

# Chapitre V. Élaboration d'objets massifs comme absorbeurs solaires par pressage à chaud de polymères précéramiques et frittage de poudres céramiques

## I. Introduction

L'étude réalisée dans les chapitres 3 et 4 a démontré la faisabilité de préparer des nanocomposites sous forme de poudres par modification chimique de polycarbosilanes (chapitre 3) et de polysilazane (chapitre 4). Cependant et pour démontrer l'applicabilité de ces matériaux en tant que récepteurs surfaciques, notre objectif principal est d'élaborer des objets massifs dont l'une des faces serait utilisée comme récepteur surfacique. Dans ce contexte, ce chapitre 5 présente l'ensemble des résultats obtenus concernant la mise en forme des matériaux synthétisés dans les chapitres 3 et 4 qu'ils soient sous forme d'un polymère solide ou d'une poudre céramique amorphe et la caractérisation, en particulier optique, des objets massifs obtenus.

Comme déjà mentionné précédemment, deux stratégies peuvent être envisagées pour élaborer des objets massifs en utilisant la voie PDCs. Dans une première méthode, le polymère précéramique est compacté en une forme densifiée par déformation plastique du polymère à chaud. Le compact polymère ainsi élaboré est alors pyrolysé aux températures mises en œuvre dans les chapitres 3 et 4 pour former des objets massifs dans la forme qui a été imposée au polymère [1–6]. L'étape d'obtention d'une pièce massive peut être également réalisée post-pyrolyse (= frittage). Dans ce cas et dans une seconde stratégie, les poudres céramiques, préférentiellement amorphes et obtenues dans les chapitres 3 et 4 par pyrolyse directe des polymères, sont frittées [7–10]. Dans cette étude préliminaire de frittage des poudres, le frittage flash sans (*Rapid Hot Pressing, RHP*) et avec (*Spark Plasma Sintering, SPS*) courant pulsé sera mis en œuvre. Le principe de préparation des objets massifs de type nanocomposite tel que nous l'avons imaginé à partir des polymères précéramiques est schématiquement illustré sur la Figure V-1.

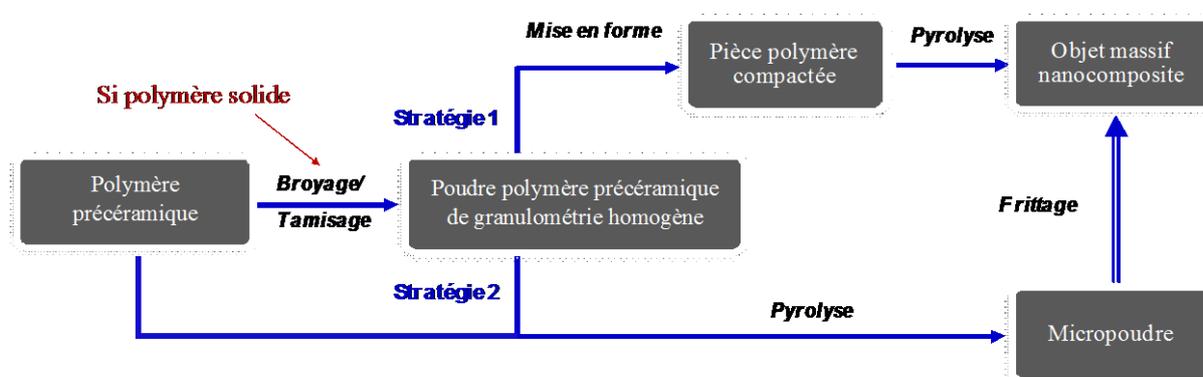


Figure V-1 : Schéma des deux stratégies appliquées pour la mise en forme d'objet massif nanocomposites préparés à partir de polymère précéramique

Il doit être précisé que le risque inhérent à la première stratégie réside dans le pouvoir de développer une densité suffisamment élevée dans le nanocomposite pour atteindre un bon niveau de performance mécanique en limitant le retrait volumique imposé par la décomposition du polymère. Par conséquent, certains polymères testés en pressage à chaud serviront également pour synthétiser des poudres qui seront frittées par RHP et/ou SPS tout en sachant que la structure des matériaux générée par frittage sera différente de celle obtenue par pressage à chaud de polymères ; cette dernière devrait être proche de celles obtenues pour les poudres étudiées dans les chapitres 3 et 4.

La première partie de cette étude présente la mise de forme par pressage à chaud des polymères étudiés dans la seconde partie du chapitre 3 (**AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5**) et dans le chapitre 4 (**HTTTi2.5** et **HTTTi5**). Les objets massifs générés sont caractérisés en détail par la suite. Comme nous le verrons, il s'avère difficile d'optimiser la densité des matériaux préparés alors que ces derniers présentent un réel potentiel comme absorbeurs solaires. Dans ce contexte, la seconde partie concerne une étude préliminaire sur la mise en forme de massifs céramiques par deux procédés de frittage flash sous charge de type RHP et SPS. Les poudres amorphes utilisées ici sont dérivées de l'**AHPCSB30**. L'objectif de cette seconde partie est de minimiser la porosité ouverte identifiée dans les objets massifs préparés par pressage à chaud des polymères et de déterminer leurs propriétés mécaniques.

## II. Élaboration d'objets massifs par pressage à chaud de polymères solides

Pour ce procédé, nous avons utilisé les polymères solides synthétisés dans les chapitres 3 (**AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5**) et 4 (**HTTTi5** et **HTTTi2.5**). À travers cette stratégie, il est nécessaire que le polymère soit solide à température ambiante et qu'il se déforme plastiquement par chauffage afin d'être compacté puis consolidé en une pièce qu'on appellera compact polymère. Il faut aussi qu'il soit suffisamment réticulé pour éviter sa fusion au cours de la montée en température et pour limiter le retrait volumique du compact polymère au cours de la conversion polymère → céramique pour obtenir des objets massifs dense et exempts de fissures. Cependant, il ne faut pas que ces polymères soient trop réticulés en raison de leur nature inélastique. La présence de groupements de type  $N(CH_3)_2$  ainsi que des liaisons pontées Si-N(CH<sub>3</sub>)-Ti dans leurs structures comme identifiés dans les chapitres 3 et 4 devraient aider à la plasticité du polymère à chaud. Ainsi, les polymères fraîchement synthétisés sont tout d'abord broyés et 1g de poudre polymère est placée dans un moule chauffant de  $\varnothing = 25\text{mm}$ . Celui-ci est scellé en boîte à gants avant d'être mis sous la presse pour être compacté à une température appropriée à laquelle le polymère se déforme plastiquement. Après refroidissement, le compact polymère est réticulé puis pyrolysé en un compact nanocomposite aux températures définies dans les chapitres 3 et 4 (Figure V-2).



Figure V-2 : Processus d'élaboration de pièces massives par pressage de polymères précéramiques

### II.1. Objets massifs par pressage à chaud des polycarbosilanes modifiés par Ti

#### II.1.1. Élaboration des matériaux

Comme nous avons vu dans le chapitre 3, la réaction entre l'AHPCS et le TDMATi conduit à un polymère insuffisamment réticulé pour être broyé puis mis en forme par pressage. Une étape de réticulation chimique au moyen du diméthylsulfure de borane (BDMS) avant la modification avec le TDMATi a alors été réalisée pour former le polymère **AHPCSB30Ti5** solide et facilement broyable. Afin d'avoir une étude comparative complète, nous avons également étudié le polymère **AHPCSB30** dérivé de la réaction entre l'AHPCS et le BDMS dont le pressage à chaud a déjà été réalisé par notre groupe [5,11,12]. Cette étude nous permettra de suivre l'effet de l'incorporation du titane à l'échelle moléculaire sur les propriétés des objets dérivés des polymères **AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5**.

L'**AHPCSB30** peut-être compacté ( $P = 80$  MPa) à  $120^{\circ}\text{C}$ ; température qui peut légèrement varier ( $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de la taille des moules de pressage et du contrôleur de température [5]. Le retrait volumique mesuré entre le compact polymère (moule de 13 mm de diamètre) et le compact céramique (après pyrolyse à  $1000^{\circ}\text{C}$ ) est de 52,7 % et la masse volumique du matériau obtenu est de  $2,39$  g/cm<sup>3</sup>.

La première partie de cette étude a consisté à confirmer et préciser ces valeurs avec un nouveau moule de pressage qui bénéficie d'un diamètre plus important (25 mm), plus étanche et d'un contrôle de température plus précis. Deux valeurs de charge appliquée, 80 MPa et 100 MPa ont également testées et quatre températures ont été testées : 100, 105, 110 et  $120^{\circ}\text{C}$  sachant que la décomposition du polymère commence à  $120^{\circ}\text{C}$  par ATG. La durée de pressage à température est fixée à 30 minutes et la rampe de chauffage à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les pièces sont ensuite pyrolysées à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 2h. Les échantillons sont appelés **AHPCSB30-X(Y)\_Z** avec X la température de pressage, Y la pression de pressage et Z les deux premiers chiffres de la température de pyrolyse (ex. 10 pour  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Les mesures par pesée hydrostatique pour différents échantillons dans l'éthanol sont présentées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées du polymère **AHPCSB30** après pyrolyse à  $1000^{\circ}\text{C}$  sous argon

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse volumique solide apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)
<b>AHPCSB30-100(80)_10</b>	2,09	2,43	14
<b>AHPCSB30-105(80)_10</b>	2,14	2,42	12
<b>AHPCSB30-110(80)_10</b>	2,14	2,44	12
<b>AHPCSB30-105(100)_10</b>	2,07	2,48	16

Tout d'abord, le pressage à  $120^{\circ}\text{C}$  génère du gaz et des bulles dans le compact polymère en raison d'un début de décomposition du polymère durant le pressage à chaud. Nous nous sommes donc limités à une température maximale de pressage de  $110^{\circ}\text{C}$ . Dans le Tableau V-1, on peut remarquer qu'une pression supérieure à 80 MPa ou une température inférieure à  $105^{\circ}\text{C}$  induit un niveau de porosité ouverte plus élevé dans les pièces après pyrolyse. Par ailleurs, le compact céramique **AHPCSB30-100(80)\_10** ne semble pas consolidé lors de sa manipulation, il s'effrite alors que le compact **AHPCSB30-105(100)\_10** explose au cours de la pyrolyse et les fragments contiennent des pores sans doute en raison d'une pression appliquée trop élevée ( $P = 100$  MPa) lors du pressage qui a empêché l'évacuation des gaz de

pyrolyse. Les échantillons **AHPCSB30-110(80)\_10** et **AHPCSB30-105(80)\_10** présentent les plus faibles taux de porosité et l'échantillon **AHPCSB30-110(80)\_10** (Figure V-3a) a donc été retenu pour la suite de l'étude bien que les valeurs de porosité restent élevées pour des objets massifs. Ceci résulte probablement du taux de réticulation élevé du polymère **AHPCSB30** qui se déforme peu plastiquement en température. L'ajout du TDMATi sur ce polymère et donc de groupements de fin de chaîne de type  $-N((CH_3)_2)_x$  devraient permettre d'améliorer cette plasticité en température puisque lors d'études précédentes, nous avons démontré l'intérêt d'introduire des fonctions de type alkylamino pour améliorer la plasticité voire la fusibilité de précurseurs de la phase Si-B-C-N [13,14].

Nous avons appliqué au polymère **AHPCSB30Ti5** les conditions de pressage retenues pour le polymère **AHPCSB30** : 110°C et 80 MPa. Pour la suite, les échantillons sont appelés **AHPCSB30-X\_Z** avec X la température de pressage et Z les deux premiers chiffres de la température de traitement thermique (ex. 10 pour 1000°C). La Figure V-3b présente les objets massifs **AHPCSB30Ti5-110\_10** formés à partir du polymère **AHPCSB30Ti5**.

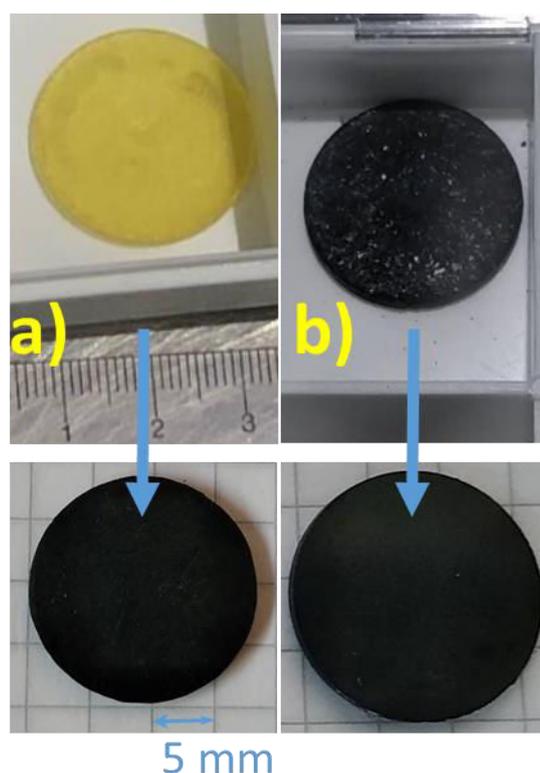


Figure V-3: Compacts polymères (haut) et céramiques (bas) formés à partir de a) **AHPCSB30** et b) **AHPCSB30Ti5**

La suite de l'étude a consisté à caractériser les objets massifs dérivés du polymère **AHPCSB30Ti5**. Leurs propriétés pourront être comparées à celles des objets massifs dérivés du polymère **AHPCSB30**.

### II.1.2. Évolution des propriétés structurales et optiques des pièces en fonction de leur température d'élaboration

Nous avons suivi l'évolution des propriétés structurales et optiques des pièces en les exposant à des températures de traitement thermiques sélectionnées entre 1000 et 1800°C. Nous avons ainsi isolé les objets après traitement thermique à 1400°C (**AHPCSB30Ti5-110\_14**, Figure V-4a)), 1600°C (**AHPCSB30Ti5-110\_16**, Figure V-4b)) et 1800°C (**AHPCSB30Ti5-110\_18**, Figure V-4c)) pour réaliser des caractérisations structurales et optiques.

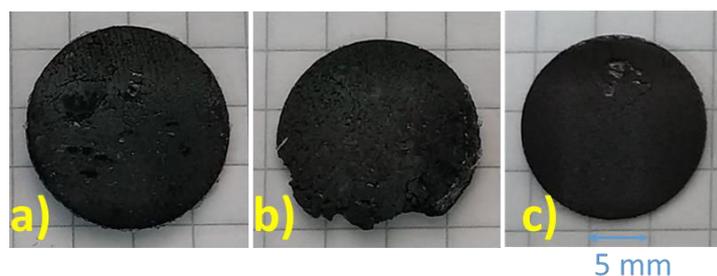


Figure V-4 : Pièces composites a) **AHPCSB30Ti5-110\_14**, b) **AHPCSB30Ti5-110\_16**, c) **AHPCSB30Ti5-110\_18**

L'aspect visuel de ces échantillons évolue comme l'illustre la figure ci-dessus. Alors que les échantillons formés à 1400°C (**AHPCSB30Ti5-110\_14**) semblent consolidés et facilement manipulables (bien que composé de fissures principalement surfaciques), on voit que plus la température de traitement thermique augmente plus la pièce semble fragile et friable, phénomène à relier sans doute au comportement thermique des céramiques suivi par ATG-HT jusqu'à 1800°C sous argon (voir Chapitre 3). Ces observations sont approfondies par mesures par pesée hydrostatique (Tableau V-2).

Tableau V-2 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées des polymères **AHPCSB30Ti5** et **AHPCSB30** après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse volumique solide apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)
<b>AHPCSB30-Ti5-110_10</b>	2,15	2,29	6
<b>AHPCSB30-Ti5-110_14</b>	2,28	2,57	11
<b>AHPCSB30-Ti5-110_16</b>	1,98	3,18	38
<b>AHPCSB30-Ti5-110_18</b>	2,34	3,27	29
<b>AHPCSB30-110_10</b>	2,14	2,44	12
<b>AHPCSB30-110_18</b>	2,33	2,85	18

Le Tableau V-2 confirme l'intérêt d'ajouter du TDMATi à l'**AHPCSB30** pour diminuer la porosité ouverte des objets massifs élaborés à 1000°C (**AHPCSB30Ti5-110\_10**) : une porosité ouverte de seulement 6% est calculée par pesée hydrostatique ce qui signifie une diminution de 50% par rapport à la porosité ouverte calculée dans l'échantillon **AHPCSB30-110\_10** obtenu dans les mêmes conditions et reportée dans ce même tableau. Comme déjà constaté sur les poudres, l'échantillon **AHPCSB30Ti5-110\_10** a une structure amorphe en DRX (Figure V-5).

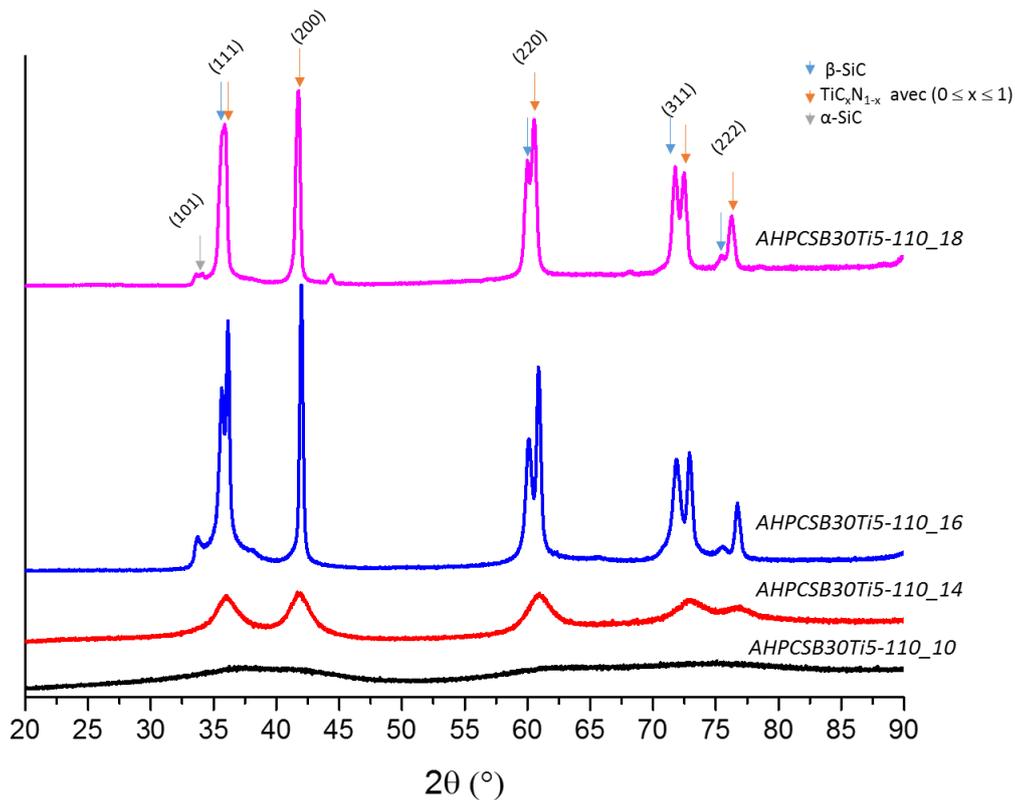


Figure V-5 : Diffractogrammes RX des pièces dérivées du polymère **AHPCSB30Ti5** après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Les mesures de masse volumique et de porosité ouverte par pesée hydrostatique dans l'éthanol (Tableau V-2) montrent une augmentation continue de la masse volumique solide apparente avec la température de traitement thermique appliquée aux objets en raison de la cristallisation progressive du matériau. À partir de 1400°C (**AHPCSB30Ti5-110\_14**), on voit émerger les pics de diffraction de la phase  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (Fiche PDF : 00-042-1488) et à partir de 1600°C (**AHPCSB30Ti5-110\_16**), ceux des phases  $\beta$ -SiC (Fiche PDF : 00-029-1129) et  $\alpha$ -SiC (Fiche PDF : 00-022-1317) dans le composite. Après un traitement thermique à 1800°C (**AHPCSB30Ti5-110\_18**), la position des pics de la phase  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) suggère une composition  $TiC_{0.95}N_{0.05}$  de la solution solide, très proche de ce qui avait été calculé pour les poudres préparées à la même température (solution solide  $TiC_{0.87}N_{0.13}$  ; chapitre 3). Bien que la masse volumique solide apparente augmente, le Tableau V-2 met en évidence une

augmentation significative de la porosité ouverte dans les objets massifs préparés à 1600 (AHPCSB30Ti5-110\_16) et 1800°C (AHPCSB30Ti5-110\_18) en raison du dégagement gazeux provoqué principalement par des réactions de carbo-réduction (voir ATG-HT des poudres correspondantes, chapitre 3) qui contribuent à la diminution de la teneur en azote des matériaux et à la formation inéluctable de pore dans le matériau. Cette porosité est largement supérieure à celle de l'échantillon de référence AHPCSB30\_18 et reportée dans le Tableau V-2. Bien que cette porosité ait probablement un effet sur la réponse optique de ces matériaux, les mesures de réflectance spectrale ont été réalisées sur ces massifs après polissage (Figure V-6). Il faut noter que la mesure de réflectance s'effectue sur deux appareillages différents en fonction de la longueur d'onde, les résultats sont ensuite réassemblés sur une seule figure.

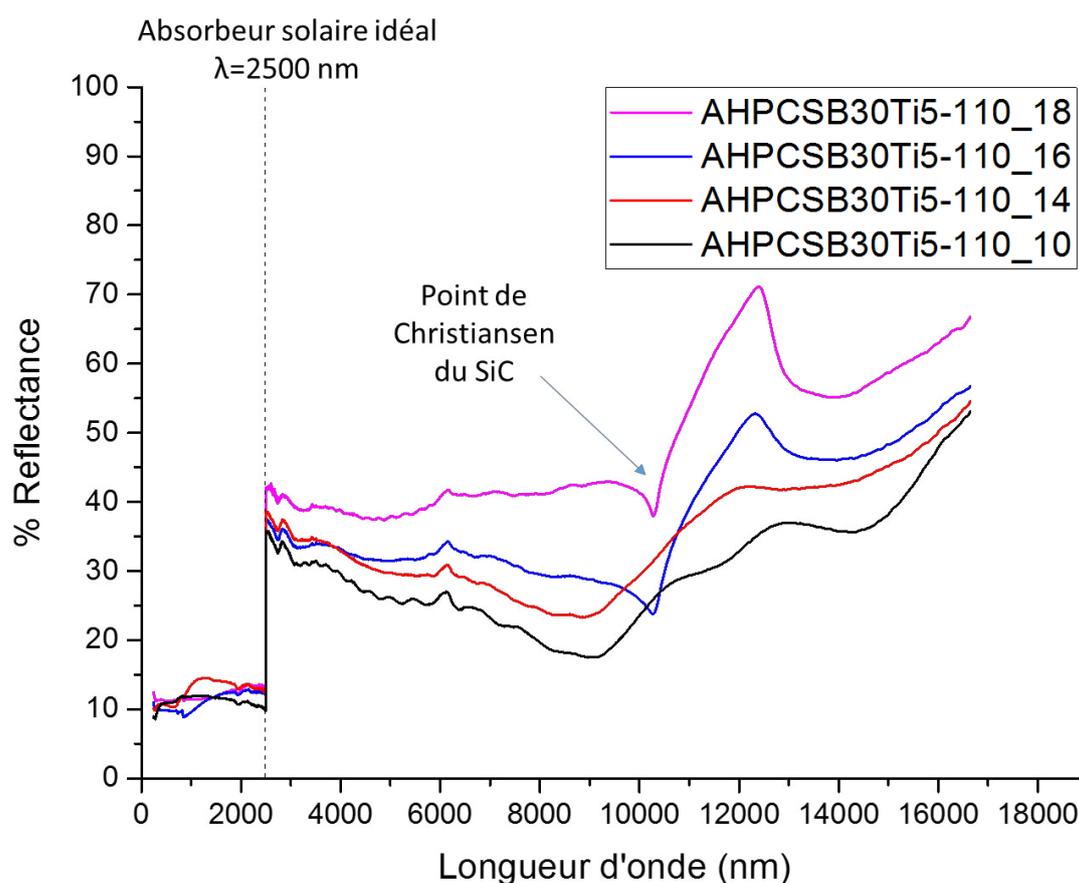


Figure V-6 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées du polymère AHPCSB30Ti5 et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

La réflectance d'un matériau absorbeur solaire idéal doit être minimale aux longueurs d'onde inférieures à 2500nm pour « absorber » un maximum dans cette gamme de longueurs d'onde [15–17]. Cette réflectance doit être maximale aux longueurs d'onde supérieures à 2500 nm afin de limiter les pertes par émission [15]. Alors que l'état cristallin des composites n'a que peu d'effet sur la réflectance dans le spectre solaire (la réflectance oscille entre 9 et 14% ce qui représente une valeur très prometteuse), on voit que la réflectance augmente en général avec

l'amélioration de l'état cristallin des composites dans le domaine de longueur d'onde situé entre 2500 nm et le point de Christiansen (longueur d'onde entre 2500 et 19000 nm correspondant à la plus basse réflectance et qui décrit la diffusion réduite de microstructures multiphases à des longueurs d'onde où leurs indices de réfraction sont identiques). Par ailleurs, l'amélioration de ce degré cristallin tend à stabiliser la réflectance dans ce domaine de longueur d'onde. Ces matériaux, quelle que soit leur température de préparation, ont une réflectance nettement plus élevée que le SiC (Figure V-7 [15]) au-dessus de 2500 nm.

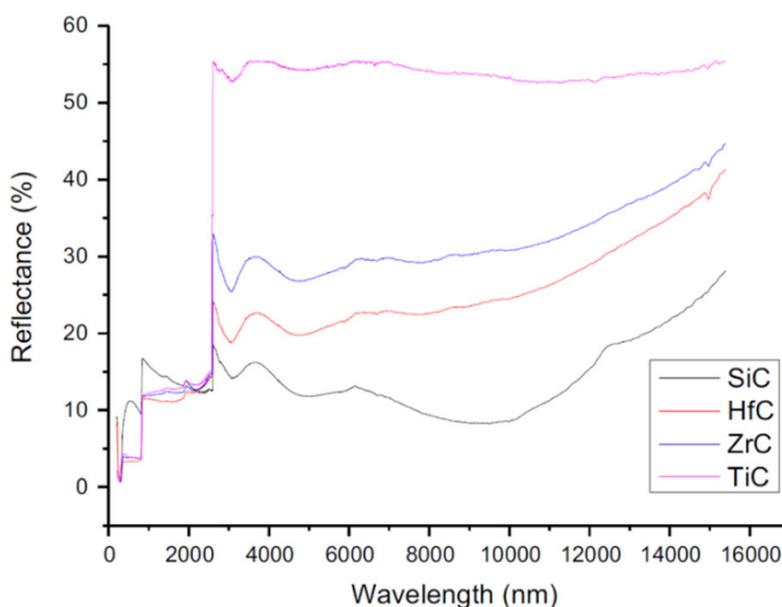


Figure V-7 : Mesures de réflectance spectrale de carbures de référence d'après Coulibaly et al. [15]

Parmi les échantillons analysés, le composite **AHPCSB30Ti5-110\_18** présente la meilleure sélectivité spectrale : faible réflectance en-dessous de 2500 nm et réflectance élevée au-dessus de 2500 nm. Nous avons retracé sur une même figure la réponse optique des échantillons **AHPCSB30Ti5-110\_10** et **AHPCSB30Ti5-110\_18** avec leurs analogues sans Ti (**AHPCSB30-110\_10** et **AHPCSB30-110\_18**) et préparés aux mêmes températures (Figure V-8).

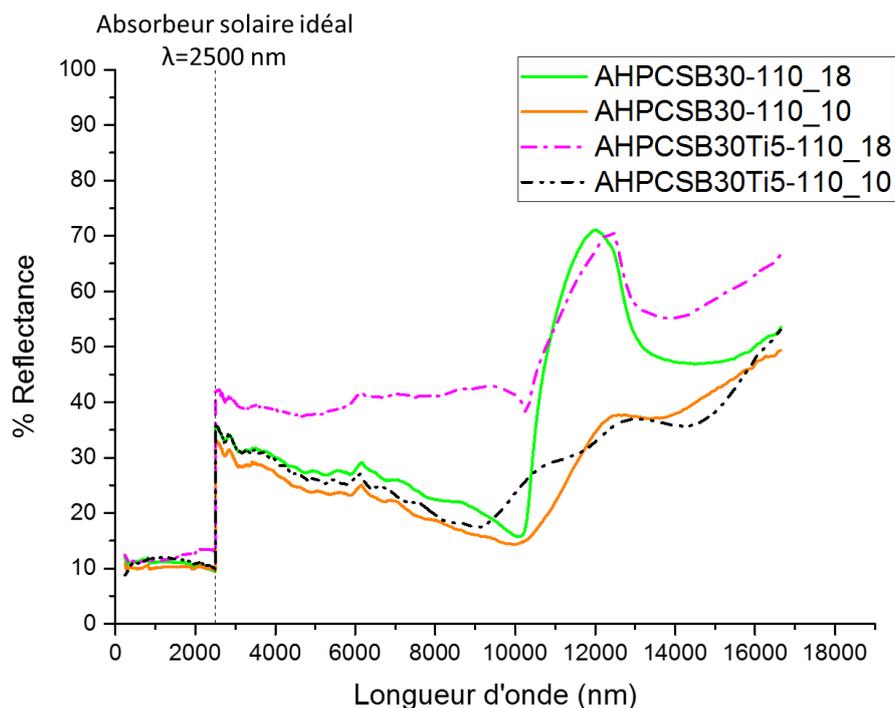


Figure V-8 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées des polymères **AHPCSB30Ti5** et **AHPCSB30** après pyrolyse à 1000 et 1800°C sous argon.

On note des valeurs de réflectance plus élevées au-dessus de 2500 nm en présence de la phase  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) de composition  $TiC_{0.95}N_{0.05}$  constituant l'échantillon **AHPCSB30Ti5-110\_18** alors que les échantillons préparés à 1000°C ont une réponse équivalente que ce soit avec ou sans titane. La présence de cette phase  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) de composition  $TiC_{0.95}N_{0.05}$  cristallisée tend à stabiliser la réflectance autour de 40% dans le domaine de longueur d'onde situé entre 2500 nm et le point de Christiansen. Dans les mêmes conditions de mesures, Coulibaly et *al.* [15] estime que le TiC (dense) présente une réflectance constante d'environ 55% entre 2500 et 16 000 nm (Figure V-7).

Le composite **AHPCSB30Ti5-110\_18** préparé dans le cadre de cette étude propose un comportement assez proche de celui du TiC en considérant que la fraction massique de la phase  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) est relativement faible, de l'ordre de 17m% à 25m%, dans le composite. Considérant la porosité de l'échantillon **AHPCSB30Ti5-110\_18** (la porosité tend à diminuer sensiblement la réflectance des matériaux), on peut estimer que cet échantillon a une très bonne sélectivité spectrale ce qui en fait un matériau très attractif pour l'application visée. Étant donné ses bonnes performances optiques, l'échantillon **AHPCSB30Ti5-110\_18** a été caractérisé mécaniquement. Les valeurs confirment la nature poreuse du composite puisqu'une dureté Vickers de  $5,3 \pm 2$  GPa a été mesurée par micro-indentation en comparaison au 32 GPa de référence du SiC. Cet échantillon a enfin été observé plus précisément par imagerie MEB (Figure V-9).

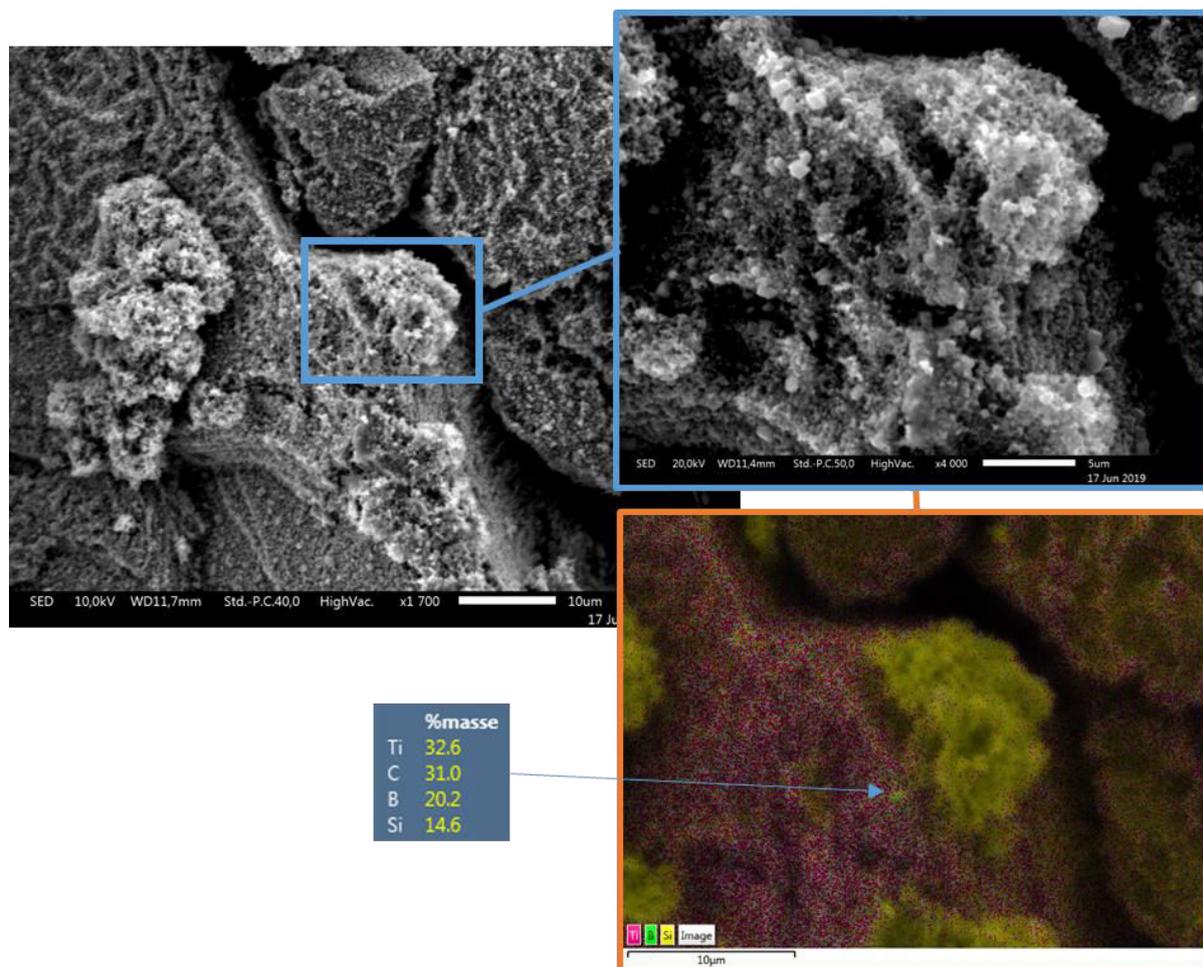


Figure V-9 : Images MEB de l'échantillon AHPCSB30Ti5-110\_18 et cartographie X associée

L'observation MEB met en évidence la nature poreuse de la surface du massif (ainsi que des macro-fissures). La cartographie X semble montrer la présence de cristaux de TiC en surface du composite ce qui pourrait signifier que certains des cristaux TiC migrent en surface des matériaux au cours de la montée en température. Les bonnes propriétés optiques de cet échantillon peuvent résulter de cette présence en surface de cristaux de TiC. Une étude de résistance à l'oxydation de ces matériaux s'avère indispensable en vue d'une éventuelle application comme absorbeurs solaires. Elle n'a pu être réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse mais devraient être étudiées dans le cadre d'un stage Master à compter de Janvier 2020.

## II.2. Objets massifs par pressage à chaud des polysilazanes modifiés par Ti

### II.2.1. Élaboration des matériaux-mécanisme de densification

Les deux formulations de polymères, **HTTTi5** et **HTTTi2.5**, dérivées de la modification de polysilazanes par le TDMATi, ont été pressés dans un moule chauffant en suivant la méthodologie appliquée pour les polycarbosilanes modifiés par Ti. Le cycle de pressage est donné sur la Figure V-10. Comme précédemment, la rampe de chauffage est fixée à 5 °C/min,

la durée de pressage à la température de pressage est fixée à 30 minutes et la pression est de 80 MPa.

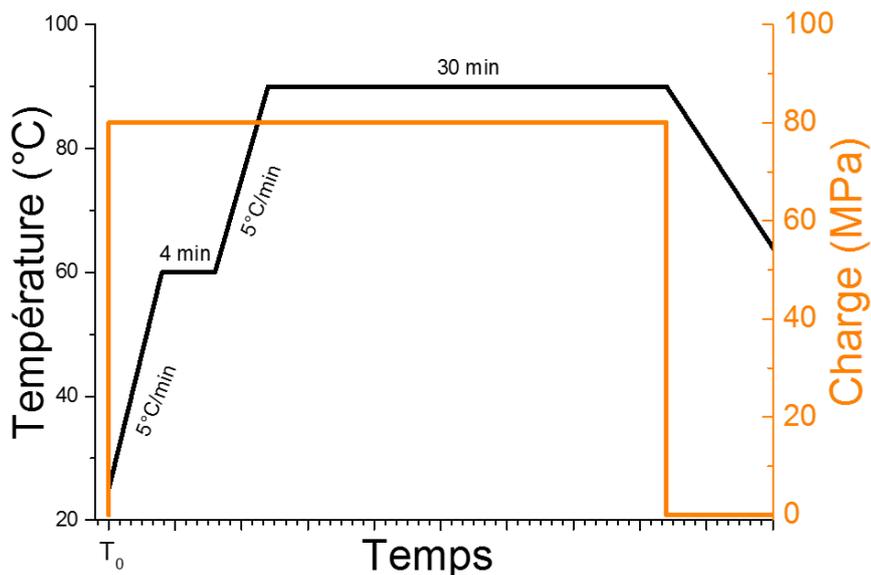


Figure V-10 : Cycle de pressage à chaud des polymères

Contrairement à la section précédente et aux essais de pressage à chaud réalisés sur les polymères **AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5** qui bénéficiaient d'études antérieures (pour **AHPCSB30**), notre premier travail a consisté ici à tester le pressage des polymères **HTTTi5** et **HTTTi2.5** en faisant varier plus largement la température de pressage.

Il faut préciser que les conditions de broyage sont identiques d'un échantillon à l'autre et que la pression a été fixée arbitrairement à 80 MPa pour chaque test de pressage. Afin de sélectionner une plage de température dans laquelle les tests peuvent être réalisés, il faut tout d'abord tenir compte des températures de décomposition des polymères correspondants. Les ATG du chapitre 4 ont montré que ces polymères ne se décomposaient pas avant 110°C. Nous avons ainsi testé 4 températures à 70, 80, 90 et 100°C mais la température de 70°C s'est avérée être trop faible puisqu'il ne fut pas possible de maintenir en forme le compact après sortie du moule. Les trois cycles de pressage à 80, 90 et 100°C ont permis la mise en forme des compacts polymères comme le montre la Figure V-11. Les pièces polymères sont appelées **HTTTiX-T** avec X le rapport Si/Ti et T la température de pressage.

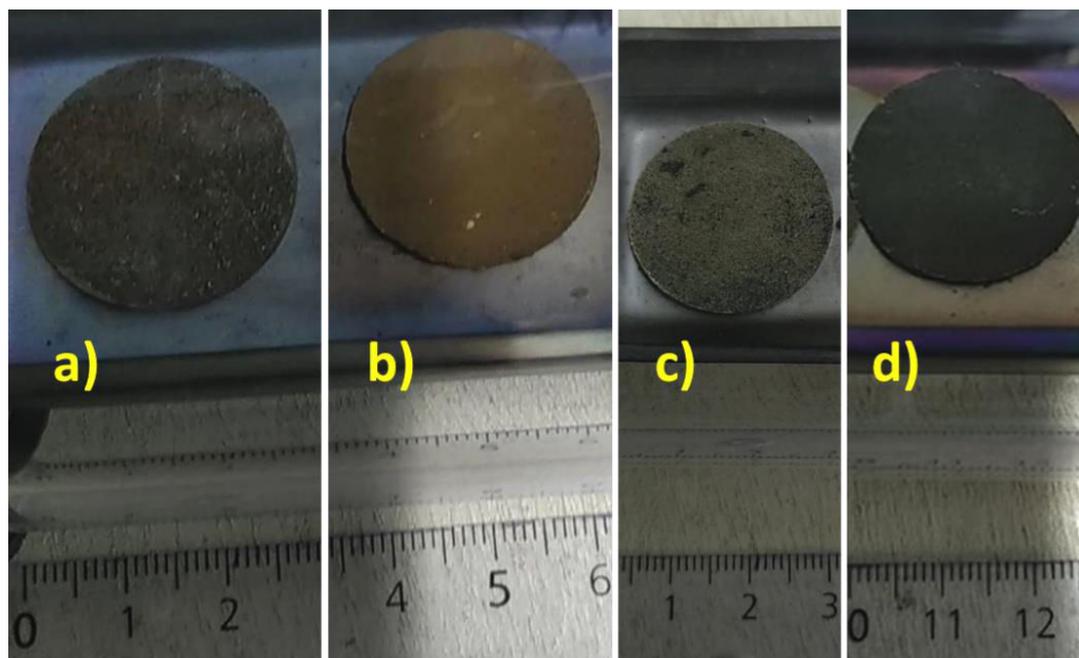


Figure V-11 : Compacts polymères formés à partir de a)  $\text{HTTTi}_{2.5-80}$ , b)  $\text{HTTTi}_{5-80}$ , c)  $\text{HTTTi}_{5-90}$  et d)  $\text{HTTTi}_{5-100}$

Ces pièces, d'une couleur noir-marron similaire à celle du polymère, reproduisent les dimensions du moule (diamètre de 25 mm) pour environ 2 mm d'épaisseur et semblent consolidées sans défauts apparents et différences à l'œil. Comme ces pièces sont sensibles à l'air et à l'humidité, elles sont directement pyrolysées en four à 1000°C sous débit d'argon pendant 2h pour les transformer en céramiques amorphes que l'on dénommera  $\text{HTTTiX-T}_{10}$  ( $X = 2.5, 5$  et  $T = 80, 90$  ou  $100$ ). Par rapport à l'élaboration de poudres, les rampes sont ici réduites à 1°C/min afin pour permettre la diffusion des gaz sans occasionner de dommages aux pièces (Figure V-12) [18] .

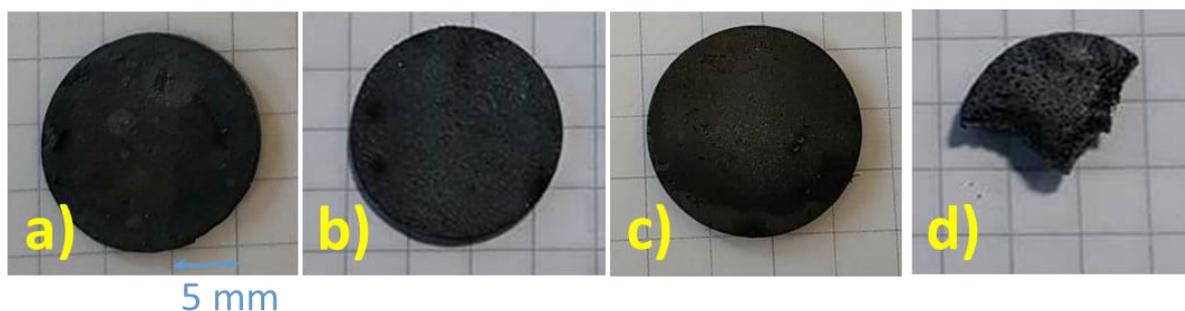


Figure V-12 : Pièces composites a)  $\text{HTTTi}_{2.5-80}_{10}$ , b)  $\text{HTTTi}_{5-80}_{10}$ , c)  $\text{HTTTi}_{5-90}_{10}$  et d)  $\text{HTTTi}_{5-100}_{10}$

La pièce  $\text{HTTTi}_{2.5-80}_{10}$  (Figure V-12a) est poreuse et particulièrement fragile et ne semble pas consolidée comme le sont les pièces  $\text{HTTTi}_{5-80}_{10}$  et  $\text{HTTTi}_{5-90}_{10}$ . Ceci est sans doute dû à la présence trop importante de groupements de type  $-\text{N}((\text{CH}_3)_2)_x$  dans le polymère  $\text{HTTTi}_{2.5}$  qui sont éliminés pendant la pyrolyse et qui induisent une trop forte perte de masse (+ 8% par rapport au polymère  $\text{HTTTi}_5$ ). À l'opposé, la pièce  $\text{HTTTi}_{5-100}_{10}$  casse au cours de la pyrolyse ce qui est habituellement attribué à un manque de porosité ouverte dans les

matériaux qui empêche l'évacuation des gaz de pyrolyse comme vu précédemment avec l'échantillon **AHPCSB30-105(100)\_10** [2,19]. L'observation d'un fragment de massif élaboré par pressage du polymère **HTTTi5** à 100°C puis pyrolyse à 1000°C (**HTTTi5-100\_10**) met en évidence des pores arrondis de très grande dimension dans la structure qui semblent indiquer un « piégeage » des gaz émanant du polymère au cours de la pyrolyse en raison d'un pressage trop important (Figure V-6). La taille de ces pores varie en 0,3 et 1 mm. Les observations des autres échantillons semblent montrer des structures plus homogènes et densifiées (**HTTTi5-80\_10** et **HTTTi5-90\_10**) avec tout de même des fissures dans ces pièces, dont les plus importantes dans l'échantillon **HTTTi5-90\_10**.

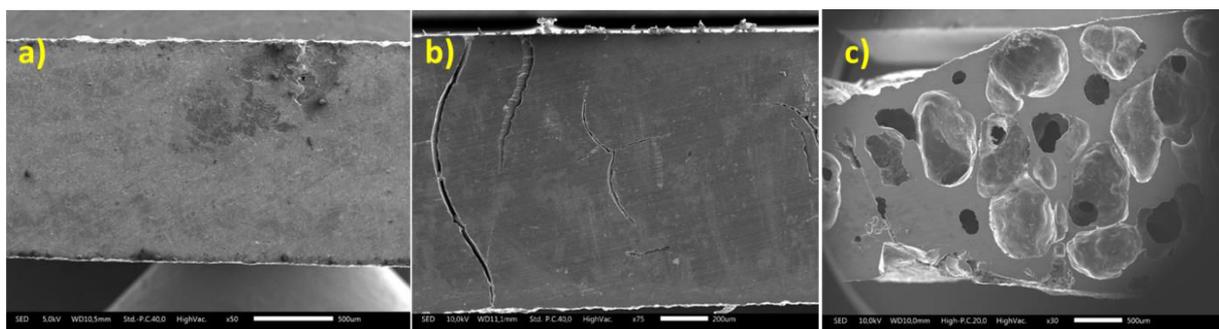


Figure V-13 : Images MEB en tranche des échantillons a) **HTTTi5-80\_10**, b) **HTTTi5-90\_10** & c) **HTTTi5-100\_10**

Ces résultats permettent de suggérer le mécanisme de densification des compacts crus au cours du pressage des polymères **HTTTi5**. Aux basses températures, les poudres de polymères se densifient par le réarrangement des particules entre-elles mais cela ne suffit pas à obtenir un compact consolidé ( $T_{\text{pressage}} < 70^{\circ}\text{C}$ ). Avec l'augmentation de la température de pressage, le polymère a commencé à se ramollir (70°C) mais insuffisamment pour que le compact se tienne après sortie du moule. À une température plus élevée ( $70 < T(^{\circ}\text{C}) < 100$ ), les particules ont été déformées et se ramollissent pour « fusionner » ensemble et former une structure plus dense. À plus haute température (100°C), la porosité résiduelle est probablement de nouveau réduite dans le compact polymère. Cependant et en raison de la nécessité d'évacuer les espèces gazeuses pendant la pyrolyse, le compact polymère conduit à un objet fissuré, contenant des trous ou même totalement détruit après pyrolyse. En conséquence, un certain niveau de porosité ouverte doit être maintenu dans le compact polymère afin de permettre une évacuation des gaz de pyrolyse. Nous avons complété nos investigations par des mesures de pesée hydrostatique dans l'éthanol (Tableau V-3). Ces mesures indiquent que la porosité ouverte des pièces reste inférieure à 10% pour celles obtenues par pressage du polymère à 80 (**HTTTi5-80\_10**) et 90°C (**HTTTi5-90\_10**) et confirment la présence de pores, potentiellement non débouchant, dans les fragments dérivés du polymère compacté à 100°C (**HTTTi5-100\_10**).

Tableau V-3 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées du polymère **HTTTi5** et pyrolysées à 1000°C sous argon

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse volumique solide apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)
<b>HTTTi5-80_10</b>	2,40	2,59	8
<b>HTTTi5-90_10</b>	2,40	2,57	7
<b>HTTTi5-100_10*</b>	2,22	2,52	12

\*Sur des fragments de pièces

Toutefois, ces résultats démontrent que le pressage à chaud de polymère ne permet pas de densifier de façon optimale les objets céramiques. La présence de cette porosité a des conséquences sur les propriétés mécaniques des objets, la dureté Vickers du massif **HTTTi5-80\_10** est d'environ  $13 \pm 2$  GPa. Pour la suite de notre étude, nous avons suivi le comportement thermique de la pièce **HTTTi5-80\_10** jusqu'à 1800°C sous argon (Figure V-14). Nous avons ainsi isolé les objets après traitement thermique de cet échantillon à 1400°C (**HTTTi5-80\_14** ; Figure V-14a), 1600°C (**HTTTi5-80\_16** ; Figure V-14b) et 1800°C (**HTTTi5-80\_18** ; Figure V-14c) pour réaliser des caractérisations structurales et optiques. Comme précédemment observé, on note que la fragilité de l'objet augmente en fonction de l'élévation de température de traitement thermique mais les compacts restent tout de même manipulables et avec une proportion de fissure limitée par rapport aux échantillons dérivés du polymère **AHPCSB30Ti5**.



Figure V-14 : Pièces composites a) **HTTTi5-80\_14**, b) **HTTTi5-80\_16** et c) **HTTTi5-80\_18**

### II.2.2. Évolution des propriétés structurales et optiques des pièces en fonction de leur température d'élaboration

Des mesures par pesée hydrostatique ont tout d'abord été réalisées dans l'éthanol sur les objets précédemment décrits (Tableau V-4).

Tableau V-4 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des pièces dérivées des polymères **HTTTi5** et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse volumique solide apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)
<b>HTTTi5-80_10</b>	2,40	2,59	8
<b>HTTTi5-80_14</b>	2,67	2,97	10
<b>HTTTi5-80_16</b>	2,14	3,97	46
<b>HTTTi5-80_18</b>	1,78	3,69	52

Les résultats reportés dans le Tableau V-4 peuvent directement être reliés au comportement thermique de la céramique sans mise en forme étudiée dans le chapitre 4 par ATG-HT : Les ATG-HT montraient en effet une stabilité thermique de celle-ci jusqu'à 1450°C. Dans le Tableau V-4, on voit en effet que la porosité ouverte de l'analogue massif n'évolue que très peu entre 1000 (**HTTTi5-80\_10**) et 1400°C (**HTTTi5-80\_14**) ce qui tend à confirmer la bonne stabilité de la structure après traitement à 1400°C. L'échantillon **HTTTi5-80\_14** a une dureté Vickers de  $15 \pm 2$  GPa qui augmente donc par rapport à celle de l'échantillon **HTTTi5-80\_10** ; plus probablement en raison de la cristallisation de la phase  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Au-dessus de 1450°C, une perte de masse continue était identifiée par ATG-HT en raison d'un dégagement gazeux provoqué principalement par des réactions de carboréductions qui contribuent à la diminution de la teneur en azote des matériaux et à la formation de composites TiC/SiC exempts de carbone libre. Le dégagement de ces gaz laisse inévitablement des pores dans la structure des objets massifs ce qui contribue à augmenter considérablement la porosité ouverte (Tableau V-4) dans les échantillons **HTTTi5-80\_16** et **HTTTi5-80\_18**. Bien que l'évolution structurale des objets massifs doive être similaire à celle de leur analogue sous forme de poudre et étudiée dans le chapitre 4, ces matériaux ont été étudiés par DRX avant d'aborder leur caractérisation optique. Les diffractogrammes RX sont présentés sur la Figure V-15.

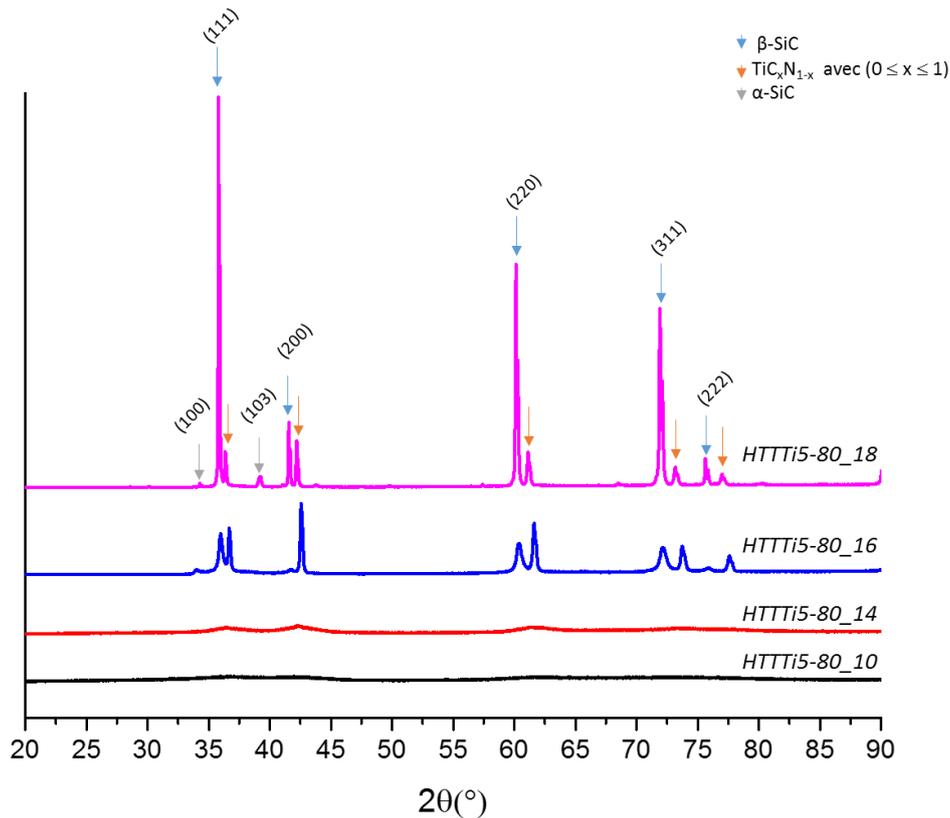


Figure V-15 : Diffractogrammes RX des pièces dérivées du polymère **HTTTi5** après pyrolyse à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Comme attendu, les objets massifs ont une structure amorphe après pyrolyse à 1000°C (**HTTTi5-80\_10**) comme le montre le diffractogramme de rayons X qui ne présente que des pics très diffus. Comme observé avec les poudres, les pics de diffraction de la phase  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (Fiche PDF : 00-042-1488) apparaissent après pyrolyse à 1400°C (**HTTTi5-80\_14**) alors que la phase  $\beta\text{-SiC}$  (Fiche PDF : 00-029-1129) n'est identifiable qu'à partir de 1600°C (**HTTTi5-80\_16**) à travers l'apparition des pics de diffraction des plans (111), (200), (220), (311) et (222). Après traitement thermique à 1800°C (**HTTTi5-80\_18**), on forme un composite  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )/SiC et la phase SiC existe sous les formes cristallines  $\beta$  et  $\alpha$ . La position des pics, et donc le paramètre de maille de la solution solide  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) suggère une composition  $\text{TiC}_{0.46}\text{N}_{0.54}$ , c'est-à-dire beaucoup plus riche en azote que précédemment mesuré sur poudre ( $\text{TiC}_{0.71}\text{N}_{0.29}$ ). Cette constatation pourrait indiquer que la décomposition des objets massifs au-dessus de 1450°C est plus lente que celle de leurs analogues sous forme de poudres en raison probablement de chemins de diffusion (pour les gaz) beaucoup plus perturbés et dont la proportion est sans doute plus faible dans les objets massifs que dans les poudres. La libération d'azote provoquée par les réactions de carboréduction est ainsi ralentie. Les mesures de réflectance spectrale ont été réalisées sur ces mêmes objets après polissage (Figure V-16).

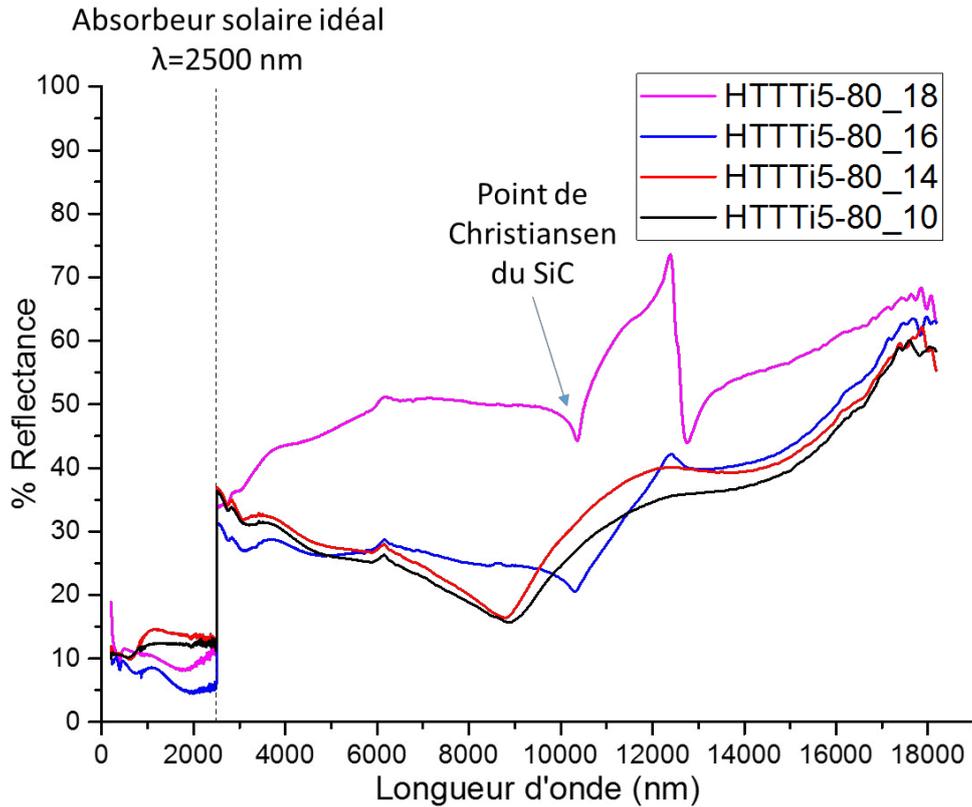


Figure V-16 : Mesures de réflectance spectrale des pièces dérivées du polymère **HTTTi5** et pyrolysées à différentes températures entre 1000 et 1800°C sous argon.

Le comportement optique de nos matériaux correspond au comportement typique d'un composite TiC/SiC [15] : une réflectance comprise entre 5 et 15% en-dessous de 2500 nm pour tous les échantillons et une augmentation brutale au-dessus de cette longueur d'onde et des différences notables entre les échantillons. Cette forte augmentation résulte de la présence d'une phase  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) dans le matériau. Alors que les valeurs de réflectance tendent à diminuer avec l'augmentation de la longueur d'onde jusqu'au point de Christiansen, on peut observer que l'échantillon **HTTTi5-80\_18** se distingue des autres échantillons par une valeur de réflectance supérieure entre 2500 et 18000 nm (avec un saut entre 10000 et 13000 nm) et qui tend même à augmenter jusqu'à une valeur d'environ 50% entre 2500 nm et 10000nm, c'est-à-dire le point de Christiansen, la longueur d'onde à partir de laquelle on retrouve le comportement optique caractéristique du SiC [20] du fait de la forte proportion de SiC dans notre composite. Les valeurs d'absorptivité, d'émissivité et de sélectivité des différents matériaux sont résumées dans le Tableau V-5. Elles sont comparées par rapports aux valeurs d'un absorbeur solaire idéal.

Tableau V-5 : Propriétés optiques calculées pour les échantillons dérivés du polymère **HTTTi5** et pyrolysés à 1400, 1600 et 1800°C sous argon.

Échantillons	$\alpha$ Absorptivité	$\epsilon$ Emissivité	$\alpha/\epsilon$ Sélectivité
<b>Absorbeur idéal</b>	1	0	$\infty$
<b>HTTTi5-80_14</b>	0,882	0,684	1,289
<b>HTTTi5-80_16</b>	0,918	0,684	1,343
<b>HTTTi5-80_18</b>	0,893	0,466	1,917

L'échantillon **HTTTi5-80\_18** possède le meilleur potentiel comme absorbeur solaire pour ce système et son comportement sélectif est également supérieur à celui d'**AHPCSB30Ti5-110\_18** (Figure V-17) alors que sa porosité est largement supérieure.

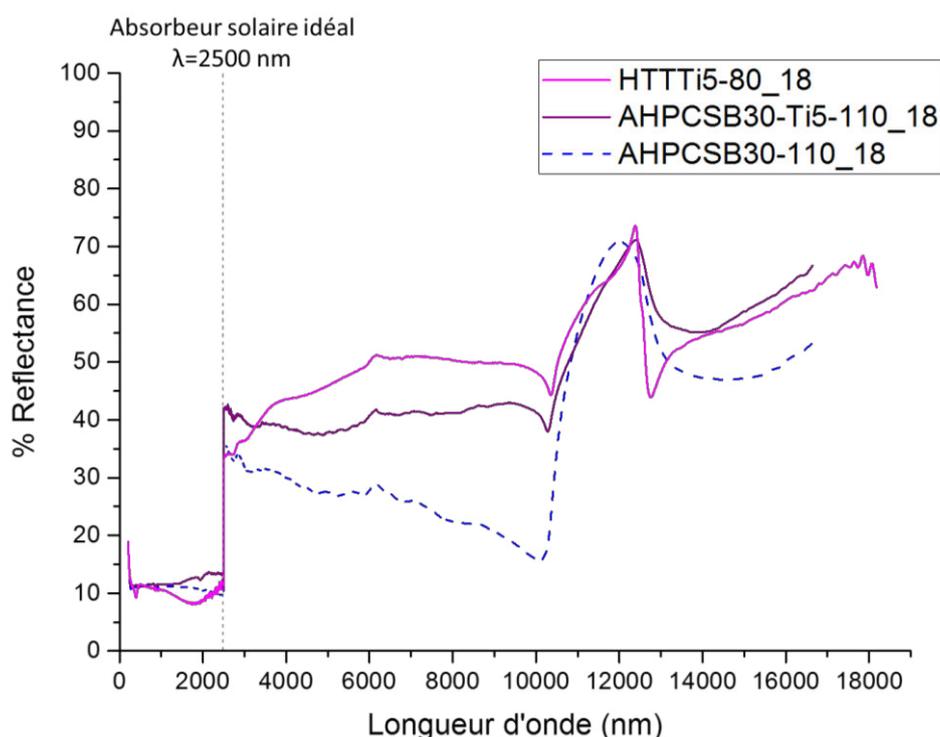


Figure V-17 : Comparaison de mesures de réflectance spectrale entre les échantillons **HTTTi5-80\_18**, **AHPCSB30Ti5-18** et **AHPCSB30-80\_18**

En effet, **HTTTi5\_80-18** possède le meilleur comportement de sélectivité spectrale des échantillons composites mis en forme, ici, par pressage à chaud de polymères précéramiques modifiées. Il semble qu'il y ait un effet combiné de la cristallinité des matériaux - les matériaux les plus cristallisés possèdent la meilleure sélectivité spectrale - et de la composition - la présence d'azote, au moins lié au titane, semble bénéfique. La structure de cet échantillon

**HTTTi5-80\_18** a été observée plus précisément par imagerie MEB couplée à une analyse EDX (Figure V-18).

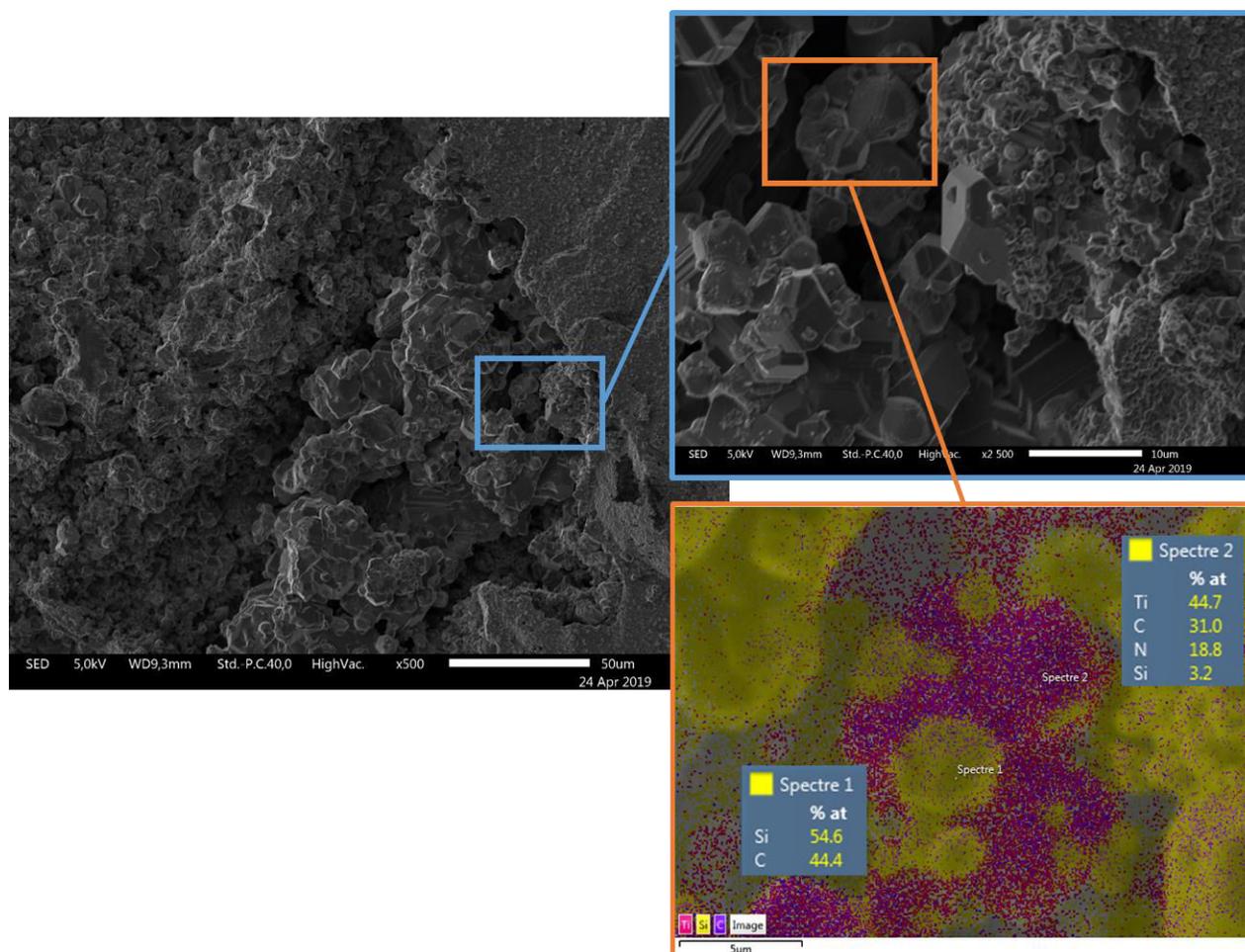


Figure V-18 : Images MEB du massif **HTTTi5-80\_18**

L'observation par MEB confirme la nature poreuse de l'échantillon à travers la présence de pores en surface du massif ainsi que l'état cristallin prononcé du matériau. L'analyse EDX confirme la présence d'azote et que celui-ci est lié au titane. La cristallisation des phases, entraîne l'affleurement en surface de nombreux cristaux  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) qui contribue probablement aux bonnes propriétés optiques de cet échantillon. Comme pour l'échantillon **AHPCSB30Ti5\_18**, cela pourrait altérer la résistance à l'oxydation de ce matériau qui n'a pas pu être réalisée mais qui va faire l'objet de travaux à travers un stage Master à compter de janvier 2020.

### II.3. Conclusions partielles

La voie PDCs permet l'élaboration de matériaux composites présentant des propriétés de sélectivité spectrale appropriées pour une potentielle application comme absorbeurs solaires.

En effet, la modification chimique de polymères commerciaux par un composé moléculaire à base de titane a permis l'élaboration de composite  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )/ Si(B,N)C qui peuvent être mis en forme d'objets massifs par pressage à chaud des polymères. L'évolution de composition chimique et structurale des matériaux est identique à celle des poudres issues de ces mêmes systèmes. Bien que non optimisées, les propriétés mécaniques de ces objets, en particulier ceux obtenus à 1800°C (les plus performants optiquement), restent limitées bien qu'une utilisation sous sollicitation soit possible. La libération de gaz au cours de la pyrolyse ou encore la cristallisation de la phase amorphe au-dessus de 1000°C et les pertes de masse subites par les matériaux au cours des traitements thermiques à haute température entraînent en effet de fortes contraintes, la présence de pores dans les objets massifs élaborés et un important retrait volumique. Néanmoins, nous pouvons tirer quelques enseignements de l'étude précédente et apporter des pistes de développement intéressantes. Tout d'abord, la présence d'une phase  $TiC_xN_{1-x}$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ) cristallisée est nécessaire pour maximiser la réflectance au-dessus de 2500 nm. Ensuite, la matrice du matériau composite doit être cristallisée pour proposer une réflectance maximale au-dessus de 2500 nm ce qui signifie que le matériau doit être préparé à haute température. Enfin, il semble que la présence d'azote soit bénéfique pour la sélectivité spectrale. Tout cela nous a amené en fin de thèse à considérer le frittage flash de poudres qui fait l'objet d'une étude préliminaire dans la suite de ce chapitre. En effet, le frittage flash implique de hautes températures ce qui doit permettre de cristalliser le matériau comme nous le verrons. Il peut être appliqué sur les poudres amorphes préparées dans les chapitres 3 et 4 ce qui permettra dans un futur proche d'élaborer les composites  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )/Si(B,N)C avec une porosité limitée et des propriétés mécaniques améliorées. Avant de se focaliser sur l'élaboration d'objets massifs composites, nous nous sommes attelés à étudier le frittage flash des poudres amorphes dérivées du polymère **AHPCSB30**.

### III. Mise en forme par frittage flash sous charge

Nous avons vu précédemment que les PDCs peuvent être produits sous la forme d'objets massifs par pyrolyse directe d'un compact polymère qui aura été préalablement obtenu par pressage à chaud d'un polymère solide. Des voies alternatives consistent à utiliser des polymères précéramiques comme liants (jusqu'à 30% en poids) [21–23] ou à préparer des poudres céramiques par pyrolyse directe des polymères précéramiques. Ces poudres pourront alors être frittées en utilisant un procédé de frittage tel que le pressage à chaud, le pressage isostatique ou encore le frittage flash en appliquant un courant électrique pulsé de forte intensité (SPS pour Spark Plasma Sintering) [7, 9, 24–26]. Bien que le contrôle de la structure du composite soit moins précis que la voie utilisant le pressage à chaud de polymère, cette approche est très attrayante pour élaborer des céramiques avec un taux de porosité

faible et un haut degré de cristallinité. Elle est aussi particulièrement intéressante pour fabriquer des objets massifs de composition complexe (ex. composées de trois éléments ou plus) par frittage de poudres PDCs qui ne peuvent pas être préparées par la technologie classique de métallurgie de poudres céramiques.

Dans cette seconde partie du chapitre 5 qui doit être considérée comme une étude préliminaire nécessaire à la mise en place du frittage de poudres PDCs de composition complexe, nous mettons en œuvre le frittage flash des poudres amorphes dérivées du polymère **AHPCSB30** (chapitre 3) avec (SPS) et sans (RHP) courant électrique pulsé ce qui permettra de comparer certains des résultats obtenus avec ceux issus du pressage à chaud de ce même polymère.

Nous avons en effet mentionné dans la première partie de ce chapitre que nous ajoutons du bore à l'échelle moléculaire sur l'AHPCS pour augmenter le degré de réticulation de l'AHPCS et obtenir un polymère réticulé solide **AHPCSB30** qui puisse être mis en forme par pressage à chaud (1<sup>ère</sup> partie de ce chapitre). Le bore a également un intérêt pour le frittage du SiC. Le SiC contient souvent une petite quantité d'additifs de frittage (par exemple, bore (B, au moins 0,3% en poids), carbone (C, 3% en poids)) [27,28] pour activer la poudre et favoriser son frittage à haute température (> 2000 °C) et sous haute pression. Le carbone inhibe le transport de masse inefficace, tandis que le bore favorise la diffusion et donc la densification du SiC. Puisque le polymère **AHPCSB30** conduit à des poudres SiC contenant du carbone libre et du bore, nous nous attendons à ce que le frittage de ces poudres permette d'obtenir des objets massifs avec une densité maximisée, de bonnes propriétés mécaniques et préparés à une température de frittage plus basse que ce qui est reporté dans la littérature pour le frittage de poudres dérivées de l'AHPCS (2100-2200 °C pour consolider les poudres par SPS et former des objets avec une densité relative de 95-96 %) [29,30]. Seuls les matériaux élaborés par le procédé RHP ont été caractérisés optiquement.

### III.1. Frittage SPS des poudres céramiques dérivées du polymère AHPCSB30

Le Spark Plasma Sintering (SPS) est une méthode de frittage non conventionnelle dérivé du pressage à chaud traditionnel et développée dès les années 60 par des chercheurs japonais [31]. Ces derniers ont mis ainsi au point un procédé auquel est associé des séries d'impulsions de courant électrique de forte intensité entraînant l'élévation de la température par effet Joule. Cette technique (Figure V-19) permet d'augmenter la cinétique de frittage et donc de réduire par là même le temps disponible pour le grossissement des grains.

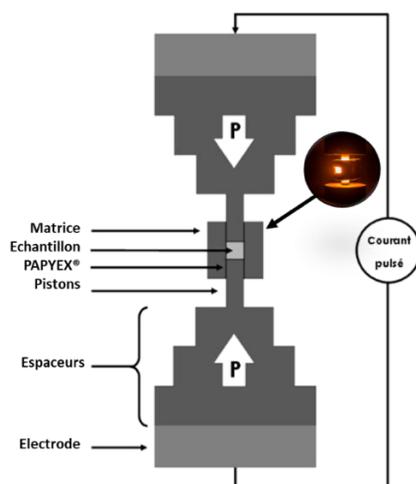


Figure V-19 : Schéma de principe d'un montage Spark Plasma Sintering

Expérimentalement, 1g de poudre, enveloppée de Papyex® (*Papyex, Mersen, France*), est placé dans une matrice en graphite ( $\varnothing=13\text{mm}$ ). L'enceinte de travail est placée sous un vide primaire dynamique (quelques Pascals). Un pré-compacte est réalisé avant le traitement thermique. Le four SPS utilisé est un montage Dr. Sinter SPS 825 (Fuji, Japon). La densification des pièces est réalisée à travers un cycle unique présenté en Figure V-20.

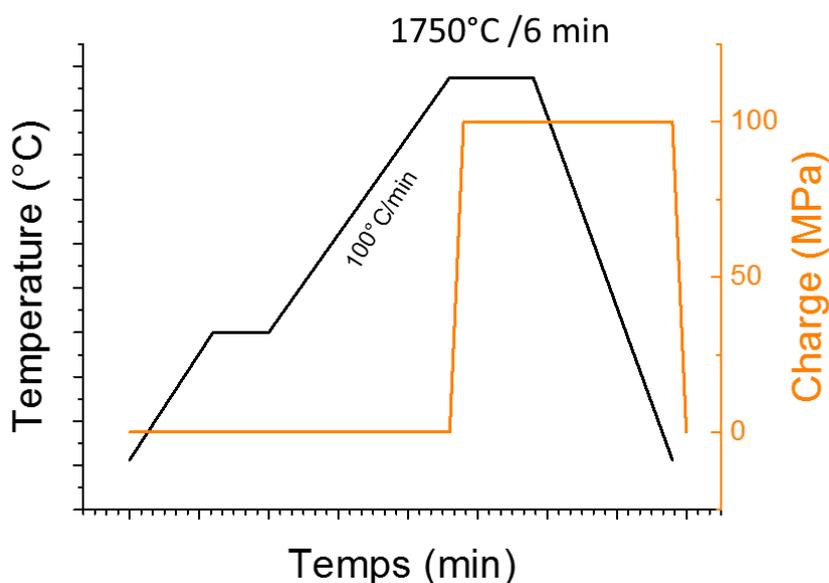


Figure V-20 : Paramètres du cycle SPS effectué

Il faut savoir que la densification peut être limitée par la présence de gaz piégés dans les pores du compact cru car lorsque la taille de ceux-ci diminue, la pression de gaz augmente. De ce point de vue, le frittage sous vide peut conduire à un meilleur taux de densification. Ceci permet entre-autres de réduire la porosité des matériaux crus, d'éliminer la porosité résiduelle pendant le frittage et d'atteindre des densités relatives élevées. Le frittage SPS a donc été mis en œuvre sous vide et la température de frittage et le temps de palier à cette température ont été

fixés à 1750°C et 6 min, respectivement. L'application de la charge à chaud permet d'améliorer la cinétique de densification.

### III.1.1. Mise en forme des poudres initiales

Le Tableau V-6 présente les échantillons étudiés : les poudres dérivées de la pyrolyse des polymères **AHPCSB30** à 800°C (**AHPCSB30\_8**) et à 1000°C (**AHPCSB30\_10**). Les formules chimiques  $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.03}\text{C}_{1.7}\text{H}_{0.8}\text{O}_{0.1}$  (**AHPCSB30\_8**) et  $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.03}\text{C}_{1.7}\text{H}_{0.5}\text{O}_{0.1}$  (**AHPCSB30\_10**) des poudres montrent que le rapport atomique Si/B est pratiquement inchangé par rapport à celui fixé dans le polymère ( $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.034}\text{C}_{1.6}\text{H}_{4.7}$ ). Le rapport Si/C montre un excès de carbone. Nous avons testé le frittage de ces poudres, amorphes, élaborées à deux températures différentes (800 et 1000°C) afin d'étudier leur effet sur la consolidation des objets massifs dérivés (voir chapitre 3).

Tableau V-6 : Récapitulatif des pièces élaborées par SPS

Polymère initial	Broyage polymère	T <sub>Pyrolyse</sub> (°C)	Broyage post-céramisation	T <sub>SPS</sub> (°C)	Nom échantillons
<b>AHPCSB30</b>	Broyage planétaire des polymères en jarre acier Inoxydable	800	Broyage manuel (désagglomération)	1750	<b>AHPCSB30_8_1750SPS</b>
<b>AHPCSB30</b>	Broyage planétaire des polymères en jarre acier Inoxydable	1000	Broyage manuel (désagglomération)	1750	<b>AHPCSB30_10_1750SPS</b>

Les échantillons frittés sont présentés sur Figure V-21 .

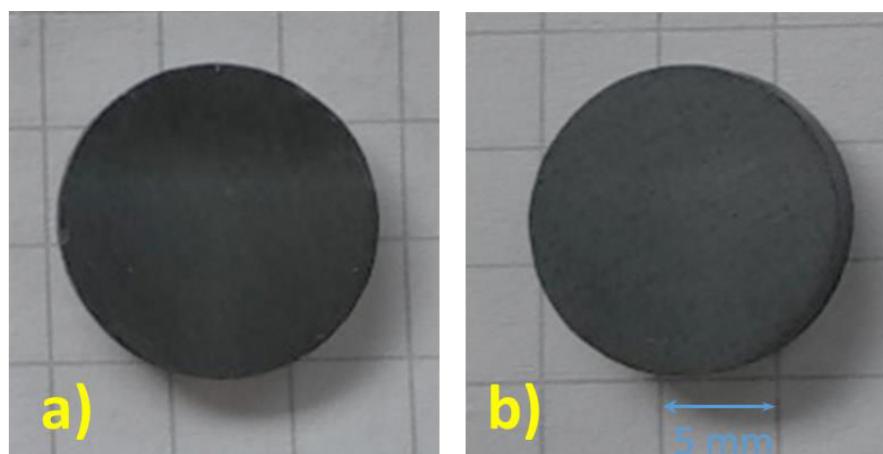


Figure V-21 : Photos des échantillons a) **AHPCSB30\_8\_1750SPS** et b) **AHPCSB30\_10\_1750SPS**

### III.1.2. Microscopie électronique à balayage et analyse dispersive en énergie

L'analyse EDX (Tableau V-7 & Tableau III-8) qui permet d'accéder à une formule chimique identique pour les deux échantillons,  $\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.2}\text{C}_{2.0}\text{O}_{0.1}$ , confirme la présence de bore dans les échantillons ainsi qu'un large excès de carbone (environ 20m%) dans ces objets. La teneur en oxygène reste faible.

Tableau V-7 : Analyse élémentaire par EDX des échantillons *AHPCSB30\_8\_1750SPS* et *AHPCSB30\_10\_1750SPS*

Échantillons	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	O (m%)
<b>AHPCSB30_8_1750SPS</b>	51	4	43	2
<b>AHPCSB30_10_1750SPS</b>	52	4	42	2

La caractérisation de ces objets par MEB (Figure V-22) met en évidence des surfaces avec une porosité résiduelle. Ces pores peuvent résulter du broyage que nous n'avons pas cherché à optimiser et donc d'une faible compaction des poudres avant le frittage, de pores liés aux dépôts gazeux subis lors du cycle de frittage (puisque le frittage est réalisé sous vide et à une température à laquelle la céramique se décompose) ou d'une température de frittage trop faible. Nous avons donc caractérisé ces objets par pesée hydrostatique.

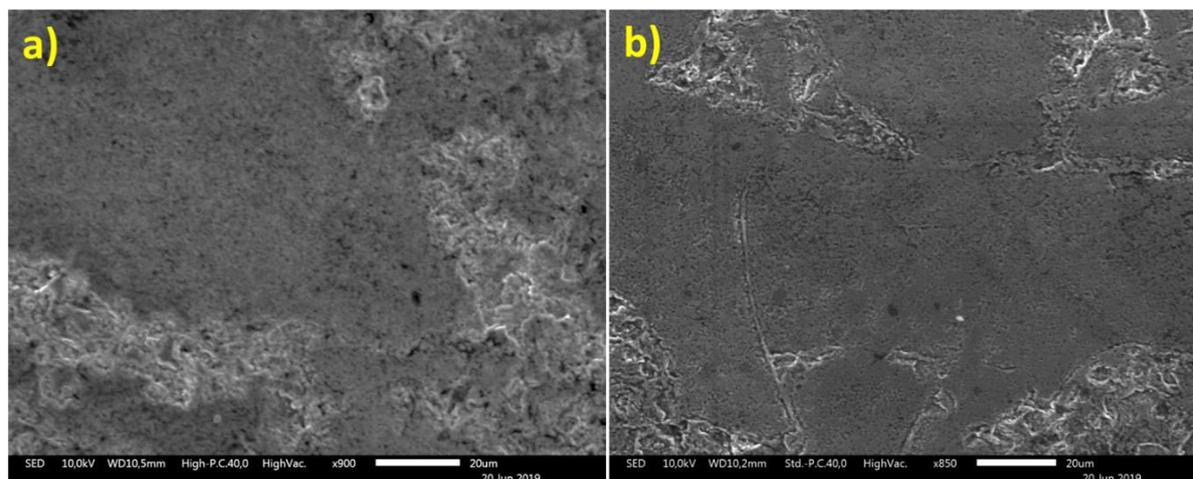


Figure V-22 : Images MEB des échantillons *AHPCSB30\_8\_1750SPS* (a) et *AHPCSB30\_10\_1750SPS* (b)

### III.1.3. Mesures par pesée hydrostatique

Les mesures par pesée hydrostatique (Tableau V-8) ont été réalisées dans l'éthanol. Les valeurs de porosité ouverte, faibles, de ces deux échantillons ne reflètent pas la porosité de surface observée sur les images MEB ci-dessus ce qui pourrait indiquer que la porosité en surface est causée par le polissage. On peut noter que les échantillons frittés par SPS possèdent une masse volumique solide apparente très élevée. En particulier, l'échantillon **AHPCSB30\_10\_1750SPS** possède la masse volumique solide apparente la plus élevée ce qui pourrait démontrer que le frittage des poudres dérivées de la pyrolyse de l'**AHPCSB30** à

1000°C soit plus efficace que celui des poudres dérivées de la pyrolyse de ce même polymère à 800°C. Les valeurs de masse volumique apparentes, inférieures au 3,21 g.cm<sup>-3</sup> théorique du SiC, indiquent toujours la présence de carbone libre mais dans des proportions très inférieures à celles déduites par analyse EDX. À travers la loi des mélanges, on calcule en effet que l'objet massif **AHPCSB30\_10\_1750SPS** contient 10 m% de carbone libre ( $\rho_{\text{graphite}} = 2,62 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Tableau V-8 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique et module de Young mesuré par échographie par impulsions ultrasonores des échantillons **AHPCSB30\_8\_1750SPS** et **AHPCSB30\_10\_1750SPS**

Échantillons	Pesée hydrostatique			Propriétés mécaniques
	Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse volumique solide apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Module de Young (GPa)
<b>AHPCSB30_8_1750SPS</b>	3,01	3,07	2	342
<b>AHPCSB30_10_1750SPS</b>	2,97	3,11	4	290

On remarque enfin que le module de Young augmentent logiquement avec la diminution de la porosité des matériaux [32].

### III.1.4. Identification des phases cristallines par diffraction des rayons X

Les phases en présence dans chacun des échantillons ont été identifiées par DRX (Figure V-23). La phase  $\beta$ -SiC (*Fiche PDF : 00-029-1129*) est identifiable à travers l'apparition des pics de diffraction des plans (111), (200), (220), (311) et (222). On note également la présence de carbone sous forme de graphite avec l'apparition du pic (002) à  $2\theta = 26^\circ$  mais pas la phase  $\alpha$ -SiC, à travers le pic de diffraction (101) qui doit apparaître à  $2\theta = 34.1^\circ$  (*Fiche PDF : 00-022-1317*). Le calcul, par la formule de Scherrer, des tailles de cristallites SiC montre que le frittage SPS accentue considérablement la cristallisation de la phase  $\beta$ -SiC (Tableau V-9) puisque des tailles de cristallites supérieures à 100 nm sont calculées. Les tailles des cristallites SiC sont très élevées et l'effet du bore n'est probablement pas étranger à cela. En effet, cela a été démontré expérimentalement sur d'autres systèmes PDCs, notamment les verres d'oxycarbure de bore et de silicium [33] ainsi que dans les céramiques de carbonitride de bore et de silicium [34, 35].

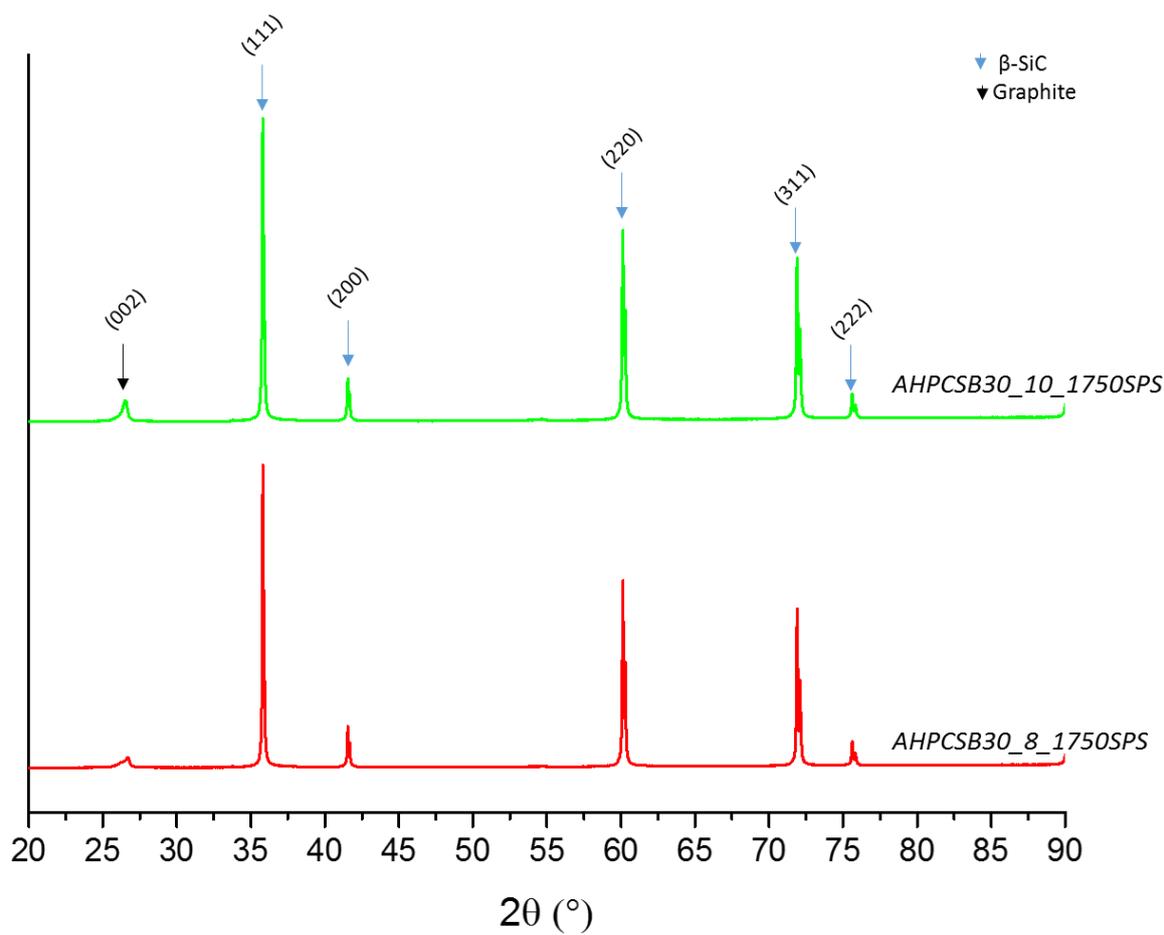


Figure V-23 : Diffractogrammes RX des pièces élaborées par SPS

Comme démontré par S. Kaur *et al.* [36], le paramètre de maille  $\beta$ -SiC n'est pas affecté par la teneur en bore des échantillons. Les valeurs calculées sont inférieures à celles trouvées pour les poudres de SiC sans bore préparées à 1900°C (non frittées sous pression) [36]. Considérant qu'une augmentation du paramètre de maille  $\beta$ -SiC est due à l'incorporation de bore dans la phase  $\beta$ -SiC [37] alors que sa réduction est associée à la formation d'une solution solide de SiC/C [38], ceci confirme les résultats de S. Kaur *et al.* dans un système similaire (poudres de SiC dopé B recuites à haute température) [36] : le bore n'est pas incorporé dans la phase  $\beta$ -SiC dans les échantillons frittés. Il reste donc probablement sous forme amorphe au contact du carbone également présent.

Tableau V-9 : Tailles de cristallites par DRX des massifs SPS

	Taille de cristallites ( $\beta$ -SiC ; (220)) (nm)	Paramètre de maille de la phase $\beta$ -SiC (nm)
<b>AHPCSB30_8_1750SPS</b>	113,1	0,435
<b>AHPCSB30_10_1750SPS</b>	92,3	0,435

### III.1.5. Conclusions

L'étude préliminaire menée par frittage SPS des poudres dérivées du polymère **AHPCSB30** et pyrolysées à 800 et 1000°C a montré que nous étions capables d'obtenir des objets massifs dérivés de ces poudres très cristallisés avec des masses volumiques solides apparentes proches de celle théorique du SiC et un faible taux de porosité ouverte. Ces résultats sont prometteurs pour la suite de cette étude sur le frittage SPS. Dans le cadre de ce chapitre, nous avons décidé de mettre en œuvre un second type de frittage flash, le RHP qui n'utilise pas de courant pulsé.

### III.2. Frittage RHP des poudres céramiques dérivées du polymère AHPCSB30

Les essais de frittage RHP ont été menés à l'institut de chimie inorganique (IIC) de l'académie des sciences de Slovaquie (SAS) à Bratislava (Slovaquie). Il s'agit d'un procédé de frittage sous charge (50 MPa) à 1750 et 1800°C (chauffage résistif) sous argon sans application de courant électrique au contact de l'échantillon. Les conditions de frittage étant différentes (charge et atmosphère), il est par conséquent difficile de comparer les résultats obtenus avec ceux du frittage SPS. Néanmoins, nous allons pouvoir comparer les résultats présentés dans cette partie avec ceux obtenus par pressage à chaud du polymère **AHPCSB30**.

La Figure V-24 représente le profil de température mis en œuvre pour le frittage des poudres céramiques obtenues par pyrolyse directe du polymère **AHPCSB30** à 800°C sous argon (Tableau V-10). Les objets massifs résultants sont appelés **AHPCSB30\_8\_1750RHP** et **AHPCSB30\_8\_1800RHP**.

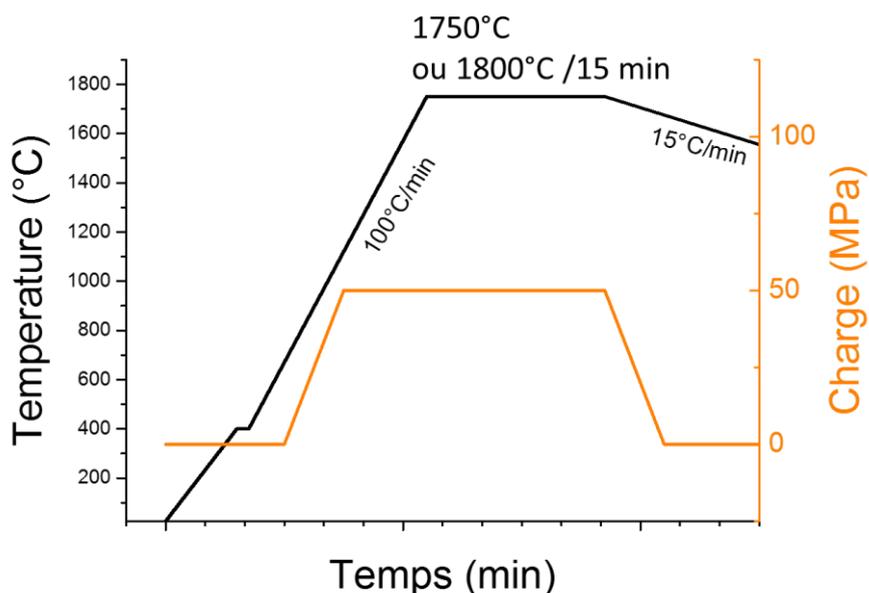


Figure V-24 : Paramètres du cycle RHP effectué

Tableau V-10 : Récapitulatif des pièces élaborées par RHP

Polymère initial	Broyage polymère	T <sub>Pyrolyse</sub> (°C)	Broyage post-céramisation	T <sub>RHP</sub> (°C)	Nom échantillons
AHPCSB30	Broyage manuel	800	Broyage automatique en agate (2h)	1750	AHPCSB30_8_1750RHP
AHPCSB30	Broyage manuel	800	Broyage automatique en agate (2h)	1800	AHPCSB30_8_1800RHP

Les pièces massives ont un diamètre d'environ 20 mm après frittage RHP (Figure V-25) et sont facilement manipulables. Elles ont été polies au papier SiC jusqu'à 5 µm pour être caractérisées en détails comme le présente la partie suivante.

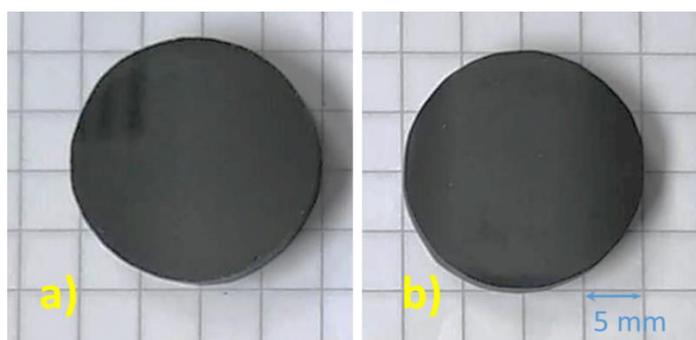


Figure V-25: Photo des échantillons a) AHPCSB30\_8\_1750RHP et b) AHPCSB30\_8\_1800RHP

### III.2.1. Microscopie électronique à balayage et analyse dispersive en énergie

Les analyses élémentaires des échantillons obtenues par EDX sont reportées dans le Tableau V-11.

Tableau V-11 : Analyse élémentaire par EDX des échantillons AHPCSB30\_8\_1750RHP et AHPCSB30\_8\_1800RHP

Échantillons	Si (m%)	B (m%)	C (m%)	O (m%)	Formule chimique
AHPCSB30_8_1750RHP	56,1	4,1	38,7	1,1	Si <sub>1,0</sub> B <sub>0,2</sub> C <sub>1,6</sub> O <sub>0,03</sub>
AHPCSB30_8_1800RHP	54,2	4,0	38,2	3,6	Si <sub>1,0</sub> B <sub>0,2</sub> C <sub>1,6</sub> O <sub>0,1</sub>

Les analyses EDX confirment la présence de bore et montrent que la teneur en carbone correspond aux valeurs trouvées dans les poudres brutes et sont assez proches (bien que la teneur en carbone soit inférieure) de celles mesurées sur les objets massifs élaborés par SPS. Elles suggèrent par conséquent un excès de carbone dans les échantillons. Ceci est confirmé dans le Tableau V-12 par le calcul du pourcentage massique de chaque phase dans les échantillons à partir des résultats d'analyses EDX.

Tableau V-12 : Composition de phases des échantillons AHPCSB30\_8\_1750RHP et AHPCSB30\_8\_1800RHP

Échantillons	SiC (m%)	C (m%)	B (m%)	SiO <sub>2</sub> (m%)
AHPCSB30_8_1750RHP	79,1	14,9	4,3	1,7
AHPCSB30_8_1800RHP	74,6	15,3	4,2	5,9

Comme prévu, les échantillons sont constitués majoritairement de SiC et de carbone libre. Une petite quantité de silice est présente dans tous les échantillons, quantité qui a augmenté dans l'échantillon fritté à 1800°C pour une raison inconnue. Cela pourrait affecter les propriétés physiques de ces échantillons. La Figure V-26 montre que les deux échantillons présentent une bonne cohésion de grains en surface et une densité relative surfacique relativement élevée.

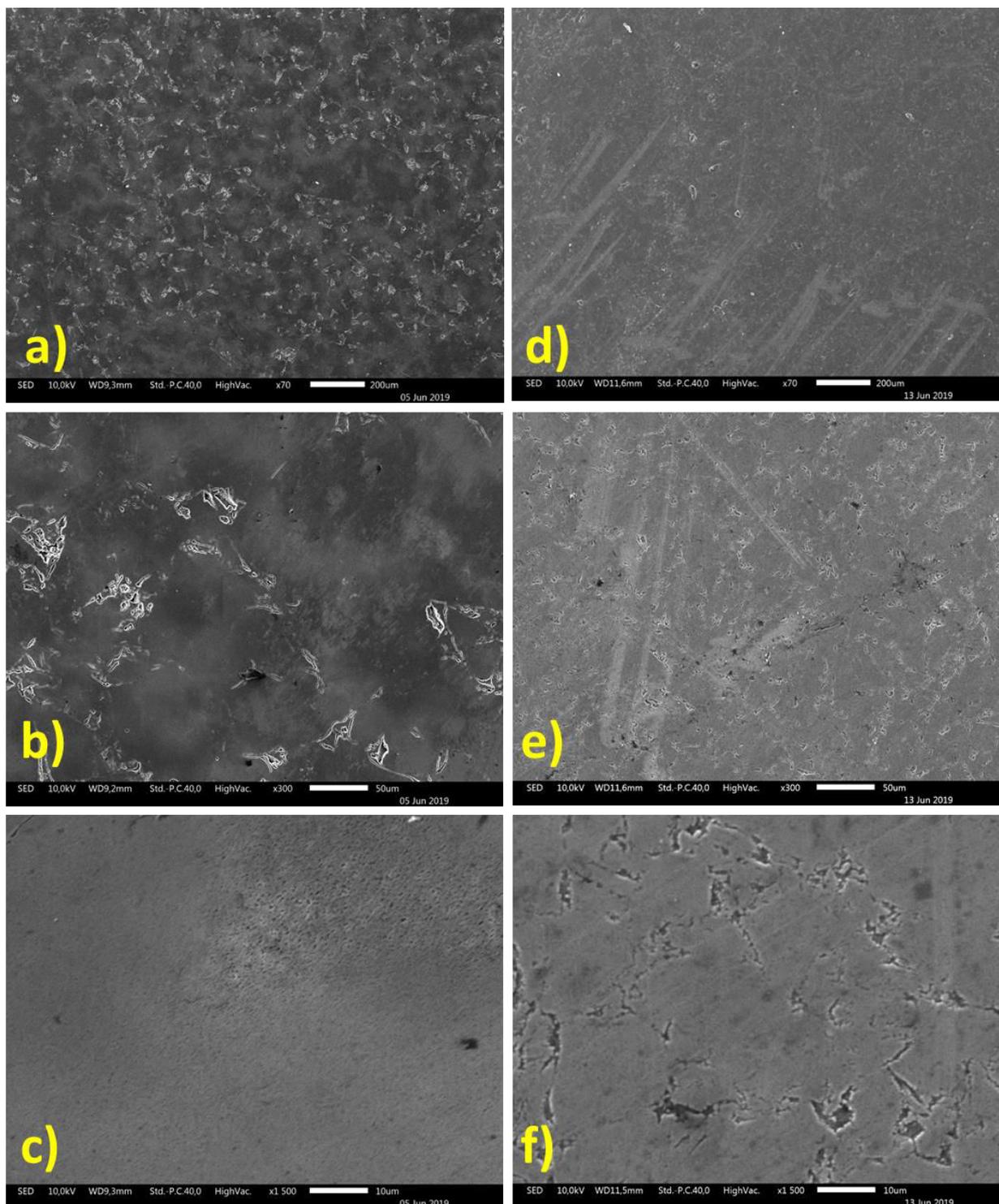


Figure V-26 : Images MEB des échantillons AHPCSB30\_8\_1750RHP (a-c) et AHPCSB30\_8\_1800RHP (d-f)

Il semble même que les conditions de frittage idéales soient atteintes en comparant les images à plus fort grossissement des échantillons bien que l'échantillon **AHPCSB30\_8\_1800RHP** présente des pores en surface, présence sans doute due à un arrachement de grains au cours du polissage. Néanmoins, ces observations, si on compare par rapport au frittage de poudres dérivées d'AHPCS (sans bore) [29,30], montrent l'intérêt d'intégrer le bore dans le l'AHPCS et

donc dans réseau SiC et qu'une teneur en bore d'environ 4% en masse dans les échantillons a un effet bénéfique sur le comportement au frittage du SiC dérivé de l'AHPCS.

### III.2.2. Mesures par pesée hydrostatique

Cette excellente « frittabilité » est confirmée par les mesures de pesée hydrostatique (Tableau V-13) réalisées dans l'éthanol.

Tableau V-13 : Masses volumiques mesurées par pesée hydrostatique des échantillons AHPCSB30\_8\_1750RHP et AHPCSB30\_8\_1800RHP

Échantillons	Pesée hydrostatique		
	Masse volumique apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse volumique solide apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)
AHPCSB30_8_1750RHP	2,97	3,03	2
AHPCSB30_8_1800RHP	2,93	2,94	0

Les taux de porosité ouverte de ces deux échantillons sont très proches et très en-deçà des valeurs mesurées sur les échantillons obtenus par pressage à chaud du polymère AHPCSB30. On peut noter que l'échantillon AHPCSB30\_8\_1750RHP a la masse volumique solide apparente la plus élevée, légèrement inférieure à celle relevée pour les objets frittés par SPS mais 30% supérieure à celle mesurée pour l'échantillon AHPCSB30-110(80)\_10 (1<sup>ère</sup> partie) (Tableau V-2). Comme pour les analyses EDX, les valeurs de masse volumique apparente, inférieures au 3,21 g.cm<sup>-3</sup> théorique du SiC, indiquent la présence de carbone libre.

### III.2.3. Identification des phases cristallines par diffraction des rayons X

Les phases en présence dans chaque échantillon sont identifiées par DRX (Figure V-27).

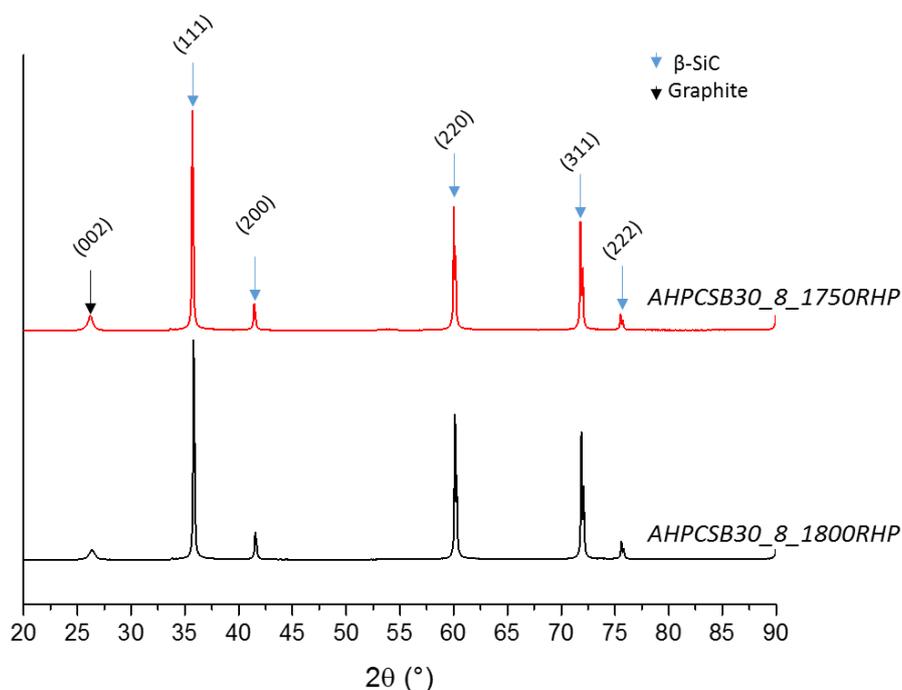


Figure V-27 : Diffractogrammes RX des échantillons AHPCSB30\_8\_1750RHP et AHPCSB30\_8\_1800RHP

La phase  $\beta$ -SiC (Fiche PDF : 00-029-1129) est identifiable à travers l'apparition des pics de diffraction des plans (111), (200), (220), (311) et (222). On note également la présence de carbone sous forme de graphite avec l'apparition du pic (002) à  $\sim 26^\circ$  dont le pic semble plus étroit que celui observé sur les objets frittés par SPS. Aucune autre phase n'est détectée par DRX. La taille des cristallites SiC est calculée par la formule de Scherrer (Tableau V-14). Nous avons également calculé le paramètre de maille de la phase  $\beta$ -SiC.

Tableau V-14 : Taille de cristallites et paramètre de maille de la phase  $\beta$ -SiC dans les échantillons AHPCSB30\_8\_1750RHP et AHPCSB30\_8\_1800RHP

Échantillons	Taille de cristallites ( $\beta$ -SiC ; (220)) (nm)	Paramètre de maille de la phase $\beta$ -SiC (nm)
AHPCSB30_8_1750RHP	74,0	0,436
AHPCSB30_8_1800RHP	79,8	0,435

Les tailles des cristallites SiC sont inférieures à celles calculées pour les objets frittés par SPS ce qui montre que l'application d'un courant pulsée et/ou d'un cycle réalisé sous vide est bénéfique à la cristallisation des objets massifs. Le paramètre de maille diminue légèrement avec l'augmentation de la température de frittage mais comme pour les échantillons frittés par SPS, le bore n'est pas intégré à la maille SiC.

### III.2.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des échantillons sont reportées dans le Tableau V-15. Nous avons notamment mesuré la dureté de Vickers et le module de Young des échantillons frittés.

Tableau V-15 : Propriétés mécaniques des échantillons **AHPCSB30\_8\_1750RHP** et **AHPCSB30\_8\_1800RHP**

Échantillons	Propriétés mécaniques	
	Module de Young (GPa)	Dureté Vickers HV (GPa)
<b>AHPCSB30_RHP1750</b>	233	16,8 ± 2,2
<b>AHPCSB30_RHP1800</b>	175	10,1 ± 1,5

Tout d'abord, l'isotropie des échantillons en propriétés élastiques a été vérifiée avec la méthode d'échographie par impulsions ultrasonores. En effet, en raison du traitement de compression à chaud uniaxial, des orientations spécifiques des grains auraient pu être favorisées perpendiculairement au chargement axial.

En général, les valeurs telles que mesurées sont inférieures à celles attendues pour le SiC dense (c'est-à-dire un module d'Young de 460 GPa et une dureté Vickers de 27 GPa [39]). Ils sont liés à la présence de carbone libre dans les matériaux finaux. La dureté du carbone turbostratique  $sp^2$  est de 0,9 GPa [39]. Cependant, les valeurs de dureté obtenues pour les échantillons frittés à 1750°C (HV = 16,8 ± 2,2 GPa (**AHPCSB30\_8\_1750RHP**)) sont significativement plus élevées que celles rapportées pour les objets massifs préparés par SPS de poudres céramiques dérivées de l'AHPCS à des températures similaires (HV = 6,0 ± 0,3 GPa après SPS à 1700°C et HV = 9,0 ± 0,3 GPa après SPS à 1800°C) [29, 30] ainsi que pour celles obtenues pour les objets obtenus par pressage à chaud. Cela met en évidence l'intérêt de modifier l'AHPCS avec du BDMS pour ajouter du bore à l'échelle moléculaire et améliorer la « frittabilité » des poudres de SiC dérivées de l'AHPCS.

Les propriétés mécaniques les plus élevées sont obtenues pour l'échantillon fritté à 1750°C (HV = 16,8 ± 2,2 GPa; E = 233 GPa ± 3) c'est-à-dire l'échantillon ayant également la masse volumique solide apparente la plus élevée. Il semble donc apparaître que les conditions optimales de frittage RHP soient atteintes pour l'échantillon **AHPCSB30\_8\_1750RHP**.

### III.2.5. Propriétés optiques

Les mesures de réflectance spectrale ont été réalisées sur ces objets massifs (Figure V-28).

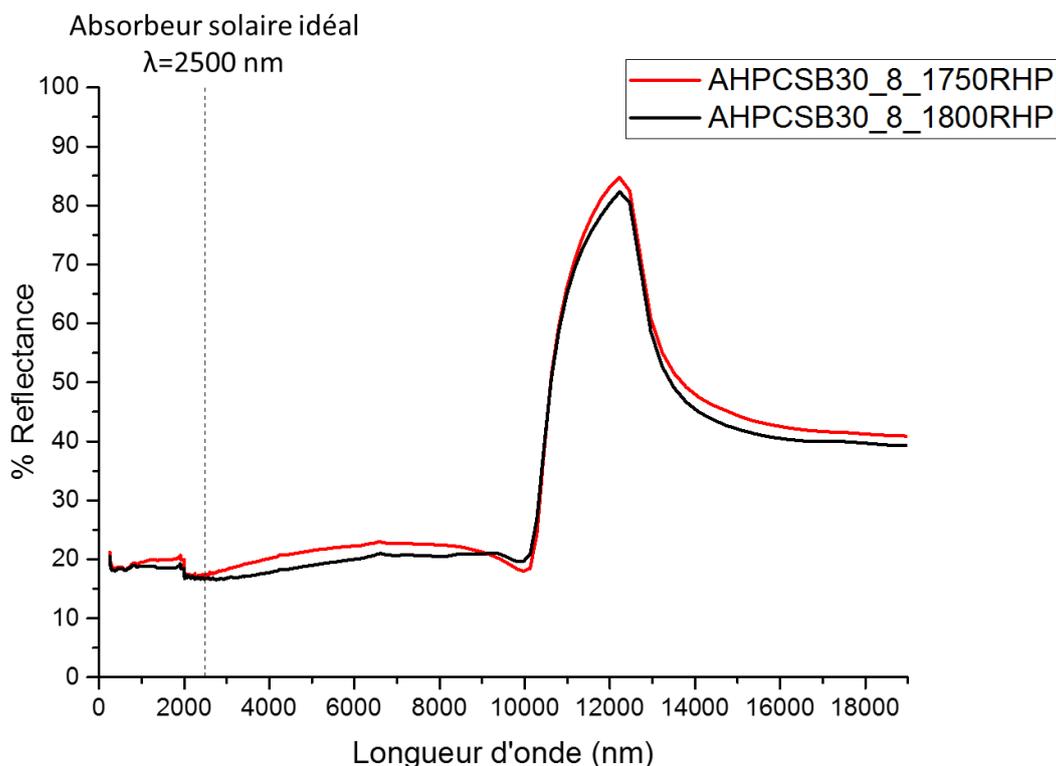


Figure V-28 : Mesures de réflectance spectrale pour les échantillons AHPCSB30\_8\_1750RHP et AHPCSB30\_8\_1800RHP

Le comportement optique de ces échantillons est quasiment identique à celui de référence du SiC massif dense [15,20]. Il s'agit d'un comportement d'absorbance aux basses longueurs d'onde mais non sélectif plus les hautes longueurs d'onde. Les données d'absorptivité et d'émissivité sont calculées et reportées dans le Tableau V-16.

Tableau V-16 : Propriétés optiques calculées des échantillons AHPCSB30\_8\_1750RHP et AHPCSB30\_8\_1800RHP

	$\alpha$ Absorptivité	$\epsilon$ Émissivité	$\alpha/\epsilon$ Sélectivité
<b>Absorbeur idéal</b>	1	0	$\infty$
<b>AHPCSB30_8_1750RHP</b>	0,798	0,588	1,357
<b>AHPCSB30_8_1800RHP</b>	0,813	0,603	1,338

Comme observé sur les courbes de réflectances, les sélectivités  $\alpha/\varepsilon$  calculées sont faibles et ne correspondent pas au comportement idéal d'un absorbeur solaire. Ce comportement résulte de la phase majoritaire présente ( $\beta$ -SiC). Il semble cependant que l'incorporation de bore réduit sensiblement l'émissivité et donc améliore légèrement la sélectivité.

### ***III.2.6. Conclusions***

Bien que le comportement optique des objets massifs préparés par RHP soit logiquement semblable à la référence SiC puisqu'ils sont exempts de phases  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), l'objectif était ici de montrer que le frittage flash RHP de poudres céramiques dérivées de l'**AHPCSB30** puisse conduire à l'élaboration à basse température d'objets massifs denses avec des propriétés mécaniques très supérieures à ce qui est proposé par les objets massifs préparés par pressage à chaud de ce même polymère et par les objets massifs obtenus par frittage SPS de poudres dérivées de l'AHPCS. Tout comme le frittage SPS, l'étude de ce type de frittage flash sera poursuivie dans le cadre de notre projet ANR CARAPASS.

## IV. Conclusion

Le but principal de ce chapitre était de mettre en forme les nanocomposites et composites préparés dans les chapitres 3 et 4 et de mettre en lumière pour certains d'entre eux l'intérêt d'ajouter une phase  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ) au SiC pour développer la sélectivité spectrale de ce dernier. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre différents procédés de mise en forme des polymères et des poudres céramiques préparées dans les chapitres 3 et 4 afin d'élaborer des objets massifs.

La première partie de ce chapitre a étudié le développement du procédé de pressage à chaud de polymères. Cette étude a notamment permis de montrer que la température de pressage était un paramètre important à contrôler pour éviter l'effondrement du compact polymère au cours de la pyrolyse et la présence de pores dans la structure de l'objet. Le couplage du procédé de pressage à chaud et de la voie PDCs permet de contrôler finement l'évolution structurale et compositionnelle des matériaux au cours de leur élaboration comme on peut le faire avec les poudres et d'aboutir à des objets massifs avec un bon contrôle de leur structure et de leur composition. Bien que ce couplage ne permette pas une densification optimale des objets massifs ce qui conduit à des propriétés mécaniques faibles, nous avons démontré un comportement sélectif des matériaux  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ) / Si(B,N)C élaborés à haute température (1800°C) qui dépend de l'état cristallin du matériau et de sa teneur en azote. Cette sélectivité est même supérieure à celles reportées dans la littérature pour des compositions similaires. L'amélioration de la densité des nanocomposites nous a amené à considérer le frittage flash de poudres qui a fait l'objet d'une étude préliminaire dans la seconde partie de ce chapitre.

Deux procédés de frittage ont été testés à 1750 et 1800°C sous deux atmosphères différentes pour les poudres dérivées du polymère **AHPCSB30** dont le pressage à chaud a été étudié dans la première partie de ce chapitre. Le frittage SPS des poudres dérivées du polymère **AHPCSB30** et pyrolysées à 800 et 1000°C a permis d'atteindre des masses volumiques solides apparentes très proches de celle, théorique, du SiC ainsi qu'un degré de cristallisation maximisé des objets. Dans la continuité de cette action, des objets massifs Si(B)C de densité élevée avec une dureté Vickers et un module d'élasticité atteignant respectivement 16,8 GPa et 233 GPa ont pu être produits par frittage flash de type RHP à des températures aussi basses que 1750°C ce qui constitue une plus-value par rapport aux objets massifs obtenus par pressage à chaud du polymère **AHPCSB30** et par rapport à ce que l'on trouve dans la littérature sur le frittage de poudre SiC dérivées de polycarbosilanes. La réponse optique de ces objets est logiquement très proche de celle du SiC classiquement obtenu. Cette étude préliminaire tend à démontrer que le couplage de la voie PDCs avec le frittage flash, qu'il soit

RHP ou SPS, est une approche prometteuse pour la préparation de composites base SiC  
denses avec des propriétés mécaniques et optiques ajustables.