concerne la microstructure du composite ZrC-10SiC, elle révèle l'existence de pores de grandes dimensions (quelques micromètres) entre les agglomérats de particules rendant la pièce plus fragile. Ces résultats démontrent l'effet de l'utilisation du polymère pour combler la porosité entre les particules et favoriser le réarrangement granulaire (*i.e.* joue le rôle de lubrifiant). De plus, il est possible que l'utilisation du polymère ait augmenté la compacité à cru de la pièce tout en diminuant la porosité entre les grains, et ainsi, amélioré les cinétiques de densification (*i.e.* frittage à plus basse température).

Après avoir analysé la différence de microstructures entre les trois échantillons après les essais interrompus à 700 °C, des essais de frittage complets ont été réalisés pour évaluer leurs comportements en densification (Figure IV.19).

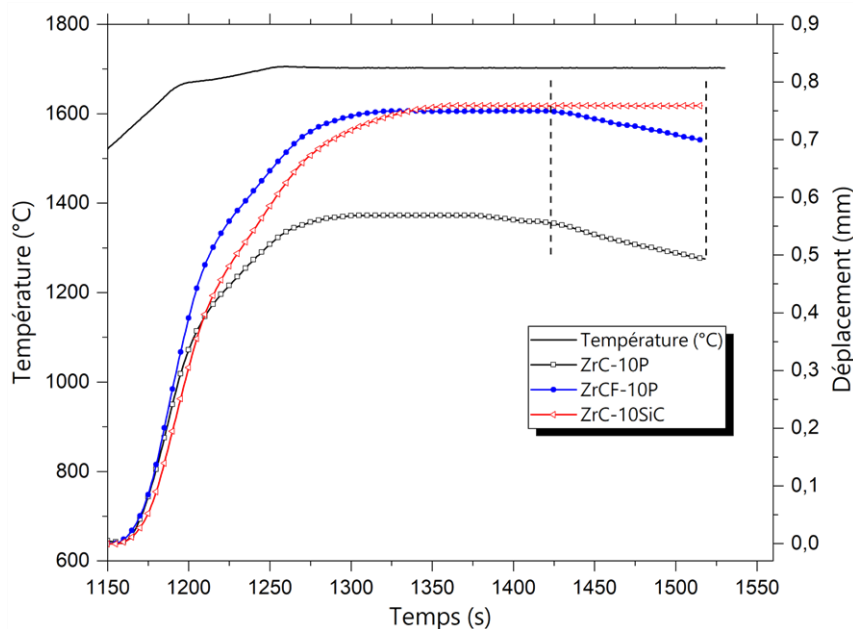


Figure IV.19. Courbes de densification des composites ZrC-10P, ZrCF-10P et ZrC-10SiC frittés suivant le cycle optimisé

Les courbes de déplacement non corrigées des trois composites ont montré une différence lors du retrait. En effet, un retrait moins important est noté sur la courbe de densification du composite ZrC-10P en comparaison avec les courbes de déplacement des composites ZrCF-10P et ZrC-10SiC qui sont à peu près similaires. Cette différence est due à une perte de matière survenue lors du frittage en raison d'une viscosité plus faible du mélange, et qui a impacté l'amplitude du retrait de l'échantillon.

De plus, une différence de comportement en fin de palier de 5 minutes à 1700 °C (zone indiquée en deux traits verticaux) est remarquée. En effet, la courbe du déplacement du mélange ZrCF-10P montre une allure similaire à celle du mélange ZrC-10P au cours du palier de densification (Figure IV.19). Le déplacement se stabilise puis décroît avant la fin du palier de 5 minutes pour les deux composites avec le polymère. Comme expliqué précédemment, ceci signifie que pour les conditions de frittage utilisées, le maximum de densification est atteint avant la fin du palier, d'où la décroissance du déplacement qui traduit la dilatation de l'ensemble espaceur-matrice-fritté.

En ce qui concerne le mélange avec la poudre commerciale de SiC (ZrC-10SiC), la courbe de densification présente une allure constante en fin de palier à 1700 °C.

Contrairement aux deux premiers mélanges avec le polymère, cette fois-ci la densification se poursuit jusqu'à la fin du palier. Il se peut que les paramètres thermomécaniques de frittage et notamment la température de frittage, soient insuffisants pour densifier le mélange de poudre ZrC-10SiC.

Afin de vérifier ce constat, des mesures par poussée d'Archimède de la porosité ouverte et de la masse volumique de ces mélanges ont été effectuées (Tableau IV.6). Le mélange avec la poudre de ZrC fonctionnalisée et le polymère (ZrCF-10P) ont présenté des résultats assez proches du composite ZrC-10P, avec un taux de porosité ouverte nul et une masse volumique de $6,13 \text{ g.cm}^{-3}$ (*i.e.* densité relative de 97,5%).

Échantillons	Porosité ouverte (%)	Masse volumique (g/cm ³)	Densité relative (%)
ZrC-10P	0	6,16	98
ZrCF-10P	0	6,13	97,5
ZrC-10SiC	0,3	5,73	91,1

Tableau IV.6. Porosités ouvertes et densités relatives des mélanges frittés

En revanche, le composite ZrC-10SiC issu du mélange de poudres n'a atteint que 91,1% de sa densité théorique avec les conditions de frittage utilisées. De plus, l'ajout de 10wt% de SiC sous forme de poudre a provoqué une légère décroissance de la densité relative du monolithe ZrC (densité relative de 94,4% cf. Tableau IV.4). Ceci peut être associé à la présence possible d'une couche d'oxyde native (SiO₂) connue pour limiter la cinétique de densification du carbure de silicium [177]. Cette dégradation de la frittabilité de ZrC avec l'ajout de SiC sous forme pulvérulente a été également observée lors des travaux de Núñez-González et *al.*[176]. Les auteurs ont étudié l'effet de l'ajout de SiC et du temps de broyage sur le frittage SPS du carbure de zirconium. Il en ressort que l'obtention après broyage des particules de SiC nanométriques soit néfaste pour le frittage en raison de la présence d'une couche d'oxyde native de SiO₂ qui favorise le grossissement granulaire et ainsi limite la densification.

Ces résultats mettent en exergue l'effet de l'utilisation d'un polymère précéramique comme source de SiC à la place de poudre dans l'amélioration de la densification du monolithe ZrC. Cette différence de comportement entre la poudre de SiC et le polymère SMP-10, peut être liée à l'homogénéité des mélanges lors de l'utilisation du polymère (cf. Figure IV.18). Il est possible que cette homogénéité ait amélioré le réarrangement granulaire tout en diminuant la porosité entre les grains et ainsi favoriser le frittage à plus basse température.

Par la suite, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les trois massifs étudiés (Figure IV.20). Les diffractogrammes obtenus mettent en évidence la présence des pics caractéristiques de la phase cubique de ZrC (PDF : 00-035-0784). On décèle aussi la présence des pics moins intenses caractéristiques de SiC (PDF : 00-029-1129).

Des traces de zircon (PDF : 01-070-2491) sont également visibles sur les diffractogrammes et sont associées à la pollution provoquée par l'usure des billes en zircon utilisées lors du broyage de l'oxycarbure de zirconium synthétisé.

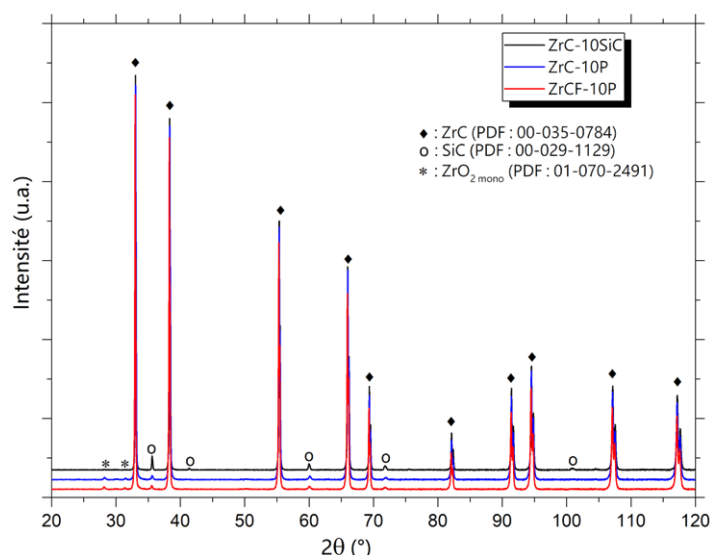


Figure IV.20. Diffractogrammes des massifs ZrC-10SiC, ZrC-10P et ZrCF-10P

Enfin, les massifs obtenus ont été comparés d'un point de vue microstructural afin d'évaluer la présence de porosité et la répartition des phases. Pour ce faire, les coupes polies des massifs ont été analysées par microscopie électronique à balayage et les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.21.

Tout d'abord, l'observation de ces microstructures révèle une répartition assez homogène des phases pour les mélanges avec le polymère ZrC-10P et ZrCF-10P (Figure IV.21.a et Figure IV.21.b). En revanche, le mélange avec la poudre de SiC (ZrC-10SiC) présente une distribution hétérogène des phases avec des agglomérats de domaines de SiC d'une dizaine de micromètres (entouré sur la figure IV.21.c). Bien que la poudre initiale de SiC ait présenté une répartition monomodale et resserrée centrée à 226 nm (cf. Figure II.7), cette répartition fine n'a pas pu être conservée après frittage. Une étape additionnelle de broyage à haute énergie pourrait être une alternative pour favoriser la répartition des phases après frittage [120].

La répartition fine et homogène des phases dans les composites ZrC-10P et ZrCF-10P peut être associée à la fois à l'homogénéité des mélanges où le polymère enrobait les particules de ZrC (cf. Figure III.17), ainsi qu'au procédé de conversion/frittage en une étape qui permet la conversion *in-situ* du polymère en céramique tout en conservant une taille fine des domaines de SiC.

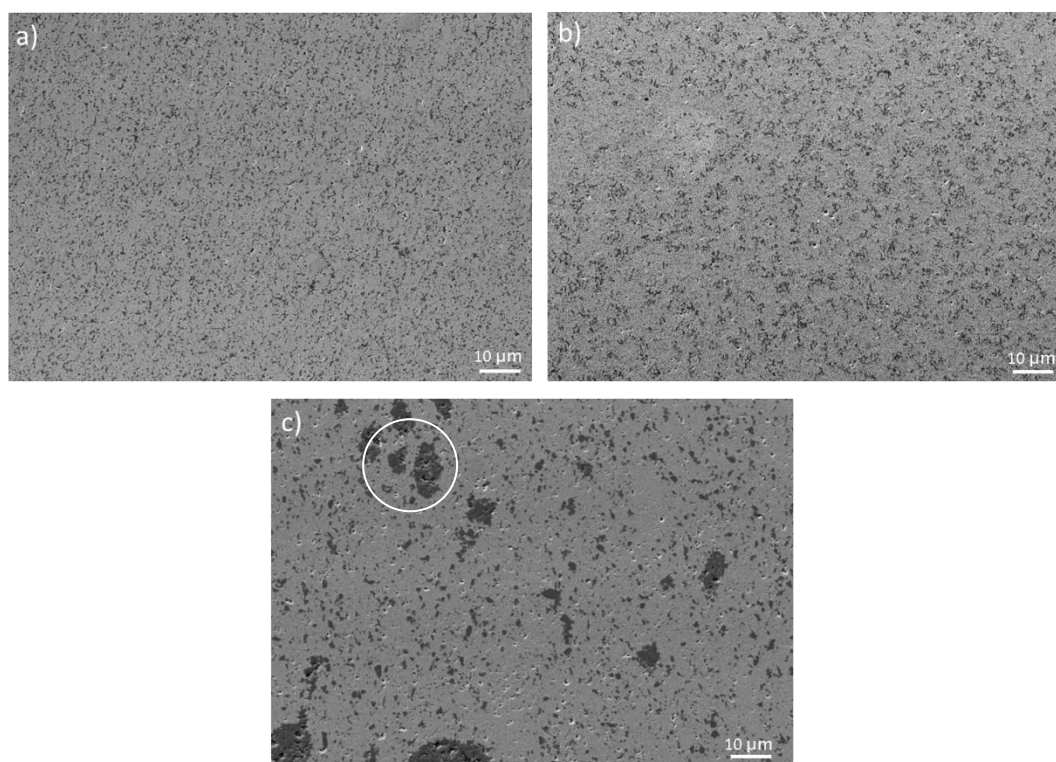


Figure IV.21. Microstructures des massifs ZrC-10P a), ZrCF-10P b) et ZrC-10SiC c) frittés à 1700 °C

De plus, la microstructure du composite avec la poudre fonctionnalisée ZrCF-10P (Figure IV.21.b) montre une légère différence au niveau de la répartition des domaines de SiC comparée à celle du composite avec la poudre non-fonctionnalisée ZrC-10P (Figure IV.21.a). En effet, l'observation de ces deux microstructures laisse suggérer que les domaines de SiC dans le composite ZrCF-10P sont plus agglomérés contrairement à ceux dans le composite ZrC-10P qui sont dispersés aléatoirement.

Ceci peut être expliqué par une accroche possible du polymère à la surface des particules de ZrC fonctionnalisées. En effet, une réaction entre les groupements allyles insaturés (C=C) de la poudre fonctionnalisée et les fonctions hydrogénosilanes (Si-H) du polymère SMP-10 est susceptible de se produire *via* une réaction d'hydrosilylation pour des températures suffisamment élevées (cf. Figure III.20). Ainsi, la conversion du polymère en céramique pourrait générer des domaines de SiC plus importants autour des particules de ZrC fonctionnalisées.

Au-delà de la répartition homogène des phases que peut offrir l'utilisation des polymères précéramiques, les microstructures des composites ZrC-10P et ZrCF-10P sont plus denses que celle du composite ZrC-10SiC, et sont en bon accord avec les densités relatives présentées dans le tableau IV.6.

Par la suite, les propriétés mécaniques de ces trois échantillons ont été évaluées (Tableau IV.7).

Échantillons	Densité relative (%)	Module d'Young (GPa)	Module de cisaillement (GPa)	Dureté Vickers (GPa)
<i>ZrC-10P</i>	98	417 ± 4	174 ± 2	24 ± 1
<i>ZrCF-10P</i>	97,5	411 ± 3	170 ± 2	24 ± 1
<i>ZrC-10SiC (1700 °C)</i>	91,1	378 ± 2	162 ± 1	21 ± 1
<i>ZrC-10SiC (1950 °C)</i>	95,3	421 ± 1	176 ± 1	22 ± 1

Tableau IV.7. Constantes élastiques et dureté Vickers des composites élaborés suivant différentes méthodes de préparation

Tout d'abord, nous pouvons constater que pour des densités relatives similaires, les valeurs de constantes élastiques et de dureté Vickers sont assez proches pour les deux composites avec le polymère *ZrC-10P* et *ZrCF-10P*, respectivement (Tableau IV.7). Ceci démontre que l'utilisation de la fonctionnalisation a permis de conserver les bonnes propriétés mécaniques du composite non fonctionnalisé *ZrC-10P* décrites antérieurement (cf. Tableau IV.5).

Par ailleurs, le composite préparé à partir d'un mélange de poudre *ZrC-10SiC* et fritté suivant le cycle optimisé (1700 °C) a montré des propriétés plus faibles en comparaison avec les deux composites *ZrC-10P* et *ZrCF-10P*. En effet, le module d'Young et de cisaillement ont diminué de 9,4 et de 6,9%, respectivement. Cette diminution peut être liée à la présence de porosité dans le composite *ZrC-10SiC* qui affiche une densité relative de 91,1%, plus faible que celles des composites *ZrC-10P* et *ZrCF-10P*.

La valeur de la dureté Vickers du composite *ZrC-10SiC* (21 ± 1 GPa) est également plus faible que celles des composites élaborés en utilisant un polymère précéramique comme source de SiC (24 ± 1 GPa). Cette diminution peut être également associée à la présence de porosité dans l'échantillon *ZrC-10SiC*. La décroissance de la dureté avec la porosité (*i.e.* densité relative) a été observée par Wei *et al.*[173] dans le cas d'un carbure de zirconium fritté par SPS. Les auteurs ont remarqué une augmentation de la dureté avec la densité relative. La valeur de la dureté passe de 11,6 à 24,7 GPa lorsque la densité relative augmente de 81,5 à 97,9%.

Un frittage à plus haute température (1950 °C) est donc nécessaire pour améliorer la densité relative du composite *ZrC-10SiC*, et ainsi, ses propriétés mécaniques (Tableau IV.7). Il en résulte une amélioration de ses constantes élastiques qui sont comparables à ceux des composites *ZrC-10P* et *ZrCF-10P* frittés à 1700 °C. En revanche, l'amélioration de la densité relative a peu affecté la dureté Vickers. Cette dernière passe de (21 ± 1) à (22 ± 1) GPa pour une densité relative de 91,1 et 95,3%, respectivement.

De plus, cette valeur est légèrement plus faible que celles des composites ZrC-10P et ZrCF-10P (24 ± 1 GPa). Au-delà de la porosité, il est possible que l'obtention d'une distribution homogène des phases et en particulier la taille fine des domaines de SiC dans les composites ZrC-10P et ZrCF-10P soit à l'origine de cette amélioration de la dureté (Figure IV.22). En effet, Lomello *et al.*[174] ont étudié l'impact de la taille des particules sur la dureté d'un SiC fritté par SPS. Pour des densités relatives assez proches ($\rho_{\text{relative}} > 95\%$), les auteurs ont constaté une décroissance de la dureté pour des tailles de particules de SiC supérieures à 200 nm.

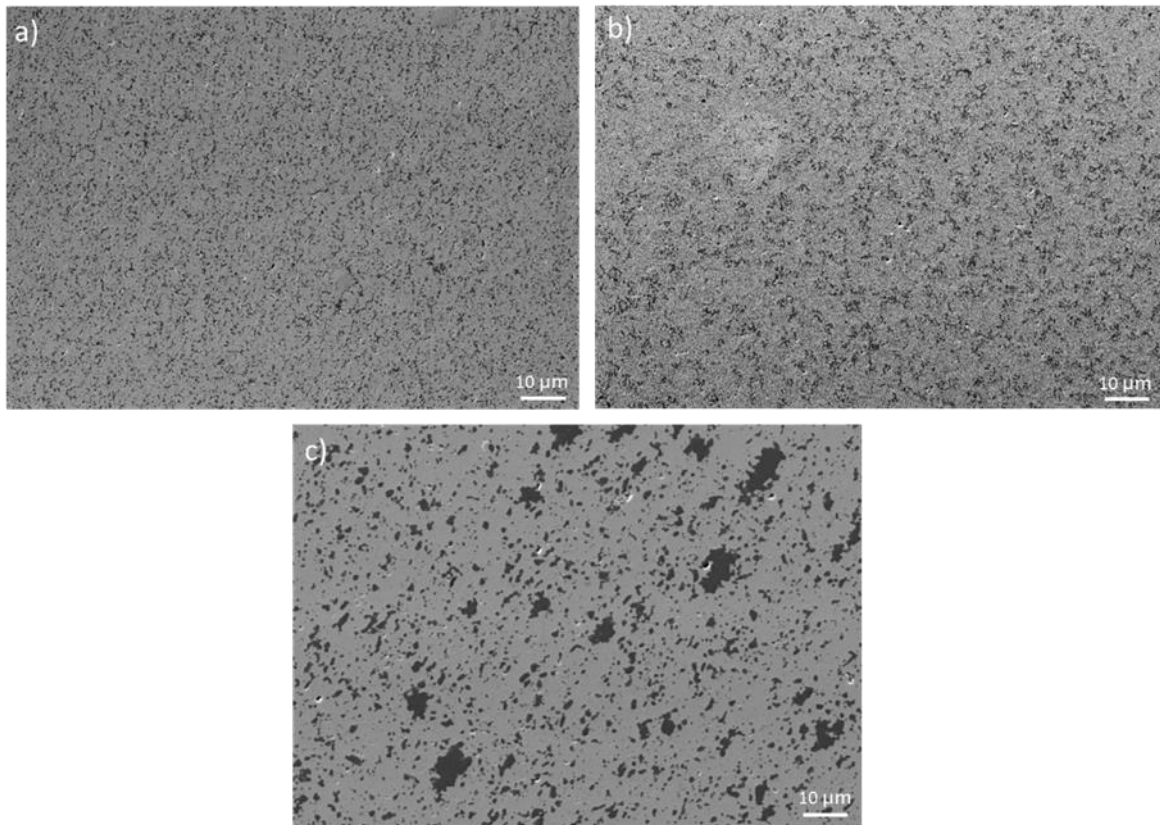


Figure IV.22. Microstructures des composites ZrC-10P a) et ZrCF-10P b) frittés à 1700 °C, et microstructure du composite ZrC-10SiC fritté à 1950 °C c)

L'étude de la densification de ces trois composites a permis de montrer l'amélioration que peut apporter l'utilisation d'un polymère précéramique comme source de SiC en termes d'obtention d'une microstructure dense à distribution fine et homogène des phases et avec des propriétés mécaniques supérieures à celles du composite obtenu par un mélange de poudre ZrC-10SiC. L'utilisation d'une poudre de ZrC fonctionnalisée a montré des résultats assez similaires à ceux du composite avec la poudre non-fonctionnalisée ZrC-10P à l'exception d'une distribution plus "agglomérée" des domaines de SiC dans le composite avec la poudre fonctionnalisée.

Par ailleurs, une étude par microscopie électronique en transmission a été faite sur les massifs denses ZrC-10P et ZrCF-10P afin d'examiner la présence ou non des phases secondaires aux joints de grains et la distribution des domaines de SiC dans les deux composites.

Ces analyses peuvent nous apporter plus d'informations sur l'effet de l'ajout du polymère comme source de SiC et l'effet de la fonctionnalisation sur la densification.

IV.2.2. Impact de la fonctionnalisation de la poudre de ZrC sur la microstructure

Afin d'étudier finement la différence de microstructures obtenues pour les composites ZrC-10P et ZrCF-10P, une analyse haute résolution par microscopie électronique en transmission a été réalisée. Les massifs élaborés sont trop épais (épaisseur de 2 mm) pour être analysés directement par MET. Il est donc nécessaire de préparer des lames minces permettant la transmission du faisceau d'électrons. Pour cela, deux lames de 100 nm d'épaisseur ont été préparées par le dispositif « Focus Ion Beam » (FIB) selon le protocole présenté dans le chapitre II (cf. II.1.3.2).

Dans un premier temps, l'analyse par microscopie électronique en transmission nous a permis d'évaluer la distribution de la phase SiC dans les deux composites. Pour le composite ZrC-10P, une cartographie EDX a été effectuée en mode « Scanning Transmission Electron Microscopy » (STEM) (Figure IV.23).

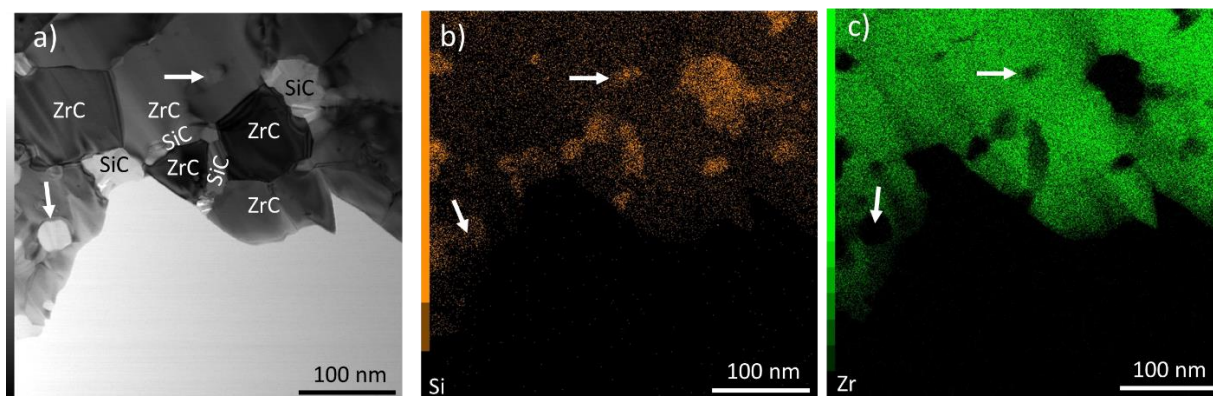


Figure IV.23. Micrographie STEM en champ clair du composite ZrC-10P a), et cartographie EDX de l'élément silicium b), et zirconium c) associée

Sur la figure IV.23.a, nous pouvons constater la présence des particules de SiC (en clair) distribuées au sein de la matrice ZrC. Ces particules sont principalement localisées aux joints de grains (position intergranulaire) et se retrouvent parfois au sein même du grain ZrC (position intragranulaire) comme l'indiquent les flèches sur la micrographie et les cartographies EDX. En effet, nous pouvons remarquer sur la cartographie du silicium que ce dernier est présent aux joints des grains et à l'intérieur des grains de ZrC (Figure IV.23.b). De même, la cartographie EDX du zirconium montre l'atténuation du signal du zirconium dans les positions occupées par les particules de SiC.

Il est à noter également que ces particules ont une taille comprise entre 20 et 50 nm, ce qui confirme leur agencement sous forme de nano-domaines dans les microstructures analysées antérieurement par microscopie électronique à balayage (cf. Figure IV.14). De plus, ces positions intragranulaires déjà observées par quelques auteurs [29, 127], peuvent jouer un rôle de renforcement de la matrice ZrC, tandis que les positions intergranulaires peuvent inhiber le grossissement granulaire favorisant ainsi la densification.

Dans le cas du composite avec la poudre fonctionnalisée (ZrCF-10P), l'analyse par microscopie électronique en transmission a révélé une distribution de la phase SiC assez similaire à celle du composite issu de la poudre non fonctionnalisée (ZrC-10P). En effet, les particules de SiC sont distribuées majoritairement aux joints de grains de ZrC occupant ainsi des positions intergranulaires (Figure IV.24.a). Nous pouvons remarquer également sur la figure IV.24.b la présence d'un cristal de SiC piégé à l'intérieur d'un grain de ZrC, occupant donc une position intragranulaire. Enfin, ces cristaux de SiC ont une taille (dizaine de nanomètres) assez proche des cristaux de SiC présents dans le composite ZrC-10P.

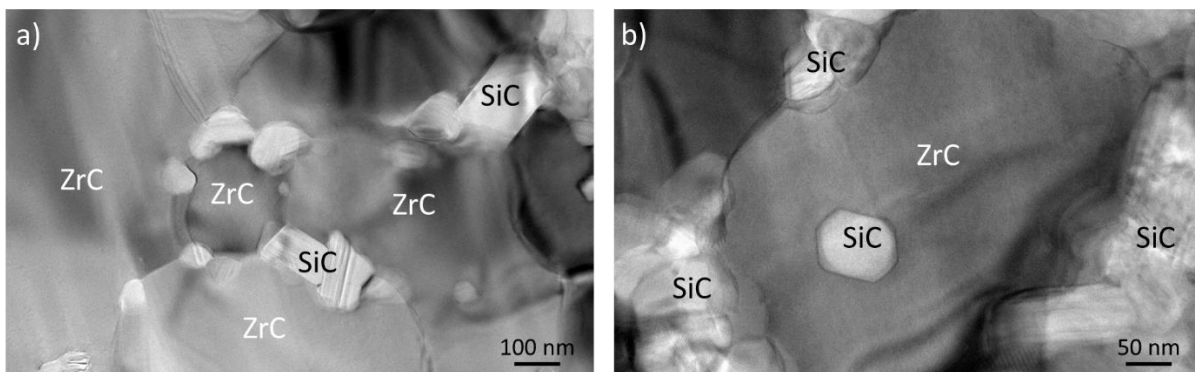


Figure IV.24. Micrographies MET de la distribution de la phase SiC aux joints de grains a), et à l'intérieur du grain ZrC b) pour le composite ZrCF-10P

Une première constatation peut être formulée de ces observations. Il se peut que la meilleure densification dans les composites ZrC-10P et ZrCF-10P soit liée à la taille fine des particules de SiC qui va améliorer la cinétique de densification, et/ou à la distribution de ces dernières aux joints de grains de ZrC inhibant ainsi leur grossissement granulaire.

Par ailleurs, une analyse à haute résolution des joints de grains a été effectuée dans le but d'identifier, le cas échéant, la présence des phases secondaires dans les deux composites.

IV.2.2.1. Cas du composite ZrC-10P

Dans un premier temps, l'analyse par MET des joints de grains de ZrC montre que ces derniers sont globalement dépourvus de phases secondaires, à l'exception de certains joints de grains qui sont constitués d'une couche amorphe avec une épaisseur d'environ 2 nm (Figure IV.25). Nous pouvons constater également la présence de manière exceptionnelle de carbone libre aux joints de grains de ZrC (entouré sur la figure).

Ce dernier pourrait être généré lors de la conversion du polymère en céramique, ou bien il pourrait provenir d'une consommation incomplète du carbone lors de la carboréduction de la zirconie. Cependant, la présence du carbone sous une forme dite « Onion-like carbon » similaire à celle du noir de fumée utilisé lors de la carboréduction (cf. Figure II.3), laisse suggérer que le carbone libre provient d'une consommation incomplète du noir de fumée.

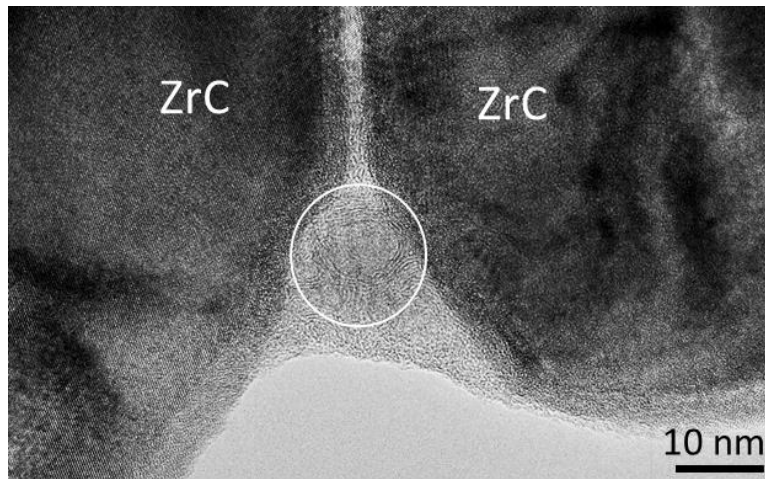


Figure IV.25. Micrographie MET d'un joint de grain ZrC/ZrC du composite ZrC-10P

De même, l'analyse haute résolution des joints de grains ZrC/SiC et SiC/SiC révèle des résultats intéressants (Figure IV.26). Tout d'abord nous pouvons constater que les joints de grains SiC/SiC ne présentent pas de phases secondaires (Figure IV.26.b). En revanche, l'analyse des joints de grains ZrC/SiC met en exergue la présence d'un film amorphe le long des joints de grains entre la phase ZrC (en noir) et la phase SiC (en clair) (Figure IV.26.a). L'image à grand grossissement montre l'existence d'une double couche. Une première couche d'une épaisseur d'environ 2 nm comme celle retrouvée aux joints de grains de ZrC (cf. Figure IV.25), et une deuxième couche amorphe plus épaisse (épaisseur de 11 nm) constituée de silicium, de zirconium et d'oxygène, d'après le spectre EDS (Figure IV.26.c).

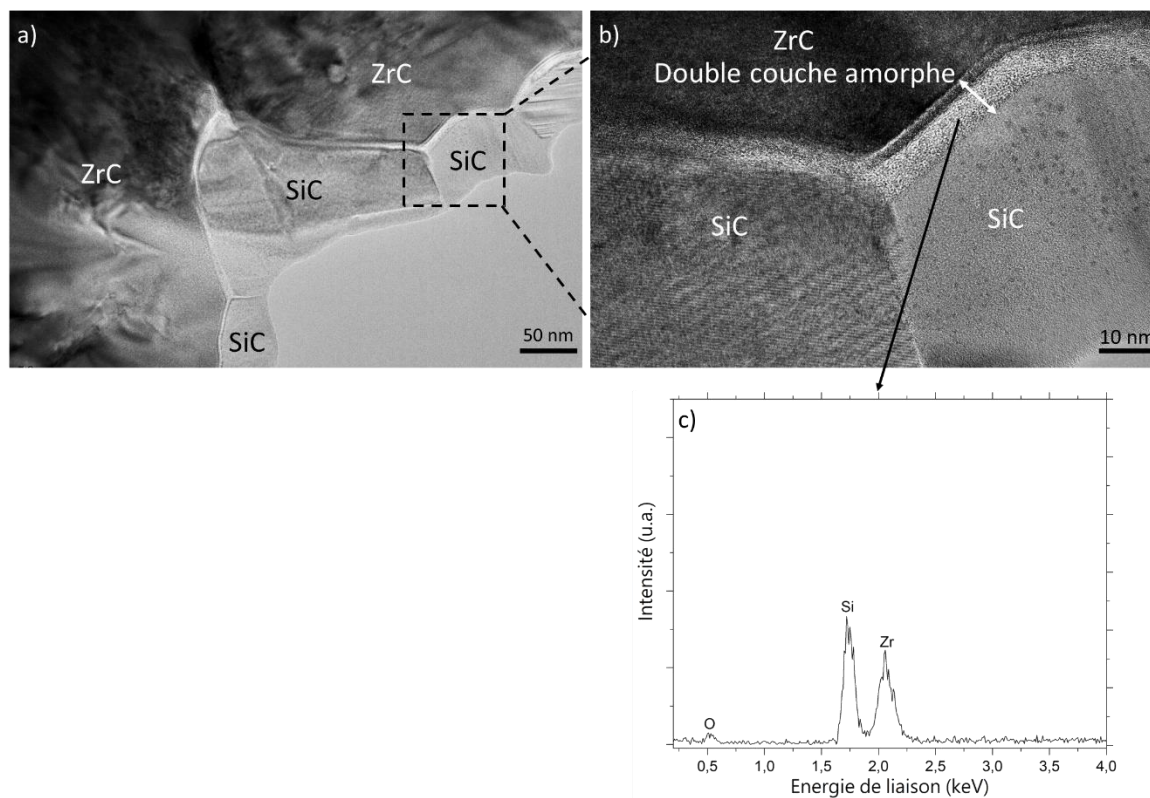


Figure IV.26. Micrographies MET des joints de grains dans le composite ZrC-10P à moyen grossissement a), et grand grossissement b), analyse EDS de la couche épaisse amorphe c)

Par ailleurs, une analyse en mode STEM/EDS nous a permis de confirmer la présence de cette double couche aux joints de grains entre la phase ZrC et SiC (Figure IV.27). En effet, l'image en champ clair et en champ sombre a accentué le contraste chimique au niveau de la double couche.

Ainsi, le contraste de l'image en champ clair (Figure IV.27.a) qui est construite à partir des électrons transmis ne permet pas de différencier le cristal SiC de la double couche. En revanche, l'image en champ sombre (Figure IV.27.b) met en évidence cette différence de contraste chimique entre le carbure de silicium et la double couche. Cette fois-ci l'image est construite à partir des électrons diffractés. Les zones dont le numéro atomique Z est plus élevé vont apparaître plus claires (cas du cristal ZrC et de la deuxième couche) tandis que les zones dont le numéro atomique est plus faible vont moins diffracter le faisceau et donc apparaîtront plus sombres (cas du cristal SiC et la première couche). Le profil EDS réalisé (trait plein sur la figure IV.27.b) a permis de montrer les variations des pourcentages atomiques des éléments chimiques constitutifs de la double couche.

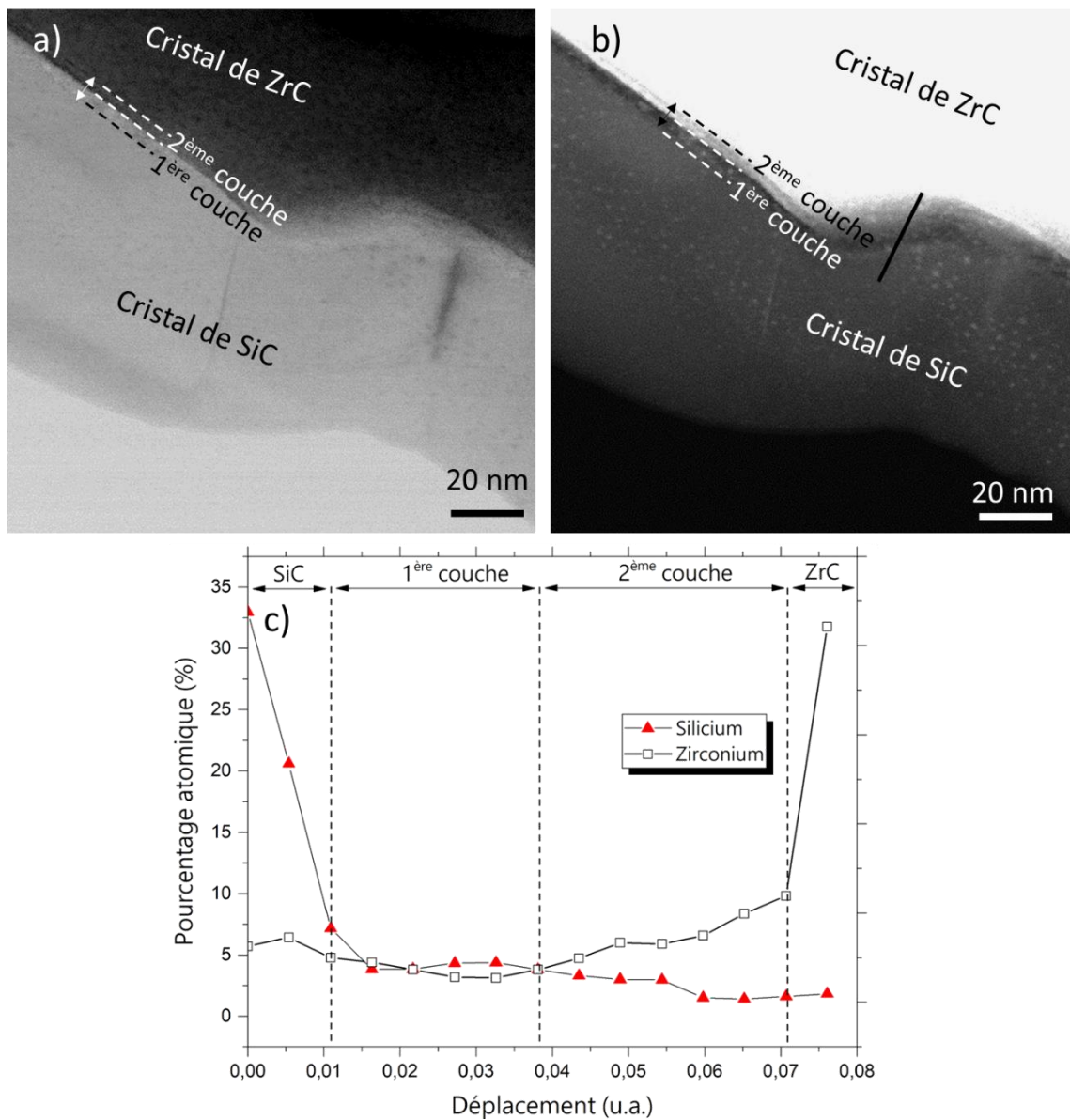


Figure IV.27. Micrographie STEM des joints de grains dans le composite ZrC-10P en champ clair a), et en champ sombre b), avec un profil EDS c)

Comme nous pouvons le constater sur le profil, plus on s'écarte du cristal de SiC, plus le taux du silicium diminue. De même, plus on s'approche du grain de ZrC, plus le taux de zirconium augmente (Figure IV.27.c). La première couche du côté de SiC est riche en silicium avec un peu de zirconium, tandis que la deuxième couche du côté de ZrC est riche en zirconium avec un peu de silicium. Le passage de la première à la deuxième couche se traduit par une diminution du taux de silicium et une augmentation du taux de zirconium. Le contraste entre les deux couches sur la figure IV.27.b pourrait alors être lié au taux de zirconium plus élevé dans la deuxième couche (du côté du cristal ZrC).

L'oxygène et le carbone étant des éléments légers, ils sont difficilement détectables en comparaison avec le silicium et le zirconium et donc n'ont pas été indiqués sur le profil EDS.

Ces résultats démontrent la présence d'une double couche aux joints de grains ZrC/SiC avec une première couche plus riche en silicium, et une deuxième couche plus riche en zirconium. La première couche du côté du grain de SiC peut être associée à une couche d'oxyde amorphe qui n'a pas pu être éliminée au cours du frittage. De même, la deuxième couche du côté du grain de ZrC peut être assimilée à une couche d'oxyde amorphe déjà observée à la surface des poudres de ZrC avant frittage (cf. Figure III.17). Il se peut que le temps de palier soit insuffisant pour favoriser une homogénéisation des deux couches amorphes.

Enfin, il convient de noter que la présence de cette double couche amorphe n'est visible que sur quelques joints de grains ZrC/SiC et que la majorité des joints de grains ne présentent pas de phases secondaires. De plus, il semble que la présence de cette double couche amorphe aux joints de grains n'a jamais été décrite auparavant dans les travaux recensés dans la littérature.

IV.2.2.2. Cas du composite ZrCF-10P

Le composite ZrCF-10P a également été analysé par microscopie électronique en transmission afin d'examiner la présence des phases secondaires aux joints de grains. Tout d'abord, l'analyse des joints de grains ZrC/ZrC et SiC/SiC n'a pas révélé de phases secondaires (Figure IV.28).

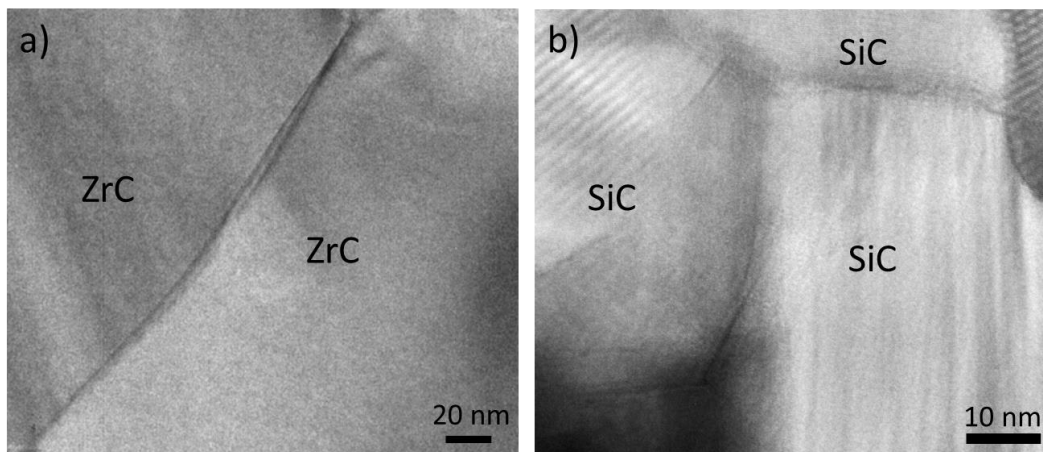


Figure IV.28. Micrographie MET d'un joint de grain ZrC/ZrC a), et SiC/SiC b) dans le composite ZrCF-10P

Cette fois-ci, les joints de grains de ZrC sont dépourvus de phase amorphe et de carbone libre, contrairement au composite ZrC-10P (cf. Figure IV.25). Cependant, des traces de zircone issues du broyage ont été détectées par MET. Une analyse au joint de grain ZrO_2/SiC n'a pas révélé de traces de phases secondaires, rejetant ainsi toute réaction possible entre la zircone de pollution et le carbure de silicium (Figure IV.29).

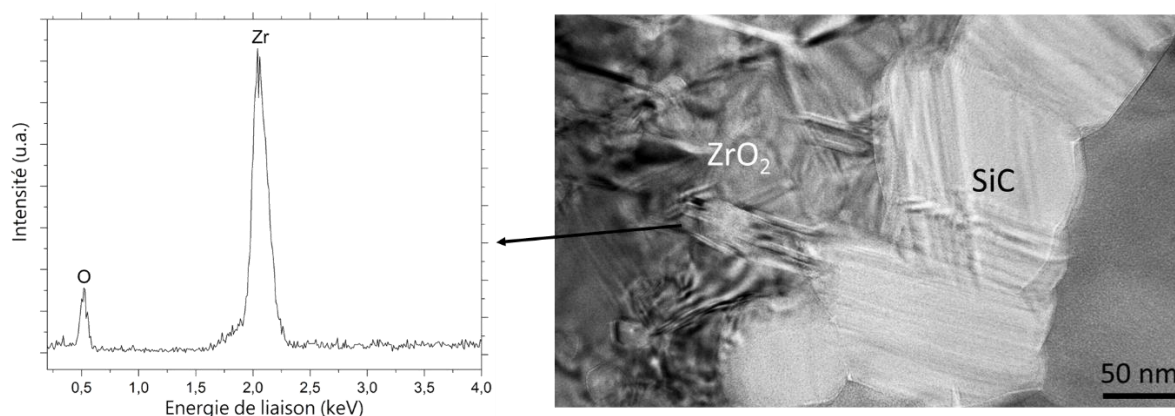


Figure IV.29. Micrographie de l'interface ZrO_2/SiC du composite ZrCF-10P

En ce qui concerne les joints de grains ZrC/SiC , l'analyse par MET montre des résultats différents de ceux du composite ZrC-10P. En effet, la figure IV.30.a révèle qu'aucune phase amorphe n'a été détectée aux joints de grains ZrC/SiC contrairement au composite ZrC-10P (cf. Figure IV.26).

Il est possible que cette absence de la couche amorphe soit liée à la modification des surfaces de ZrC *via* la fonctionnalisation. La molécule greffée (cf. Figure III.22) peut permettre d'apporter plus de carbone localement en raison des groupes carbonés constitutifs de la molécule fonctionnalisante, favorisant ainsi une consommation de la phase amorphe par réaction avec l'oxygène.

Enfin, il convient de noter que certains grains de ZrC présentent des fissures comme le montre la figure IV.30.b. Il se peut que lors du frittage, la déformation du composite soit compensée par la déformation plastique du carbure du zirconium, et ce, jusqu'à la génération de microfissures. Ceci est en accord avec les travaux de Antou *et al.*[29] qui ont montré que lors du frittage du composite ZrC/SiC , la déformation totale associée à la charge appliquée est accommodée préférentiellement par la déformation plastique de ZrC , et que cette déformation s'est manifestée par la formation de murs de dislocation dans le grain de ZrC .

L'absence de ces grains fissurés dans le composite avec la poudre non fonctionnalisée (ZrC-10P) peut être associée à la présence de ces phases amorphes aux joints de grains qui vont permettre l'accommodation de la déformation lors du frittage, empêchant ainsi la génération des microfissures dans le carbure de zirconium.

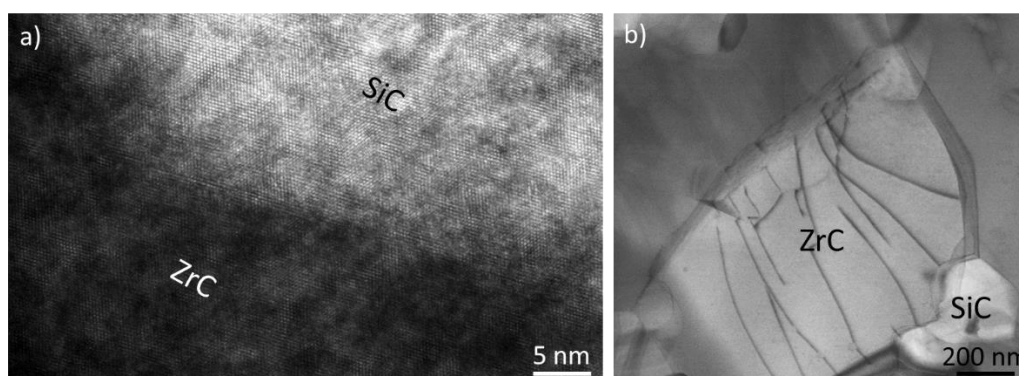


Figure IV.30. Micrographie haute résolution d'un joint de grain ZrC/SiC dans le composite ZrCF-10P a), grain ZrC fissuré dans le composite ZrCF-10P b)

IV.2.2.3. Conclusion intermédiaire

La deuxième partie de ce chapitre s'est focalisée sur la comparaison de différents composites (préparés de manière différente) d'un point de vue comportement au frittage et microstructural. Ainsi, la figure IV.31 regroupe l'évolution microstructurale des trois composites (ZrC-10P, ZrCF-10P et ZrC-10SiC) au cours du frittage.

Il en ressort que les composites ZrC-10P et ZrCF-10P (fonctionnalisé) utilisant un polymère précéramique comme source de SiC, ont présenté une microstructure dense ($\rho_{\text{relative}} > 96\%$) et homogène, contrairement au composite ZrC-10SiC qui était moins dense ($\rho_{\text{relative}} = 91,1\%$) avec une distribution hétérogène des domaines de SiC (cf. Figure IV.21). Ces résultats ont démontré l'effet de l'utilisation du polymère précéramique comme source de SiC pour améliorer la densification. Ce dernier permet de combler les pores entre les particules et favoriser le réarrangement granulaire au cours du premier stade de frittage (*i.e.* rôle de lubrifiant). Il est possible alors que l'utilisation du polymère ait augmenté la compacité à cru des échantillons tout en diminuant la porosité entre les grains, et ainsi, améliorer les cinétiques de densification (*i.e.* frittage à plus basse température).

Enfin, une analyse haute résolution par MET des joints de grains des composites présentant une densité relative supérieure à 96% a révélé des résultats différents suivant la fonctionnalisation ou non de la poudre ZrC utilisée.

Tout d'abord, l'analyse des composites ZrC-10P et ZrCF-10P a montré le réarrangement des particules de SiC de taille comprise entre 20 et 50 nm aux joints de grains et à l'intérieur des grains de ZrC, occupant ainsi des positions inter et intragranulaires (Figure IV.31). La présence des grains de SiC en positions intra et intergranulaires dans les composites ZrC-10P et ZrCF-10P peut favoriser leur comportement au frittage en inhibant tout grossissement granulaire de ZrC. De plus, la plupart des joints de grains n'ont pas présenté de phases secondaires que ce soit pour le composite ZrC-10P et ZrCF-10P.

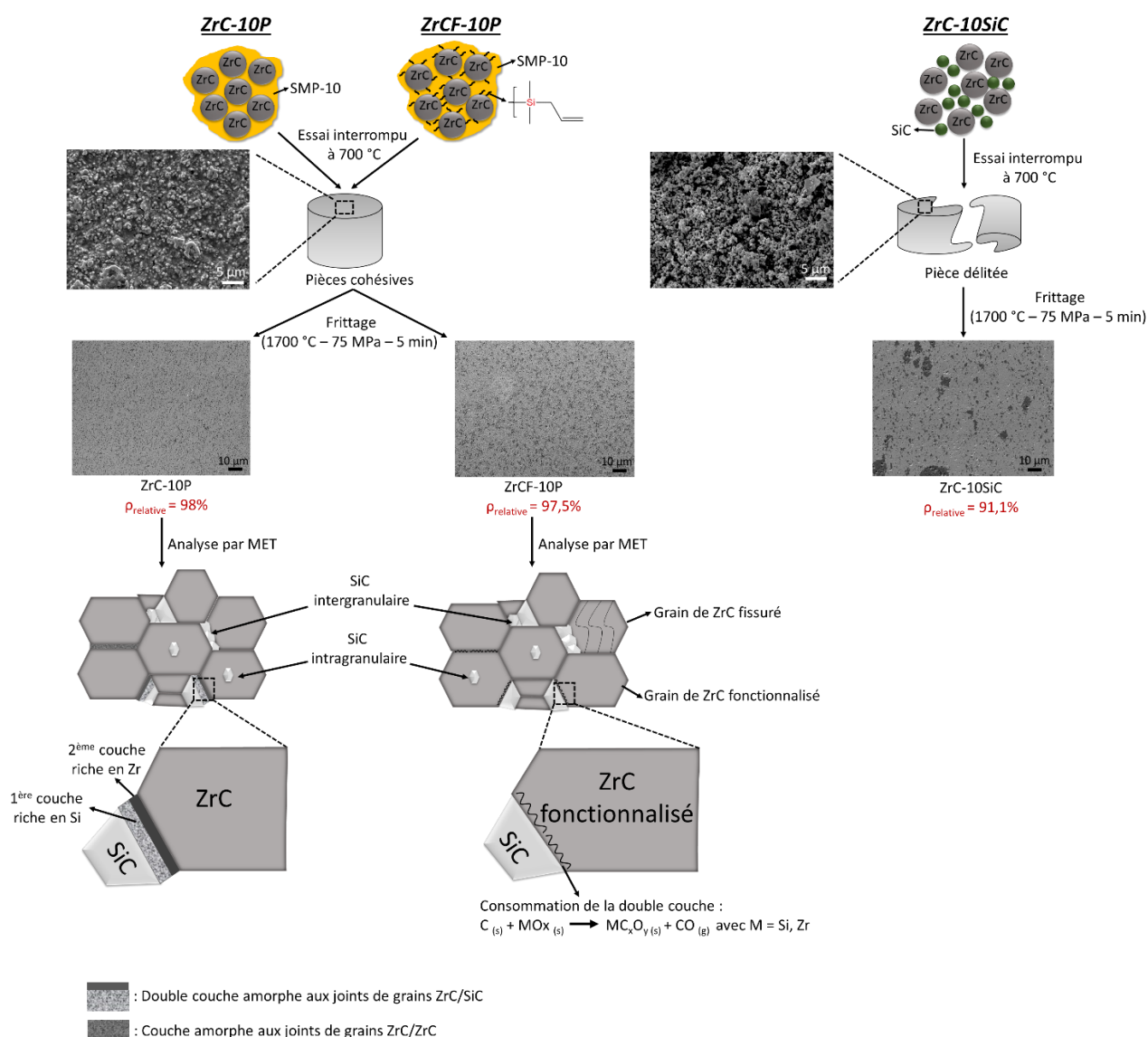


Figure IV.31. Évolution de la microstructure au cours du frittage pour les trois composite ZrC-10P, ZrCF-10P, et ZrC-10SiC

Cependant, quelques différences ont été observées entre les deux composites. En effet, pour le composite ZrC-10P, une phase amorphe d'une épaisseur d'environ 2 nm avec la présence de manière exceptionnelle de carbone libre ont été mises en évidence aux joints de grains ZrC/ZrC. L'analyse des joints de grains ZrC/SiC a également révélé la présence d'une double couche amorphe (Figure IV.31). Une première couche riche en silicium qui peut être associée à une couche de silice non-consommée durant le traitement thermique, et une deuxième couche riche en zirconium qui peut être assimilée à une couche de zircone amorphe déjà démontrée à la surface des poudres de ZrC avant frittage (cf. Figure III.17).

Dans le cas du composite élaboré avec la poudre de ZrC fonctionnalisée (ZrCF-10P), l'analyse a montré un comportement différent. Cette fois-ci, les joints de grains ZrC/ZrC et ZrC/SiC ont été dépourvus de phases secondaires amorphes contrairement au composite ZrC-10P (Figure IV.31). L'absence de ces phases amorphes peut être associée à un apport local de carbone *via* la fonctionnalisation qui va engendrer la consommation de cette double couche par carboréduction. De plus, des grains de ZrC présentant des fissures ont également été repérés dans le composite avec la poudre fonctionnalisée (ZrCF-10P) et ont été associés à la déformation plastique du carbure de zirconium lors du retrait. L'absence de ces grains fissurés dans le composite ZrC-10P a été attribuée à une meilleure accommodation de la déformation lors du retrait par les phases amorphes présentes aux joints de grains.

Conclusion générale



Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse s'est focalisé sur l'élaboration de composites ZrC/SiC denses et à microstructure fine et homogène. Pour ce faire, la préparation des systèmes a été entreprise *via* une voie dite « hybride » qui consiste en un mélange d'une poudre minérale de ZrC avec un polymère précéramique de SiC. Pour la densification de ces composites, les liaisons fortement covalentes et les hautes températures de fusion des carbures rendent difficile leur densification par frittage conventionnel. Notre choix s'est porté alors sur une méthode de frittage non-conventionnel qui est le Spark Plasma Sintering (SPS). Cette technique nous a permis de favoriser à la fois la conversion du polymère en céramique, et le frittage des mélanges sans passer par une réticulation préalable du polymère. Par ailleurs, il a été nécessaire d'optimiser chaque étape du procédé d'élaboration allant du contrôle de la composition chimique et de la granulométrie des poudres initiales jusqu'au frittage des systèmes hybrides.

Ainsi, la première partie de ces travaux s'est focalisée sur la préparation des mélanges hybrides (cf. **Chapitre III**). Cette dernière a été axée, dans un premier temps, sur le contrôle de la qualité des poudres de ZrC en termes de composition chimique et de granulométrie. Le protocole de carboréduction de la zircone nous a permis d'obtenir un oxycarbure de zirconium de composition $ZrC_{0,90}O_{0,10}$ sans la présence de phases secondaires, à savoir, le carbone libre et la zircone. Les poudres ainsi synthétisées présentaient une taille moyenne d'agglomérats de 3,35 μm . Il était donc nécessaire de diminuer la taille de ces agglomérats afin d'améliorer la frittabilité des poudres et favoriser leur imprégnation par le polymère. L'optimisation du broyage présentée dans le **chapitre III** a montré que le broyage par attrition était le mieux adapté au broyage des carbures et a permis d'atteindre une taille moyenne d'agglomérats comprise entre 1,0 et 1,5 μm .

Par ailleurs, la seconde sous partie du **chapitre III** s'est focalisée sur le contrôle de la qualité du polymère précéramique utilisé (SMP-10). Les analyses structurales utilisées ont montré que la structure du polymère est assez proche de celle décrite dans la littérature (cf. Figure III.9), à l'exception des groupements Si-CH₃ supposés absents et qui peuvent être associés à la non-reproductibilité des synthèses. Le comportement thermique de ce polymère a été également étudié lors de ces travaux et a révélé un rendement céramique élevé ($\eta = 73\%$). Ces résultats d'analyses thermiques nous ont été utiles, et en particulier le rendement céramique du polymère, car ils ont été pris en compte lors de la préparation des systèmes hybrides et lors de l'optimisation du frittage. Les analyses de diffraction des rayons X et de spectroscopie de RMN faites sur le polymère pyrolysé ont confirmé l'obtention d'un carbure de silicium nanocristallisé.

Nous avons expliqué dans le **chapitre I** que l'homogénéité des mélanges peut être améliorée en favorisant les interactions organiques-inorganiques entre la phase minérale qui est la poudre de ZrC et la phase organique qui est le polymère SMP-10.

Une approche possible pour augmenter ces interactions est la fonctionnalisation de la surface des particules par des molécules organiques qui sont susceptibles de réagir à la fois avec la poudre de ZrC et le polymère. Dans cette optique, la dernière sous partie de la préparation des systèmes hybrides a traité de la préparation et la caractérisation morphologique et chimique de deux systèmes ZrC/SMP-10, et ZrC fonctionnalisée/SMP-10.

Tout d'abord, une optimisation des compositions faite sur le mélange ZrC/SMP-10 a montré que la mise en forme a été conditionnée par la teneur en SiC (*i.e.* du polymère). En effet, les mélanges dont le pourcentage massique équivalent en SiC est inférieur ou égal à 10wt% (*i.e.* \approx 14wt% de SMP-10) ont présenté une texture pulvérulente adaptée à une mise en forme par frittage SPS. En revanche, les mélanges avec une teneur en SiC supérieure à 10wt% ont présenté une texture visqueuse difficile à mettre en forme par SPS, en raison de l'écoulement de la matière en dehors de la matrice lors de l'application de la contrainte. ***Il est possible que d'autres techniques d'élaboration soient envisageables pour mettre en forme les mélanges visqueux. En effet, l'utilisation d'un polymère précéramique mélangé avec une poudre céramique pourrait offrir une multitude de techniques de mise en forme telles que le moulage ou la fabrication additive sous condition de contrôler la rhéologie et la chimie des systèmes étudiés.***

Après avoir mis en évidence le succès de la fonctionnalisation des poudres par des analyses XPS et des analyses thermiques, les analyses microstructurales et chimiques faites sur les deux systèmes ZrC/SMP-10 et ZrC fonctionnalisée/SMP-10 ont montré des résultats assez similaires, avec la présence du polymère qui enrobe de façon homogène les particules de ZrC. ***Cependant, d'autres techniques de caractérisation telles que la RMN à l'état solide du zirconium ^{91}Zr ou des calculs DFT, pourraient être complémentaires afin d'apporter plus d'informations sur une possible interaction entre la phase minérale (ZrC) et la phase organique (SMP-10).***

La seconde partie de ces travaux de thèse a consisté en l'étude du comportement à la densification par SPS de ces mélanges hybrides (cf. **Chapitre IV**). La présence du polymère dans ces mélanges a nécessité l'optimisation du cycle de conversion/frittage afin de parvenir à un traitement thermique permettant de favoriser la conversion totale du polymère en céramique, et assurer une densification quasi-complète des systèmes étudiés. À l'issue de cette optimisation, le cycle de conversion/frittage préconisé a été composé d'un premier palier de conversion à 700 °C pendant 10 minutes et sous une pression de 25 MPa pour favoriser la conversion du polymère en céramique, suivi d'un second palier de densification pendant 5 minutes à 1700 °C et sous une pression de 75 MPa pour obtenir une microstructure dense et homogène.

Par ailleurs, une deuxième étude d'optimisation de la quantité de polymère a été réalisée. Il en a résulté que l'ajout d'une teneur massique équivalente en SiC de 10wt% a amélioré la densification, en comparaison avec le monolithe de ZrC et le composite ZrC/5wt%SiC.

Une densité relative de 98% et une répartition fine et homogène des domaines de SiC (taille moyenne de 300 nm) ont été obtenues pour le composite ZrC/10wt%SiC. De même, les propriétés mécaniques de ce composite se sont révélées plus élevées que celles du monolithe de ZrC et du composite ZrC/5wt%SiC. Il est à noter que ces propriétés microstructurales et mécaniques ont été obtenues pour une température de frittage relativement faible (*i.e.* 1700 °C) comparée aux températures usuelles utilisées pour le frittage par SPS des composites particuliers ZrC/SiC (1800-2000 °C).

La seconde sous partie du **chapitre IV** a traité de la comparaison de différents composites (préparés différemment mais frittés suivant un cycle thermique identique) d'un point de vue comportement en densification et microstructural. Il en ressort que les composites utilisant le polymère (ZrC-10P et ZrCF-10P) ont présenté une microstructure dense et homogène ($\rho_{\text{relative}} > 96\%$) contrairement au composite utilisant une poudre commerciale de SiC, qui a affiché une microstructure poreuse ($\rho_{\text{relative}} = 91,1\%$) avec une répartition hétérogène des domaines de SiC. Cette amélioration de la densification pourrait être attribuée à l'effet positif du polymère qui a permis de combler la porosité entre les particules et favoriser le réarrangement granulaire au cours du premier stade de frittage. Les propriétés mécaniques des composites utilisant le polymère comme source de SiC ont été également améliorées comparées à celles du composite avec une poudre commerciale de SiC (cf. Tableau IV.7). Cette différence a été attribuée à la présence de porosité dans ce dernier. ***Il convient d'indiquer que les propriétés mécaniques de ces composites ont été évaluées à température ambiante. Toutefois, pour des applications à hautes températures, il serait intéressant d'étudier l'évolution de leurs propriétés mécaniques en température, sous réserve d'utiliser des échantillons de plus grandes dimensions (pastille de diamètre $\varnothing \geq 20$ mm), mieux adaptés aux dispositifs de caractérisation.***

Enfin, l'analyse haute résolution des composites ZrC-10P et ZrCF-10P présentant un taux de densification élevé, a montré des points de similitudes et de différences entre les deux composites. En effet, dans les deux cas de figure, les particules de SiC de taille comprise entre 20 et 50 nm sont localisées aux joints de grains et à l'intérieur des grains de ZrC, occupant ainsi des positions inter et intragranulaires. L'analyse par MET des deux composites a démontré que la plupart des joints de grains sont dépourvus de phases secondaires, à l'exception de quelques particularités observées dans le composite ZrC-10P. Ce dernier a présenté de manière exceptionnelle du carbone libre scellé dans une phase amorphe aux joints de grains ZrC/ZrC.

De plus, l'analyse des joints de grains ZrC/SiC de ce composite a révélé l'existence d'une double couche amorphe, avec une première couche riche en silicium du côté du grain de SiC, et une deuxième couche riche en zirconium du côté du grain de ZrC. Ces deux couches pourraient être assimilées à des couches d'oxydes non-consommées durant le frittage.

Dans le cas du composite avec la poudre fonctionnalisée (ZrCF-10P), les joints de grains ZrC/SiC et ZrC/ZrC n'ont pas présenté de couches amorphes, et ceci pourrait être attribué à un apport local en carbone grâce à la fonctionnalisation, permettant de consommer ces couches amorphes par carboréduction. Ce composite a présenté également des grains de ZrC fissurés associés à la déformation plastique du carbure de zirconium lors du retrait.

L'absence de ces fissurations dans le composite avec la poudre non-fonctionnalisée (ZrC-10P) pourrait être liée à une meilleure accommodation de la déformation par les couches amorphes présentes aux joints de grains. *Une étude de fluage en température pourrait être complémentaire pour comprendre l'influence de ces couches amorphes sur la déformation des composites.*

Tous ces résultats ont montré l'impact de l'utilisation de la voie hybride (*i.e.* mélange de poudre minérale avec un polycarbosilane) et d'un traitement de conversion/frittage en une étape dans l'obtention des composites ZrC/SiC denses et avec une répartition fine et homogène des domaines de SiC au sein de la matrice ZrC.

La poursuite de ces travaux requiert dans un premier temps l'étude du comportement à l'oxydation de ces composites. Pour cela, les composites élaborés vont être testés en oxydation à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 1100 et 1800 °C grâce au four solaire du laboratoire PROMES à Font-Romeu Odeillo. Ceci pourrait mettre en exergue l'influence de la répartition des domaines de SiC sur la résistance à l'oxydation des composites ZrC-10P et ZrCF-10P. Il est possible qu'avec les composites utilisant le polymère, il y ait une formation rapide d'une couche de silice continue et uniforme recouvrant la surface des composites, tandis que dans le cas du composite utilisant une poudre de SiC et à distribution hétérogène, il y ait une formation non-uniforme de la couche passive de silice facilitant ainsi l'accès de l'oxygène au cœur de la matrice de ZrC.

Dans un second temps, il faudrait envisager d'explorer d'autres compositions avec des teneurs massiques équivalentes en SiC supérieures à 10% et étudier leur impact sur la densification, les propriétés mécaniques, et la résistance à l'oxydation des composites ZrC/SiC. Certes, ces compositions plus riches en SiC ne pourront pas être mises en forme directement par frittage SPS, en raison de leur texture visqueuse, cependant, d'autres traitements tels qu'une pyrolyse du mélange avant la densification ou l'utilisation d'un catalyseur à base de platine (catalyseur de Karstedt) pourraient être envisageables pour réticuler le polymère, et ainsi, obtenir un mélange pulvérulent qui sera adapté au frittage par SPS. Pour finir, il est possible de transposer ce procédé de conversion/frittage simultané sur d'autres systèmes hybrides à base de SiC tels que les borures (HfB_2 , ZrB_2)/SiC ou les composites fibreux SiC_f/SiC_m et C_f/SiC_m généralement étudiés pour leurs bonnes propriétés thermomécaniques, sous réserve de contrôler leurs textures au préalable.

Références bibliographiques

Références bibliographique

- [1] R. Borrelli, A. Riccio, D. Tescione, R. Gardi, et G. Marino, « Thermo-structural behaviour of an UHTC made nose cap of a reentry vehicle », *Acta Astronaut.*, vol. 65, n° 3, p. 442-456, août 2009.
- [2] N. E. Paton, « Materials for advanced space propulsion systems », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 143, n° 1, p. 21-29, sept. 1991.
- [3] C. Piriou, « Etude du comportement à l'oxydation de céramiques ultra-réfractaires à base de diborure d'hafnium (ou zirconium) et de carbure de silicium sous oxygène moléculaire et dissocié », thèse, Université de Limoges, 2018.
- [4] J. Kriegesmann, « 2.04 - Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics », in *Comprehensive Hard Materials*, V. K. Sarin, Éd. Oxford: Elsevier, 2014, p. 89-175.
- [5] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. William Andrew, 1996.
- [6] W. S. Williams, « Transition-metal carbides », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 6, p. 57-118, janv. 1971.
- [7] H. O. Pierson, « 4 - Carbides of Group IV: Titanium, Zirconium, and Hafnium Carbides », in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, H. O. Pierson, Éd. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1996, p. 55-80.
- [8] C. W. Watson, « Nuclear rockets: High-performance propulsion for Mars », Los Alamos National Lab., NM (United States), LA-12784-MS, mai 1994.
- [9] D. G. Czechowicz, F. G. Hampel, et E. K. Storms, « High-temperature mixed carbide fuels for space propulsion reactors », *AIP Conf. Proc.*, vol. 217, n° 3, p. 1059-1063, janv. 1991.
- [10] H. J. Boving et H. E. Hintermann, « Wear-resistant hard titanium carbide coatings for space applications », *Tribol. Int.*, vol. 23, n° 2, p. 129-133, avr. 1990.
- [11] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, et L. L. Snead, « Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications », *J. Nucl. Mater.*, vol. 441, n° 1-3, p. 718-742, oct. 2013.
- [12] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, et F. Audubert, « High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen—Part 1: Sintered α -SiC », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 12, p. 2653-2660, sept. 2010.
- [13] V. Haase *et al.*, « Silicon Carbide, SiC », in *Si Silicon: System Si-C. SiC: Natural Occurrence. Preparation and Manufacturing Chemistry. Special Forms. Manufacture. Electrochemical Properties. Chemical Reactions. Applications. Ternary and Higher Systems with Si and C*, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, p. 6-518.

- [14] G. G. Gnesin, « Wear resistance of silicon carbide and nitride based ceramic materials », *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 32, n° 5, p. 381-385, mai 1993.
- [15] R. V. Sara, « The System Zirconium—Carbon », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, n° 5, p. 243-247, 1965.
- [16] L. M. Adelsberg, L. H. Cadoff, et J. M. Tobin, « Kinetics of the zirconium-carbon reaction at temperatures above 2000 », *Trans Met. Soc AIME*, vol. 236, n° 7, p. 972-977, 1966.
- [17] E. K. Storms, Éd., « II - The Zirconium—Zirconium Carbide System », in *Refractory Materials*, vol. 2, Elsevier, 1967, p. 18-34.
- [18] A. Fernández Guillermet, « Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system », *J. Alloys Compd.*, vol. 217, n° 1, p. 69-89, janv. 1995.
- [19] H. Kleykamp et G. Schumacher, « The Constitution of the Silicon-Carbon System », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 97, n° 6, p. 799-804, 1993.
- [20] H. O. Pierson, « 3 - Interstitial Carbides, Structure and Composition », in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, H. O. Pierson, Éd. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1996, p. 17-54.
- [21] F. Réjasse, « Etude de la réactivité des dioxydes métalliques du groupe IVb en présence de carbone par une approche (micro)-structurale : Application à la modélisation des diagrammes de phases ternaires Me-C-O (où Me = Ti, Zr, Hf) », thèse, Université de Limoges, 2015.
- [22] S. K. Sarkar, A. D. Miller, et J. I. Mueller, « Solubility of Oxygen in ZrC », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, n° 12, p. 628-630, 1972.
- [23] A. Ouensanga et M. Dode, « Study of oxygen solubility in zirconium carbide at 1555 deg C with free carbon and in thermodynamical equilibrium conditions », *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, vol. 11, n° 1, p. 35-39, 1974.
- [24] P. Barnier et F. Thévenot, « Synthesis and hot-pressing of single-phase ZrC_xO_y and two-phase ZrC_xO_y-ZrO₂ materials », *Int. J. High Technol. Ceram.*, vol. 2, n° 4, p. 291-307, janv. 1986.
- [25] W.-W. Xu, F. Xia, L. Chen, M. Wu, T. Gang, et Y. Huang, « High-temperature mechanical and thermodynamic properties of silicon carbide polytypes », *J. Alloys Compd.*, vol. 768, p. 722-732, nov. 2018.
- [26] E. D. Whitney, « Polymorphism in Silicon Carbide », *Nature*, vol. 199, n° 4890, p. 278, juill. 1963.
- [27] K. Schönfeld, H.-P. Martin, et A. Michaelis, « Pressureless sintering of ZrC with variable stoichiometry », *J. Adv. Ceram.*, vol. 6, n° 2, p. 165-175, juin 2017.

- [28] R. Lucas *et al.*, « Elaboration of ZrC-SiC composites by spark plasma sintering using polymer-derived ceramics », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 10, Part A, p. 15703-15709, déc. 2014.
- [29] G. Antou *et al.*, « Thermomechanical properties of a spark plasma sintered ZrC-SiC composite obtained by a precursor derived ceramic route », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 643, p. 1-11, sept. 2015.
- [30] C. Musa *et al.*, « Processing, Mechanical and Optical Properties of Additive-Free ZrC Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering », *Mater. Basel Switz.*, vol. 9, n° 6, juin 2016.
- [31] D. Sciti, S. Guicciardi, et M. Nygren, « Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites », *Scr. Mater.*, vol. 59, n° 6, p. 638-641, sept. 2008.
- [32] V. M. Baranov, V. I. Knyazev, et O. S. Korostin, « The temperature dependence of the elastic constants of nonstoichiometric zirconium carbides », *Strength Mater.*, vol. 5, n° 9, p. 1074-1077, sept. 1973.
- [33] M. Gendre, A. Maître, et G. Trolliard, « Synthesis of zirconium oxycarbide (ZrC_xO_y) powders: Influence of stoichiometry on densification kinetics during spark plasma sintering and on mechanical properties », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n° 13, p. 2377-2385, nov. 2011.
- [34] X.-M. He, L. Shu, H.-B. Li, H.-D. Li, et S.-T. Lee, « Structural characteristics and hardness of zirconium carbide films prepared by tri-ion beam-assisted deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, n° 4, p. 2337-2344, juill. 1998.
- [35] K. Yamada et M. Mohri, « Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics », in *Silicon Carbide Ceramics—1: Fundamental and Solid Reaction*, S. Sömiya et Y. Inomata, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991, p. 13-44.
- [36] E. Schreiber et N. Soga, « Elastic Constants of Silicon Carbide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, n° 6, p. 342-342, 1966.
- [37] S. Hayun *et al.*, « Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS) », *Ceram. Int.*, vol. 38, n° 8, p. 6335-6340, déc. 2012.
- [38] R. Vassen et D. Stöver, « Processing and properties of nanograin silicon carbide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 10, p. 2585-2593, 1999.
- [39] Z. Aygüzer Yaşar, V. A. DeLucca, et R. A. Haber, « Influence of oxygen content on the microstructure and mechanical properties of SPS SiC », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 18, p. 23248-23253, déc. 2018.
- [40] H.-P. Martin, R. Ecke, et E. Müller, « Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by carbothermal reduction », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, n° 12, p. 1737-1742, nov. 1998.

- [41] R. Koc et S. V. Cattamanchi, « Synthesis of beta silicon carbide powders using carbon coated fumed silica », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 10, p. 2537-2549, mai 1998.
- [42] P. J. Guichelaar, « Acheson Process », in *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, A. W. Weimer, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997, p. 115-129.
- [43] A. Maitre et P. Lefort, « Solid state reaction of zirconia with carbon », *Solid State Ion.*, vol. 104, n° 1, p. 109-122, déc. 1997.
- [44] A. D. Mazzoni et M. S. Conconi, « Synthesis of Group IVB Metals Oxycarbides by Carboreduction Reactions », *Mater. Res.*, vol. 5, n° 4, p. 459-466, oct. 2002.
- [45] L.-M. Berger, W. Gruner, E. Langholf, et S. Stolle, « On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO₂ and ZrO₂ », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 17, n° 1, p. 235-243, mai 1999.
- [46] F. Réjasse, O. Rapaud, G. Trolliard, O. Masson, et A. Maître, « Experimental investigation and thermodynamic evaluation of the C–O–Zr ternary system », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 102, p. 100122-100135, oct. 2016.
- [47] J. B. Holt et S. D. Dunmead, « Self-Heating Synthesis of Materials », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 1, p. 305-334, août 1991.
- [48] J. Cruz Fernandes *et al.*, « X-ray diffraction characterisation of carbide and carbonitride of Ti and Zr prepared through reaction between metal powders and carbon powders (graphitic or amorphous) in a solar furnace », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 17, n° 6, p. 437-443, nov. 1999.
- [49] R. Pampuch et L. Stobierski, « Solid combustion synthesis of refractory carbides: (A review) », *Ceram. Int.*, vol. 17, n° 2, p. 69-77, janv. 1991.
- [50] G. H. Reynolds, J. C. Janvier, J. L. Kaae, et J. P. Morlevat, « Irradiation behavior of experimental fuel particles containing chemically vapor deposited zirconium carbide coatings », *J. Nucl. Mater.*, vol. 62, n° 1, p. 9-16, oct. 1976.
- [51] T. Ogawa, K. Ikawa, et K. Iwamoto, « Effect of gas composition on the deposition of ZrC-C mixtures: The bromide process », *J. Mater. Sci.*, vol. 14, n° 1, p. 125-132, janv. 1979.
- [52] K. Ikawa, « Vapor deposition of zirconium carbide-carbon composites by the iodide process », *J. Common Met.*, vol. 27, n° 3, p. 325-332, juin 1972.
- [53] T. Ogawa, K. Ikawa, et K. Iwamoto, « Chemical vapor deposition of ZrC within a spouted bed by bromide process », *J. Nucl. Mater.*, vol. 97, n° 1, p. 104-112, mars 1981.
- [54] Y.-G. Jung, S.-W. Park, et S.-C. Choi, « Effect of CH₄ and H₂ on CVD of SiC and TiC for possible fabrication of SiC/TiC/C FGM », *Mater. Lett.*, vol. 30, n° 5, p. 339-345, avr. 1997.

- [55] S. JACQUES, A. GUETTE, F. LANGLAIS, et R. NASLAIN, « C(B) materials as interphases in SiC/SiC model microcomposites », *J. Mater. Sci.*, vol. 32, n° 4, p. 983-988, févr. 1997.
- [56] J. C. Liao, J. L. Crowley, et P. H. Klein, « β -Silicon Carbide Prepared by Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition », in *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide II*, 1989, p. 20-25.
- [57] K. Minato et K. Fukuda, « Chemical vapor deposition of silicon carbide for coated fuel particles », *J. Nucl. Mater.*, vol. 149, n° 2, p. 233-246, juill. 1987.
- [58] M. Dollé, D. Gosset, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Simeone, et G. Baldinozzi, « Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 4, p. 2061-2067, janv. 2007.
- [59] C. Ang, T. Williams, A. Seeber, H. Wang, et Y.-B. Cheng, « Synthesis and Evolution of Zirconium Carbide via Sol-Gel Route: Features of Nanoparticle Oxide-Carbon Reactions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 4, p. 1099-1106, 2013.
- [60] V. Raman, O. P. Bahl, et U. Dhawan, « Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 10, p. 2686-2693, mai 1995.
- [61] M. D. Sacks, C.-A. Wang, Z. Yang, et A. Jain, « Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors », *J. Mater. Sci.*, vol. 39, n° 19, p. 6057-6066, oct. 2004.
- [62] Y. Kurokawa, S. Kobayashi, M. Suzuki, M. Shimazaki, et M. Takahashi, « Preparation of refractory carbide fibers by thermal decomposition of transition metal (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) alkoxide-cellulose precursor gel fibers », *J. Mater. Res.*, vol. 13, n° 3, p. 760-765, mars 1998.
- [63] Y. Yan, Z. Huang, X. Liu, et D. Jiang, « Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 44, n° 1, p. 81-85, oct. 2007.
- [64] Z. Omid, A. Ghasemi, et S. R. Bakhshi, « Synthesis and characterization of SiC ultrafine particles by means of sol-gel and carbothermal reduction methods », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 4, p. 5779-5784, mai 2015.
- [65] J. Li, J. Tian, et L. Dong, « Synthesis of SiC precursors by a two-step sol-gel process and their conversion to SiC powders », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, n° 11, p. 1853-1857, oct. 2000.
- [66] X. Y. Tao, W. F. Qiu, H. Li, T. Zhao, et X. Y. Wei, « New route to synthesize preceramic polymers for zirconium carbide », *Chin. Chem. Lett.*, vol. 23, n° 9, p. 1075-1078, sept. 2012.



- [67] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, et G. D. Sorarù, « Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, n° 7, p. 1805-1837, juill. 2010.
- [68] W. Verbeek, « Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride », US3853567A, 10-déc-1974.
- [69] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, et M. Imura, « Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus », *J. Mater. Sci.*, vol. 13, n° 12, p. 2569-2576, déc. 1978.
- [70] X. Yuan, H. Jin, X. Yan, L. Cheng, L. Hu, et Q. Xue, « Synthesis of ordered mesoporous silicon oxycarbide monoliths via preceramic polymer nanocasting », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 147, n° 1, p. 252-258, janv. 2012.
- [71] M. Huang, Y. Fang, R. Li, T. Huang, Z. Yu, et H. Xia, « Synthesis and properties of liquid polycarbosilanes with hyperbranched structures », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, n° 3, p. 1611-1618, août 2009.
- [72] T. H. Huang *et al.*, « One-pot synthesis and characterization of a new, branched polycarbosilane bearing allyl groups », *Chin. Chem. Lett.*, vol. 18, n° 6, p. 754-757, juin 2007.
- [73] H. Li *et al.*, « Polymer-ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 8, p. 2806-2811, avr. 2008.
- [74] P. Greil, « Polymer Derived Engineering Ceramics », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 2, n° 6, p. 339-348, 2000.
- [75] S. Park *et al.*, « Fabrication of three-dimensional SiC ceramic microstructures with near-zero shrinkage via dual crosslinking induced stereolithography », *Chem. Commun. Camb. Engl.*, n° 32, p. 4880-4882, août 2009.
- [76] R. Sreeja, B. Swaminathan, A. Painuly, T. V. Sebastian, et S. Packirisamy, « Allylhydridopolycarbosilane (AHPSC) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 168, n° 1-3, p. 204-207, avr. 2010.
- [77] S. Kaur, R. Riedel, et E. Ionescu, « Pressureless fabrication of dense monolithic SiC ceramics from a polycarbosilane », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, déc. 2014.
- [78] F. Dalcanale *et al.*, « Influence of carbon enrichment on electrical conductivity and processing of polycarbosilane derived ceramic for MEMS applications », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n° 15, p. 3559-3570, déc. 2014.
- [79] H. Wu, W. Zhang, et J. Zhang, « Pyrolysis synthesis and microstructure of zirconium carbide from new preceramic polymers », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 4, p. 5967-5972, mai 2014.
- [80] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, D. Sciti, et L. Silvestroni, « High temperature oxidation of Zr- and Hf-carbides: Influence of matrix and sintering additive », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, n° 15, p. 2867-2878, déc. 2013.

- [81] L. Silvestroni et D. Sciti, « Microstructure and properties of pressureless sintered ZrC-based materials », *J. Mater. Res.*, vol. 23, n° 7, p. 1882-1889, juill. 2008.
- [82] L. Silvestroni, D. Sciti, J. Kling, S. Lauterbach, et H.-J. Kleebe, « Sintering Mechanisms of Zirconium and Hafnium Carbides Doped with MoSi₂ », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° 7, p. 1574-1579, 2009.
- [83] R. M. Williams, B. N. Juterbock, C. R. Peters, T. J. Whalen, et A. H. Heuer, « Forming and Sintering Behavior of B- and C-Doped α and β -SiC », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, n° 4, p. c62-c64, 1984.
- [84] H. Tanaka, Y. Inomata, K. Hara, et H. Hasegawa, « Normal sintering of Al-doped β -SiC », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 4, n° 3, p. 315-317, mars 1985.
- [85] W. J. Clegg, « Role of Carbon in the Sintering of Boron-Doped Silicon Carbide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 5, p. 1039-1043, 2000.
- [86] C. Greskovich et J. H. Rosolowski, « Sintering of Covalent Solids », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, n° 7-8, p. 336-343, 1976.
- [87] H. Gu, Y. Shinoda, et F. Wakai, « Detection of Boron Segregation to Grain Boundaries in Silicon Carbide by Spatially Resolved Electron Energy-Loss Spectroscopy », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 2, p. 469-472, 1999.
- [88] L. Stobierski et A. Gubernat, « Sintering of silicon carbide II. Effect of boron », *Ceram. Int.*, vol. 29, n° 4, p. 355-361, janv. 2003.
- [89] P. Barnier, C. Brodhag, et F. Thevenot, « Hot-pressing kinetics of zirconium carbide », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 7, p. 2547-2552, juill. 1986.
- [90] X.-G. Wang, J.-X. Liu, Y.-M. Kan, et G.-J. Zhang, « Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M=V, Nb, and Ta) additions », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 8, p. 1795-1802, juill. 2012.
- [91] S. Dutta, « High-Strength Silicon Carbides by Hot Isostatic Pressing », *Solid State Phenomena*, p. 445-455, janv. 1991.
- [92] E. J. Lee, D. H. Lee, J. C. Kim, et D. J. Kim, « Densification behavior of high purity SiC by hot pressing », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 10, Part B, p. 16389-16392, déc. 2014.
- [93] R. S. Kumar, D. Sivakumar, et A. S. Gandhi, « Processing and properties of silicon carbide and its composites containing MoSi₂ and ZrB₂ », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 540, p. 107-114, avr. 2012.
- [94] E. A. Olevsky et L. Froyen, « Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° s1, p. S122-S132, 2009.
- [95] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, et M. Ohyanagi, « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 3, p. 763-777, févr. 2006.

- [96] T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, Y. Ohtsu, et H. Fujita, « Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method », *J. Mater. Sci.*, vol. 44, n° 6, p. 1641-1651, mars 2009.
- [97] L. Yu *et al.*, « Synthesis and densification of ultra-fine ZrC powders-effects of C/Zr ratio », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 81, p. 149-154, juin 2019.
- [98] A. Rahman, A. Singh, S. P. Harimkar, et R. P. Singh, « Mechanical characterization of fine grained silicon carbide consolidated using polymer pyrolysis and spark plasma sintering », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 8, p. 12081-12091, sept. 2014.
- [99] P. Barick, D. Chakravarty, B. P. Saha, R. Mitra, et S. V. Joshi, « Effect of pressure and temperature on densification, microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered silicon carbide processed with β -silicon carbide nanopowder and sintering additives », *Ceram. Int.*, vol. 42, n° 3, p. 3836-3848, févr. 2016.
- [100] F. Guillard, A. Allemand, J.-D. Lulewicz, et J. Galy, « Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 7, p. 2725-2728, janv. 2007.
- [101] H. F. Jackson et W. E. Lee, « 2.13 - Properties and Characteristics of ZrC », in *Comprehensive Nuclear Materials*, R. J. M. Konings, Éd. Oxford: Elsevier, 2012, p. 339-372.
- [102] Z. Li et R. C. Bradt, « Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 12, p. 4366-4368, déc. 1986.
- [103] Z. Li et R. C. Bradt, « Thermal Expansion of the Hexagonal (6H) Polytype of Silicon Carbide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, n° 12, p. 863-866, 1986.
- [104] R. G. Munro, « Material Properties of a Sintered α -SiC », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 26, n° 5, p. 1195-1203, sept. 1997.
- [105] P. V. Zubarev et L. N. Dement'ev, « Influence of the Type of Loading on High-Temperature Creep of Zirconium Carbide. », *Probl. Prochnosti*, vol. 5, n° 8, p. 61-64, 1973.
- [106] G. Antou, M. Gendre, E. Laborde, A. Maître, et G. Trolliard, « High temperature compressive creep of spark plasma sintered zirconium (oxy-)carbide », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 612, p. 326-334, août 2014.
- [107] R. Darolia et T. F. Archbold, « Plastic deformation of polycrystalline zirconium carbide », *J. Mater. Sci.*, vol. 11, n° 2, p. 283-290, févr. 1976.
- [108] M. L. Duval-Riviere, C. Carry, et J. Vicens, « Microstructural Study of Deformation Mechanisms in Polycrystalline α -SiC Deformed at High Temperature », *Phys. Status Solidi A*, vol. 155, n° 1, p. 63-82, 1996.

- [109] M. E. Sixta, X. F. Zhang, et L. C. D. Jonghe, « Flexural Creep of an in Situ-Toughened Silicon Carbide », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, n° 9, p. 2022-2028, 2001.
- [110] A. Lara, A. Muñoz, M. Castillo-Rodríguez, et A. Domínguez-Rodríguez, « High-temperature compressive creep of spark-plasma sintered additive-free polycrystalline β -SiC », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 12, p. 3445-3451, sept. 2012.
- [111] S. Shimada et T. Ishil, « Oxidation Kinetics of Zirconium Carbide at Relatively Low Temperatures », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 10, p. 2804-2808, oct. 1990.
- [112] G. A. Rama Rao et V. Venugopal, « Kinetics and mechanism of the oxidation of ZrC », *J. Alloys Compd.*, vol. 206, n° 2, p. 237-242, mai 1994.
- [113] J. B. Berkowitz-Mattuck, « High-Temperature Oxidation IV. Zirconium and Hafnium Carbides », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, n° 10, p. 1030-1033, janv. 1967.
- [114] T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, et Y. Iguchi, « High-Temperature Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride », *Mater. Trans. JIM*, vol. 38, n° 10, p. 821-835, 1997.
- [115] J. Eck, M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, E. Bêche, et F. Audubert, « Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 15, p. 2995-3004, nov. 2008.
- [116] M. Balat, G. Flamant, G. Male, et G. Pichelin, « Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, n° 3, p. 697-703, févr. 1992.
- [117] D. J. Park, Y. I. Jung, H. G. Kim, J. Y. Park, et Y. H. Koo, « Oxidation behavior of silicon carbide at 1200°C in both air and water-vapor-rich environments », *Corros. Sci.*, vol. 88, p. 416-422, nov. 2014.
- [118] Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, et J. R. Williams, « Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, n° 9, p. 4953-4957, avr. 2004.
- [119] J. Roy, S. Chandra, S. Das, et S. Maitra, « Oxidation behavior of silicon carbide-a review », *Rev Adv Mater Sci*, vol. 38, p. 29-39, août 2014.
- [120] S. Sagdic, I. Akin, F. Sahin, et O. Yucel, « Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered ZrC-SiC Composites », *TMS Annu. Meet.*, vol. 1, mai 2012.
- [121] D. Pizon, L. Charpentier, R. Lucas, S. Foucaud, A. Maître, et M. Balat-Pichelin, « Oxidation behavior of spark plasma sintered ZrC-SiC composites obtained from the polymer-derived ceramics route », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 3, p. 5025-5031, avr. 2014.

- [122] V. V. Vasiliev et E. V. Morozov, « Introduction », in *Advanced Mechanics of Composite Materials and Structures (Fourth Edition)*, V. V. Vasiliev et E. V. Morozov, Éd. Elsevier, p. xvii-xxv, 2018.
- [123] Ö. E. İşmal et R. Paul, « 17 - Composite textiles in high-performance apparel », in *High-Performance Apparel*, J. McLoughlin et T. Sabir, Éd. Woodhead Publishing, p. 377-420, 2018.
- [124] I. M. Low, « 1 - Advances in ceramic matrix composites: an introduction », in *Advances in Ceramic Matrix Composites*, I. M. Low, Éd. Woodhead Publishing, p. 1-6, 2014.
- [125] R. I. Todd, « 4 - Particulate composites », in *Ceramic-Matrix Composites*, I. M. Low, Éd. Woodhead Publishing, 2006, p. 99-128.
- [126] R. Zhang, X. Hou, C. Ye, et B. Wang, « Enhanced mechanical and thermal properties of anisotropic fibrous porous mullite–zirconia composites produced using sol-gel impregnation », *J. Alloys Compd.*, vol. 699, p. 511-516, mars 2017.
- [127] L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, et Y. Zhou, « Pressureless sintering of ZrC-based ceramics by enhancing powder sinterability », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, n° 4, p. 516-521, juill. 2011.
- [128] W. Bao *et al.*, « Structural evolution in ZrC-SiC composite irradiated by 4 MeV Au ions », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 434, p. 23-28, nov. 2018.
- [129] B. X. Ma, W. B. Han, et X. H. Zhang, « Microstructure and Mechanical Properties of Hot Pressed ZrC-SiC-ZrB₂ Composites », in *High-Performance Ceramics VI*, vol. 434, p. 173-177, 2010.
- [130] L. Yu, L. Feng, et S.-H. Lee, « In situ synthesis, microstructure and mechanical properties of nano-structured SiC-ZrC composite prepared by spark plasma sintering », *J. Alloys Compd.*, vol. 738, p. 301-306, mars 2018.
- [131] H. Wang, B. Gao, X. Chen, J. Wang, S. Chen, et Y. Gou, « Synthesis and pyrolysis of a novel preceramic polymer PZMS from PMS to fabricate high-temperature-resistant ZrC/SiC ceramic composite », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 27, n° 3, p. 166-173, 2013.
- [132] C. Huang, Z. Wang, et M. Wang, « Preparation, thermal cure and ceramization of liquid precursors of SiC-ZrC », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 36, p. 80-89, avr. 2016.
- [133] Z. Yu *et al.*, « Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp₂ZrCl₂ hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 6, p. 1291-1298, juin 2012.
- [134] F. Bouzat, S. Foucaud, Y. Leconte, A. Maître, et R. Lucas, « From click to ceramic: An efficient way to generate multielement Si/Zr/C clicked-polymer-derived ceramics (cPDC) », *Mater. Lett.*, vol. 106, p. 337-340, sept. 2013.

- [135] Q. Li *et al.*, « Fabrication of a ZrC–SiC matrix for ceramic matrix composites and its properties », *Ceram. Int.*, vol. 38, n° 5, p. 4379-4384, juill. 2012.
- [136] K. Jiang, Y. Y. Wang, C. L. Zhou, H. Li, et F. H. Yang, « Effects of Viscosity and Pressure on Microstructure and Properties of Cf/SiC-ZrB₂ Composites by PIP Process », *Key Engineering Materials*, p. 506–509, juill. 2016.
- [137] D. Pizon, R. Lucas, S. Foucaud, et A. Maitre, « ZrC SiC Materials from the Polymer-Derived Ceramics Route », *Adv. Eng. Mater.*, vol. 13, n° 7, p. 599-603, 2011.
- [138] R. Lucas, D. Pizon, E. Laborde, G. Troliard, S. Foucaud, et A. Maître, « A simple route for organic covalent grafting onto zirconium carbide particles », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 287, p. 411-414, déc. 2013.
- [139] H. Laadoua, R. Lucas, Y. Champavier, S. Foucaud, R. Zerrouki, et F. Brouillette, « Processing of in situ synthesized polycarbosilane-derived porous SiC using kraft pulp fibers », *Mater. Lett.*, vol. 191, p. 46-49, mars 2017.
- [140] K. T. Faber et A. G. Evans, « Crack deflection processes—I. Theory », *Acta Metall.*, vol. 31, n° 4, p. 565-576, avr. 1983.
- [141] R. Riedel et I.-W. Chen, *Ceramics Science and Technology, Volume 2: Materials and Properties*. John Wiley & Sons, 2011.
- [142] X.-F. Wang, J.-C. Liu, F. Hou, J.-D. Hu, X. Sun, et Y.-C. Zhou, « Synthesis of ZrC–SiC Powders from Hybrid Liquid Precursors with Improved Oxidation Resistance », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n° 1, p. 197-204, 2015.
- [143] S. Chen, Y. Gou, H. Wang, et J. Wang, « Fabrication and characterization of precursor-derived non-oxide ZrC–SiC multiphase ultrahigh temperature ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 16, p. 3843-3850, déc. 2016.
- [144] L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, et Y. Zhou, « Oxidation of ZrC–30vol% SiC composite in air from low to ultrahigh temperature », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 4, p. 947-954, avr. 2012.
- [145] Z. Fan *et al.*, « Oxidation behavior of fine-grained SiC–B₄C/C composites up to 1400 °C », *Carbon*, vol. 41, n° 3, p. 429-436, janv. 2003.
- [146] A. Paul, J. Binner, et B. Vaidyanathan, « UHTC Composites for Hypersonic Applications », in *Ultra-High Temperature Ceramics*, John Wiley & Sons, Ltd, p. 144-166, 2014.
- [147] M. Gendre, « *Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage « flash » de l'oxycarbure de zirconium* », thèse, Université de Limoges, 2010.
- [148] M. Seo, S. Kang, Y. Kim, et S.-S. Ryu, « Preparation of highly dispersed ultra-fine ZrC by combination of carbothermal reduction of ball-milled ZrO₂ and C mixture and bead milling », *ResearchGate*, vol. 41, p. 345-350, nov. 2013.

- [149] A. Dasan, R. Lucas, E. Laborde, C. Piriou, et S. Foucaud, « Towards a surface functionalisation and grafting of a polycarbosilane onto zirconium carbide particles for the development of hybrid core-shell structures », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 495, p. 143409, nov. 2019.
- [150] K. T. Jung et A. T. Bell, « The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 163, n° 1, p. 27-42, déc. 2000.
- [151] G. Antou, G. Mathieu, G. Trolliard, et A. Maître, « Spark plasma sintering of zirconium carbide and oxycarbide: Finite element modeling of current density, temperature, and stress distributions », *J. Mater. Res.*, vol. 24, n° 2, p. 404-412, févr. 2009.
- [152] H. Li *et al.*, « Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 4, p. 887-891, janv. 2008.
- [153] M. Schmidt *et al.*, « Molecular-Level Processing of Si-(B)-C Materials with Tailored Nano/Microstructures », *Chem. – Eur. J.*, vol. 23, n° 67, p. 17103-17117, 2017.
- [154] Q. Wen *et al.*, « Single-source-precursor synthesis of dense SiC/HfC_xN_{1-x}-based ultrahigh-temperature ceramic nanocomposites », *Nanoscale*, vol. 6, n° 22, p. 13678-13689, oct. 2014.
- [155] L. B. Capeletti, I. M. Baibich, I. S. Butler, et J. H. Z. dos Santos, « Infrared and Raman spectroscopic characterization of some organic substituted hybrid silicas », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 133, p. 619-625, déc. 2014.
- [156] Z. Yu, P. Zhang, Y. Feng, S. Li, et Y. Pei, « Template-Free Synthesis of Porous Fe₃O₄/SiOC(H) Nanocomposites with Enhanced Catalytic Activity », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, n° 8, p. 2615-2624, 2016.
- [157] G. R. Finlay, J. S. Hartman, M. F. Richardson, et B. L. Williams, « ²⁹Si and ¹³C magic angle spinning n.m.r. spectra of silicon carbide polymorphs », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 0, n° 3, p. 159-161, janv. 1985.
- [158] D. Korytko *et al.*, « Mesoporous silicon carbide via nanocasting of Ludox® xerogel », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 110, p. 108828-108839, nov. 2016.
- [159] F. Réjasse, M. Georges, N. Pradeilles, G. Antou, et A. Maître, « Influence of chemical composition on mechanical properties of spark plasma sintered boron carbide monoliths », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, n° 9, p. 3767-3772, 2018.
- [160] A. Chu *et al.*, « Carbothermal synthesis of ZrC powders using a combustion synthesis precursor », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 36, p. 204-210, janv. 2013.
- [161] J. Jiao, H. P. Qiu, X. Q. Li, J. H. Luo, et Y. Wang, « The Pyrolysis Processing of Polycarbosilane Studied by TG, XRF, IR, XRD, and XPS », *Key Engineering Materials*, p. 965-970, juin 2012.

- [162] B. Du *et al.*, « Preparation and structural evolution of SiOC preceramic aerogel during high-temperature treatment », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 1, p. 563-570, janv. 2018.
- [163] M. Li et D. P. Kim, « Silicate glass coated microchannels through a phase conversion process for glass-like electrokinetic performance », *Lab. Chip*, vol. 11, n° 6, p. 1126-1131, févr. 2011.
- [164] E. Osei-Agyemang, J. F. Paul, R. Lucas, S. Foucaud, et S. Cristol, « Periodic DFT and Atomistic Thermodynamic Modeling of Reactivity of H₂, O₂, and H₂O Molecules on Bare and Oxygen Modified ZrC (100) Surface », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 24, p. 12952-12961, juin 2014.
- [165] M. A. Gondal, T. A. Fasasi, U. Baig, et A. Mekki, « Effects of Oxidizing Media on the Composition, Morphology and Optical Properties of Colloidal Zirconium Oxide Nanoparticles Synthesized via Pulsed Laser Ablation in Liquid Technique », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, n° 6, p. 4030-4039, juin 2018.
- [166] H. Kitaoka, K. Ozawa, K. Edamoto, et S. Otani, « The interaction of water with oxygen-modified ZrC(100) surfaces », *Solid State Commun.*, vol. 118, n° 1, p. 23-26, mars 2001.
- [167] X. Yan, T. T. Tsotsis, et M. Sahimi, « Fabrication of high-surface area nanoporous SiOC materials using pre-ceramic polymer blends and a sacrificial template », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 210, p. 77-85, juill. 2015.
- [168] M. Georges, « Approche du frittage SPS de céramiques fines de carbure de bore : rôle des poudres initiales et de la mise en forme », thèse, Université de Limoges, 2016.
- [169] L. Feng, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, J. Watts, et Y. Zhou, « Densification, microstructure, and mechanical properties of ZrC–SiC ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, P. 5786– 5795, avr. 2019.
- [170] J. Li, « The focused-ion-beam microscope—More than a precision ion milling machine », *JOM*, vol. 58, n° 3, p. 27-31, mars 2006.
- [171] S. Canovic, T. Jonsson, et M. Halvarsson, « Grain contrast imaging in FIB and SEM », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 126, p. 012054, août 2008.
- [172] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, « Frittage: aspects physico-chimiques Partie 1: frittage en phase solide », *Tech. Ing. Sci. Fondam.*, vol. AFP4, n° AF6620, p. AF6620.1-AF6620.20, 2005.
- [173] X. Wei, C. Back, O. Izhvanov, O. L. Khasanov, C. D. Haines, et E. A. Olevsky, « Spark Plasma Sintering of Commercial Zirconium Carbide Powders: Densification Behavior and Mechanical Properties », *Materials*, vol. 8, n° 9, p. 6043-6061, sept. 2015.
- [174] F. Lomello, G. Bonnefont, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, et G. Fantozzi, « Processing of nano-SiC ceramics: Densification by SPS and mechanical characterization », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 3, p. 633-641, mars 2012.

- [175] L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang, et Y. Zhou, « Low temperature sintering of ZrC–SiC composite », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 41, p. 9816-9820, oct. 2011.
- [176] B. Núñez-González, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, et M. Nygren, « Spark-plasma-sintering kinetics of ZrC–SiC powder mixtures subjected to high-energy co-ball-milling », *Ceram. Int.*, vol. 39, n° 8, p. 9691-9697, déc. 2013.
- [177] E. Gross, D. B. Dahan, et W. D. Kaplan, « The role of carbon and SiO₂ in solid-state sintering of SiC », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 7, p. 2001-2005, juill. 2015.

Annexes

Annexe.1

A. Calculs des masses des réactifs pour la carboréduction

Pour une masse totale de mélange m_0 de 20 g, les masses de réactifs de départ (zircone et noir de fumée) ont été calculées comme suit :

$$\text{Masse de carbone : } m_c = \frac{(1+2x)M_c}{M_{ZrO_2}+(1+2x)M_c} m_0$$

$$\text{Masse de la zircone : } m_{ZrO_2} = \frac{M_{ZrO_2}}{M_{ZrO_2}+(1+2x)M_c} m_0$$

$$\text{La perte de masse théorique : } \Delta m = \frac{(1+x)M_{CO}}{M_{ZrO_2}+(1+2x)M_c} m_0$$

Ces équations ont été obtenues en se basant sur l'équation globale de carboréduction (cf. Eq II.1), où M_{ZrO_2} est la masse molaire de la zircone, M_c est la masse molaire du carbone, M_{CO} celle du monoxyde de carbone et m_0 la masse totale de mélange.

B. Calculs des nuances ZrC/polymère

Le volume du polymère (v_p) nécessaire pour la préparation des nuances est calculé comme suit :

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p}, m_p = \frac{m_{SiC} \cdot 100}{\eta_p}, m_{ZrC} = wt_{ZrC} \cdot m_0, m_{SiC} = wt_{SiC} \cdot m_0$$

Où :

$m_0 = 2 \text{ g}$: masse totale de l'échantillon ;

wt_{ZrC} : pourcentage massique de ZrC ;

wt_{SiC} : pourcentage massique de SiC ;

m_{ZrC} : masse de ZrC ;

m_{SiC} : masse de SiC ;

$\eta_p = 70\%$: rendement céramique du polymère ;

$\rho_p = 0,998 \text{ g/cm}^3$: masse volumique du polymère ;

m_p : la masse du polymère ;

V_p : volume du polymère.

Nuances	m_{ZrC} (mg)	m_{SiC} (mg)	m_p (mg)	V_p (μL)
ZrC/5wt% SiC	1900	100	143	143
ZrC/10wt% SiC	1800	200	286	286
ZrC/12,5wt% SiC	1750	250	357	358
ZrC/15wt% SiC	1700	300	428	429
ZrC/20wt% SiC	1600	400	571	573

Tableau.1 : Quantités de matières introduite dans chaque nuance de composition

C. Fonctionnalisation de ZrC par ACDMS

Pour une surface spécifique de la poudre ZrC broyée de $2,05 \text{ m}^2/\text{g}$, et en supposant une concentration maximale de groupes hydroxyles à la surface de ZrC de $10 \text{ OH}/\text{nm}^2$, la quantité molaire de OH (n_{OH}) est calculée comme suit :

Dans un gramme de poudre, la concentration de OH (C_{OH}) est égale à : $C_{OH} = 10 \cdot 2,05 \cdot 10^8 = 2,05 \cdot 10^9$ molécule de OH/nm^2

$$\text{D'où : } n_{OH} = \frac{2,05 \cdot 10^{19}}{Na} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mole de OH}/\text{nm}^2$$

Pour 140 équivalents molaires de ACDMS, une masse molaire (M_{ACDMS}) et une masse volumique (ρ_{ACDMS}) de $134,68 \text{ g}/\text{mole}$ et $0,891 \text{ g}/\text{mL}$ respectivement, le volume de ACDMS nécessaire à la réaction est :

$$V_{ACDMS} = \frac{n_{ACDMS} \cdot M_{ACDMS}}{\rho_{ACDMS}} = \frac{140 \cdot 3,4 \cdot 10^{-5} \cdot 134,68}{0,891} = 0,72 \text{ mL}$$

Impact de l'utilisation de polycarbosilane dans l'élaboration de composites ZrC/SiC par frittage SPS

Ces travaux de thèse ont été axés sur l'étude de l'impact de l'ajout d'un polycarbosilane comme source de SiC dans l'élaboration des composites ZrC/SiC par frittage SPS. L'enjeu principal de cette étude réside dans l'obtention de composites denses avec une distribution fine et homogène de la phase SiC au sein de la matrice ZrC. Pour ce faire, deux systèmes ZrC/polymère et ZrC fonctionnalisée/polymère ont été préparés en utilisant une voie dite « hybride ». Dans les deux cas de figure, les caractérisations microstructurales (MEB, MET) et chimiques (XPS) ont montré des similitudes avec la présence du polymère qui enrobe de manière homogène les particules de ZrC. La densification des deux systèmes a été entreprise par frittage SPS. Cette étape du procédé a nécessité la mise en place d'un traitement thermique de conversion/frittage spécifique qui a permis, après optimisation, d'obtenir des composites denses ($\rho_{\text{relative}} > 96\%$) à relativement basse température (1700 °C). L'impact de l'utilisation d'un polycarbosilane a été mis en exergue à travers une étude comparative avec un composite préparé à partir d'un mélange de poudres ZrC et SiC. Afin de compléter ces travaux, une étude à haute résolution des joints de grains par MET a montré des disparités suivant la fonctionnalisation ou non de la surface des poudres de ZrC.

Mots-clés : *Composites ZrC/SiC, polymère précéramique, SPS, fonctionnalisation*

Impact of the use of polycarbosilane in the production of ZrC / SiC composites by SPS sintering

This work focused on studying the impact of the addition of a polycarbosilane as SiC source in the production of ZrC / SiC composites by SPS sintering. The main challenge of this study lies in producing dense composites with a fine and homogeneous distribution of the SiC phase within the ZrC matrix. For this, two systems ZrC/polymer and ZrC functionalized/polymer were prepared using a so-called "hybrid" route. In both cases, the microstructural (SEM, TEM) and chemical (XPS) characterizations showed similarities with the presence of ZrC particles coated homogeneously by the polymer. The densification of the two systems was undertaken by SPS sintering. This step of the process required the implementation of a specific conversion/sintering heat treatment which, after optimization, made it possible to obtain dense composites ($\rho_{\text{relative}} > 96\%$) at relatively low temperatures (1700 °C). The impact of using a polycarbosilane was highlighted through a comparative study with a composite prepared from a mixture of ZrC and SiC powders. To complete this work, a high resolution study of grain boundaries by TEM showed disparities depending on the functionalization or not of the surface of ZrC powders.

Keywords : *ZrC/SiC composites, preceramic polymer, SPS sintering, functionalization*

