

« *Mais quelle victoire, s'il réussissait à faire du soleil le moteur universel* » [1] sont les mots d'Émile Zola dans *Travail*, paru en 1906. Les divers travaux (Figure I-1) visant à exploiter l'énergie issus des rayons du soleil, qui ont émergé au cours du XIX siècle, ont ainsi pu servir de sources d'inspirations à l'auteur. C'est le cas, par exemple, de la machine solaire d'Augustin Mouchot [2]. En effet, déjà sous la Troisième République, à l'ère du charbon, la nécessité de trouver des sources d'énergie alternatives est apparue [3].

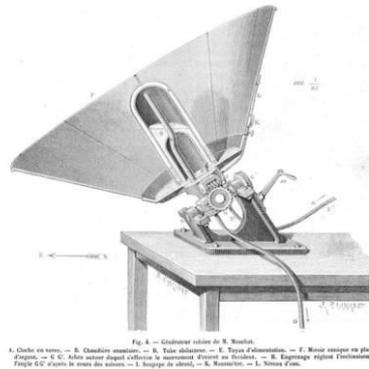


Figure I-1 : La machine solaire vue par Augustin Mouchot [2]

Les centrales solaires thermodynamiques

I.1. Principe et fonctionnement

En France, sur les 548,6 TWh d'électricité produite en 2018, seulement moins de 2% sont issus de la filière solaire et la puissance installée du parc de production d'électricité photovoltaïque est de 8 527 MW [4]. Le photovoltaïque n'est pas le seul mode de valorisation électrique possible du rayonnement solaire. L'énergie solaire thermodynamique, dont les États-Unis et l'Espagne sont les leaders mondiaux, peut proposer des solutions pertinentes, notamment dans des zones à fort ensoleillement (Figure I-2) [5].

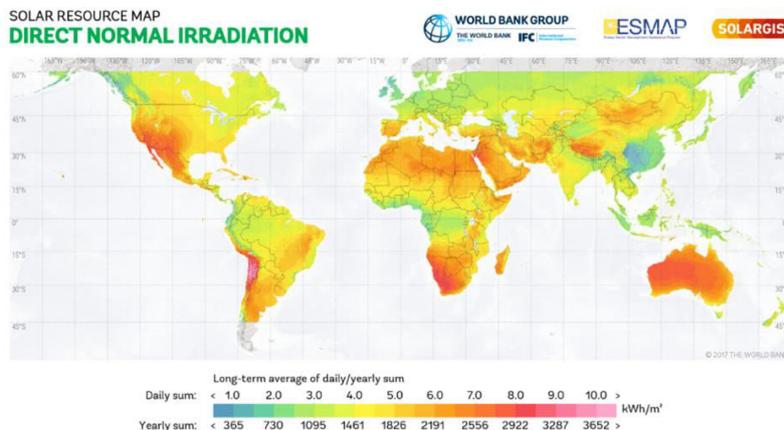


Figure I-2 : Carte mondiale de l'Irradiation Normale Directe (en kWh/m²). Il s'agit d'une représentation moyenne de la fraction du rayonnement solaire qui atteint directement le sol [5].

Le principe premier de fonctionnement d'une centrale solaire thermodynamique est semblable à celui d'un four solaire comme le montre la Figure I-3 [6].

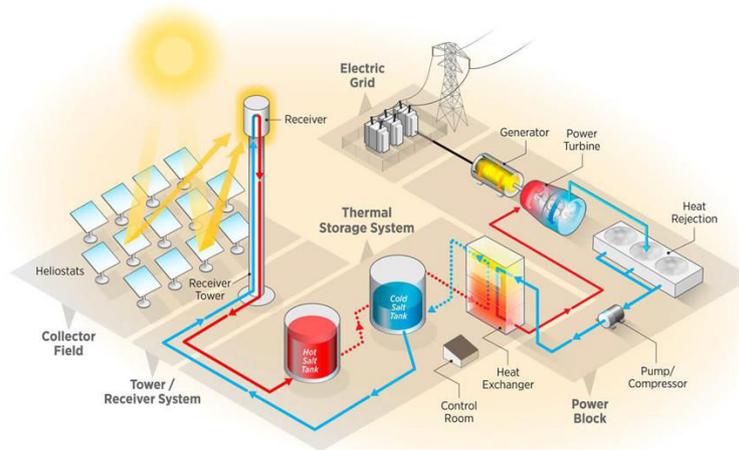


Figure I-3 : Schéma complet d'une centrale solaire thermodynamique [6].

L'idée est de focaliser la lumière au moyen d'équipements optiques suivant l'axe du soleil (héliostats ou concentrateurs) vers une enceinte ou une surface (ou récepteur) contenant un fluide caloporteur, qui ainsi s'échauffe à haute température (200-500°C). Cet échauffement produit de la vapeur entraînant ainsi une turbine puis un alternateur qui convertit la chaleur en électricité (Figure I-3). Afin d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité, et donc l'efficacité générale de la centrale, il est possible d'utiliser deux circuits distincts de fluides caloporteurs. Le premier fluide (caloporteur) collecte seulement la chaleur au contact de l'absorbeur et la transmet au second fluide (thermodynamique), classiquement l'eau, par un échangeur thermique [7], ce second fluide ainsi chauffé est ensuite dirigé vers la turbine pour produire le courant. L'intérêt d'un système avec deux circuits est double. Il permet d'envisager des températures de fonctionnement de l'absorbeur proche de 1000 °C avec un fluide caloporteur adapté, comme des huiles ou encore des sels fondus [8]. Il est possible aussi de stocker à chaud ce fluide caloporteur, et par conséquent de reporter la production d'électricité en soirée [9], voire la nuit. Cela permet de couvrir des pics de consommation situés avant le lever ou après le coucher du soleil.

De la forme des héliostats dépend toute l'architecture de la centrale électrique (Figure I-4) [10]. La focalisation de la lumière est idéale dans le foyer d'une parabole (Figure I-4b) ; néanmoins il est difficile de mettre en forme de tels miroirs, qui plus est de grande taille. Ce type d'architecture nécessite également d'orienter continuellement l'ensemble (concentrateur + récepteur) en fonction du déplacement journalier du soleil. Une position fixe du récepteur permet de faciliter la circulation du fluide caloporteur. A l'aide d'un miroir cylindro-parabolique (Figure I-4b), il est possible de chauffer une grande section de canalisation lorsqu'elle est située au milieu de ce dernier. Dans cette configuration, l'héliostat peut facilement suivre la

course du soleil, mais les pertes thermiques sont importantes du fait de la grande surface de récepteur irradiée. Ce qui entraîne que la température maximale du fluide sera plus faible. Néanmoins, la relative simplicité de ce système lui a permis, en 2011, de produire plus de 90% de l'électricité solaire thermodynamique [11].

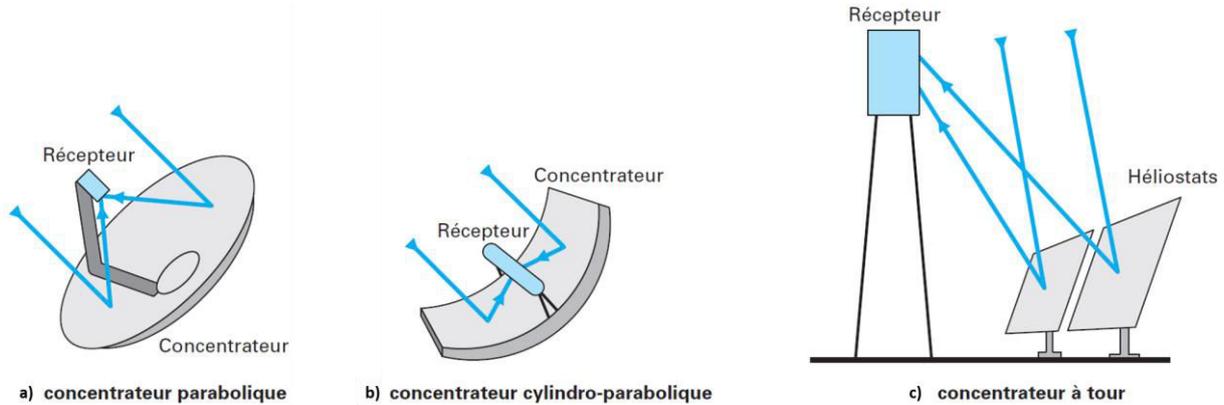


Figure I-4 : Les différents types de centrales solaires thermodynamiques (CSP) [10]

La solution permettant une production industrielle passe par la construction de centrales de grandes envergures. L'utilisation de panneaux miroirs plans (Figure I-4c) nécessite de positionner le récepteur au sommet d'une tour. La focalisation en fonction du soleil de ces héliostats est possible et permet d'obtenir des températures de fonctionnement avoisinant les 800°C [10].

Au début des années 1980, la France était pionnière dans le domaine du solaire à concentration avec l'inauguration de la centrale à tour de Thémis à Targassonne (66). Cette réalisation était alors une référence internationale issue des recherches effectuées au four solaire d'Odeillo. Cependant, ce n'est qu'au milieu des années 2000 qu'un renouveau se fera, aiguillonné par la croissance du marché mondial portée par les États-Unis et l'Espagne (Figure I-5) [12].

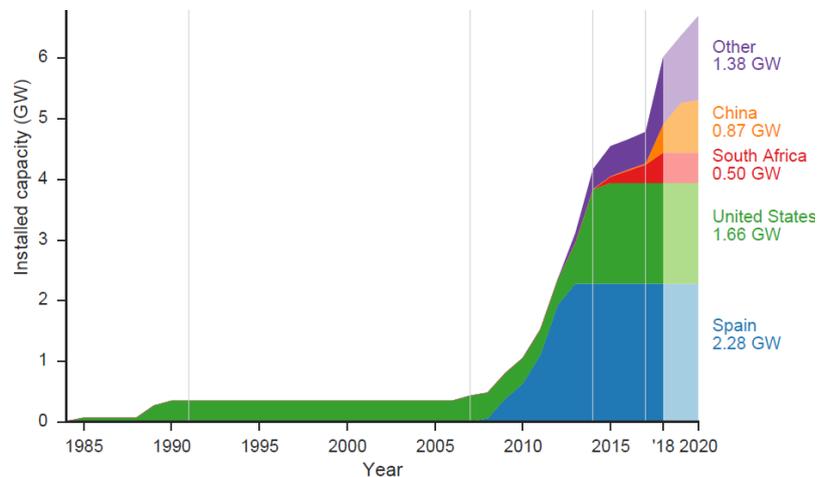


Figure I-5 : Projection mondiale de capacités opérationnelles des CSP [12]

Alors que de nombreux projets industriels sont en développement, avec chacun une technologie propre, des contraintes géopolitiques spécifiques et des axes de recherches distincts, une réflexion est initiée en France sous l'égide de l'Ademe pour déboucher en 2012 sur une feuille de route pour la filière. La finalité est de densifier, prouver la viabilité économique et diversifier l'offre de la filière solaire thermique. La centrale la plus puissante en fonctionnement actuellement est située à Ouarzazate au Maroc. Elle produit jusqu'à 160 MW par l'intermédiaire de deux champs de miroirs cylindro-paraboliques et d'une tour solaire (Figure I-6) [13].



Figure I-6 : La tour solaire de la centrale Noor III à Ouarzazate au Maroc [13]

De nombreuses études sont menées sur l'ensemble des aspects de la filière comme sur la modernisation, la modélisation et l'optimisation du stockage thermique nécessaire à la viabilité économique de cette industrie [14], sur la nature des fluides comme caloporteurs intermédiaires [15], ou encore sur les technologies de captation des rayonnements solaires et en particulier l'**absorbeur solaire**.

I.2. L'absorbeur solaire

L'unique fonction du matériau récepteur placé au sommet de la tour, aussi appelé absorbeur, est de transférer l'énergie issue du rayonnement solaire incident vers le fluide caloporteur. Ce transfert d'énergie s'accompagne de deux types de pertes, les pertes optiques et les pertes thermiques comme le reporte la Figure I-7 [16].

La puissance des pertes optiques et thermiques est exprimée par la loi de Stefan- Boltzmann (Équation 1) [17]. Elle décrit que la puissance P [W/m^2] des pertes (émise par rayonnement d'un corps noir) est proportionnelle à la puissance quatrième de la température [K].

$$P = \sigma \times T^4 \quad (1)$$

Avec la constante de Boltzmann $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2.K^{-4}$

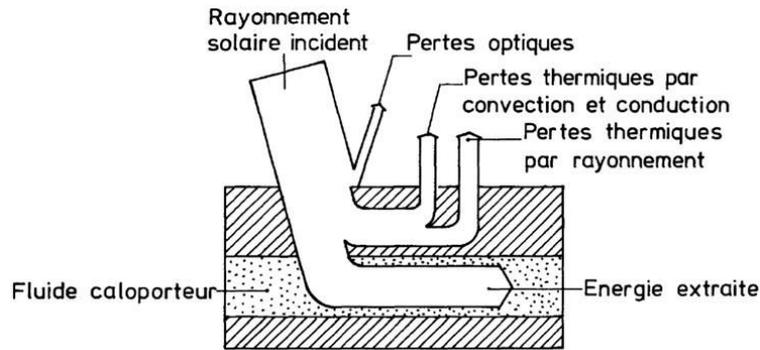


Figure I-7: Bilan énergétique d'un absorbeur solaire [16]

Cela signifie qu'un matériau, considéré comme un corps noir, chauffé à 600K produit quasiment autant de puissance de rayonnement, donc de pertes, que le maximum de celle issue des rayons solaires atteignant la surface terrestre [18]. Il est donc nécessaire de développer des matériaux (ou des surfaces) capables de « limiter » ces pertes thermiques, c'est-à-dire de développer la sélectivité spectrale des absorbeurs solaires.

1.2.1. La notion de sélectivité spectrale

En 1901, Max Planck décrit la distribution du spectre de rayonnement du corps noir [19]. Il reprend ainsi une partie des travaux de Wilhelm Wien [20] qui définit que la longueur d'onde λ_{max} [nm] (Equation 2) à laquelle un corps noir émet le plus de flux lumineux énergétique est inversement proportionnelle à sa température [K] telle que :

$$\lambda_{max} = \frac{\sigma_w}{T} \quad (2)$$

Avec la constante de Wien $\sigma_w = 2897772,91 \text{ nm} \cdot \text{K}$

Du fait de sa température proche de 5800 K, le soleil émet majoritairement dans le visible, le λ_{max} théorique est proche de 500 nm correspondant aux couleurs vert-bleu. En fait, la distribution de son spectre d'émission s'étend entre 250 nm (dans l'UV) et 2500 nm (dans l'IR). Sur Terre, il est également « amputé » des bandes d'absorption des éléments constitutifs de l'atmosphère terrestre tels que l'oxygène, dioxyde de carbone ou l'eau (Figure I-8) [21]. En comparaison, un corps noir chauffé à 800°C (1073 K), présente un maximum d'émission autour de $\lambda = 2700 \text{ nm}$. La surface d'un récepteur solaire au comportement spectral sélectif est donc définie comme une surface dont l'absorbance $\alpha(\lambda)$ est maximale aux longueurs d'ondes du spectre solaire et l'émissivité $\varepsilon(\lambda)$ minimale pour les longueurs d'ondes proches de son spectre d'émission à sa température de fonctionnement [22].

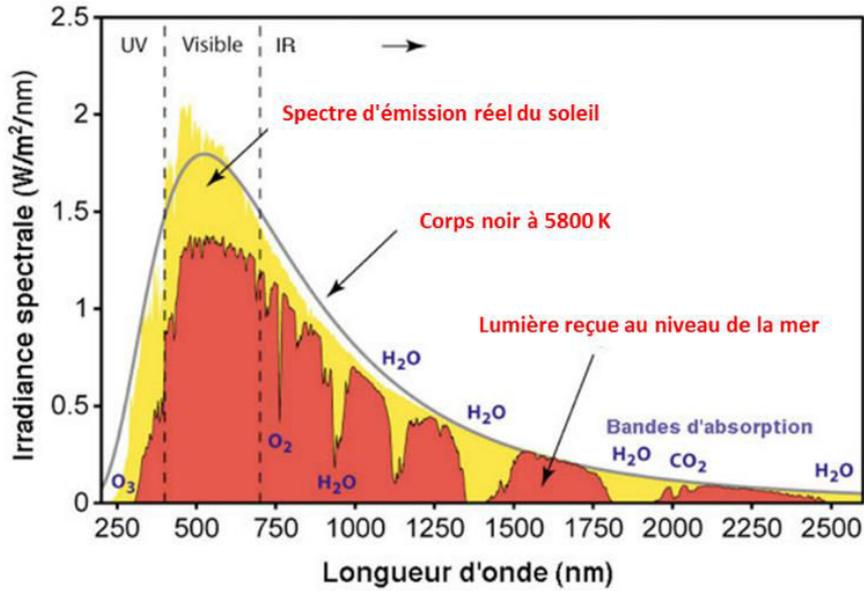


Figure I-8 : Spectre d'émission réel du Soleil [21]

D'après la loi de Kirchhoff (Équation 3), la réflectance hémisphérique $R\%$ est une valeur qui relie l'absorbance $\alpha(\lambda)$ et l'émissivité $\varepsilon(\lambda)$ d'un corps opaque en fonction de la longueur d'onde λ telle que :

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) = 1 - R\%(\lambda) \quad (3)$$

Étudier la sélectivité d'une surface ou d'un matériau est donc analogue à étudier sa réflectance hémisphérique en fonction de la longueur d'onde. Celle-ci doit être minimale avant $\lambda=2500$ nm et proche de 100% après. Cette valeur limite de $\lambda = 2500$ nm, est fixé arbitrairement du fait des températures d'utilisation visées pour les absorbeurs, entre 800°C et 1000°C et du spectre d'émission solaire (Figure I-9) [18].

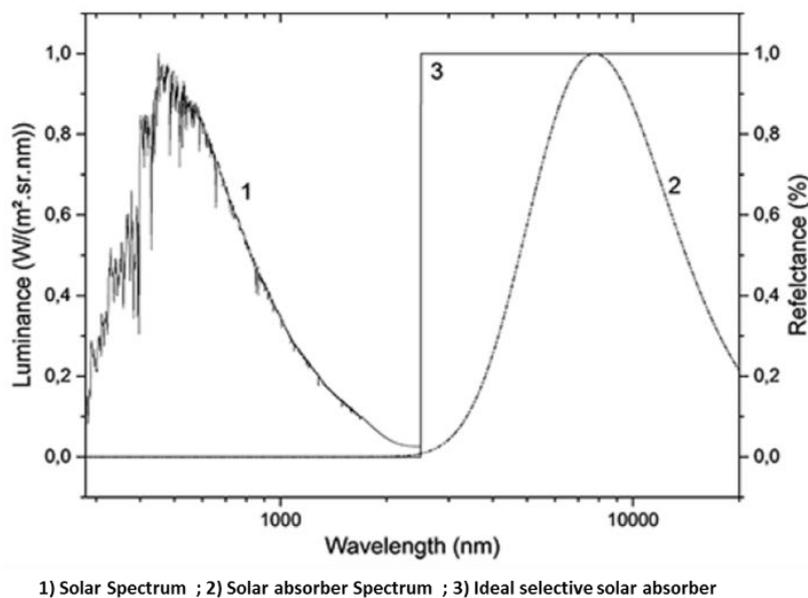


Figure I-9 : Comportement de l'absorbeur solaire sélectif idéal [18]

1.2.2. Le design actuel

La géométrie d'un absorbeur solaire est conditionnée par le rôle et les contraintes qui lui sont imposés. Outre la sélectivité spectrale, deux autres facteurs doivent être pris en compte pour sa conception : il s'agit de la température de fonctionnement et l'écoulement du fluide caloporteur assurant son refroidissement. Le *design* de l'absorbeur diffère selon la configuration de la centrale. Dans le cas d'une centrale à tour, il existe deux catégories d'absorbeurs [23].

Les récepteurs surfaciques, historiquement utilisés et conçus pour faciliter l'écoulement du liquide caloporteur. Leur forme tubulaire (Figure I-10a)) est la forme la plus simple d'absorbeur.

Les récepteurs volumiques, dont l'objectif est d'utiliser l'effet volumique, c'est-à-dire « déplacer » le point le plus chaud vers l'intérieur de l'absorbeur et non uniquement en sa surface externe (Figure I-10b)). Ce type de récepteur se caractérise, pour une même température de sortie du fluide caloporteur, par une température très inférieure du matériau de surface. Ce type de design implique la mise en forme de pièces à porosité structurée. Il est également possible d'obtenir cet effet volumique par l'utilisation de lit fluidisés ou de particules tombantes.

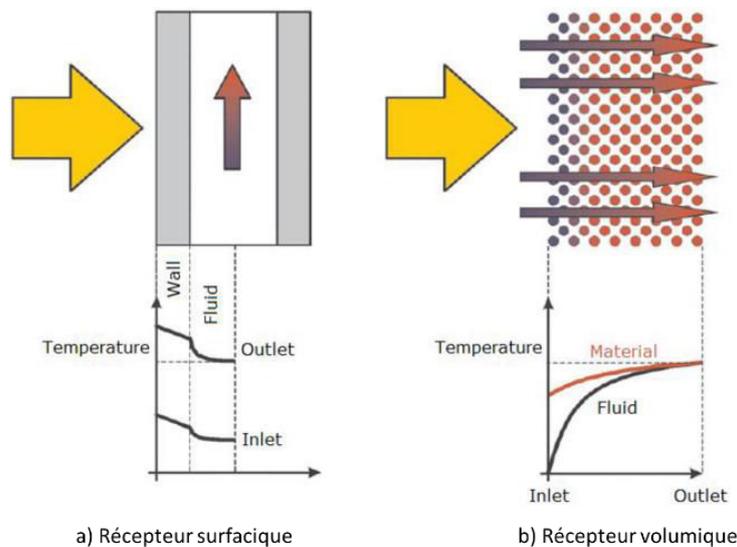


Figure I-10 : Principes de fonctionnement d'un absorbeur [23]

Dans notre étude, de manière à concevoir et valider de nouvelles compositions de matériaux, nous nous sommes intéressés aux récepteurs surfaciques et pour cela, nous avons élaboré des objets massifs avec un état de surface plan.

1.2.3. Le matériau de référence constituant l'absorbeur

La quasi-totalité des pièces utilisées comme absorbeurs solaires dans les centrales solaires actuellement en fonctionnement sont des pièces avec une structure nid d'abeilles (Figure I-11),

en **carbure de silicium (SiC)** [24]. Il s'agit du matériau historique et de référence dans ce type d'installation [25], notamment en raison d'une meilleure conductivité thermique que les principales céramiques oxydes, telles que l'alumine, la mullite ou encore la zircone et d'une stabilité thermique excellente aux températures de fonctionnement de l'absorbeur solaire.

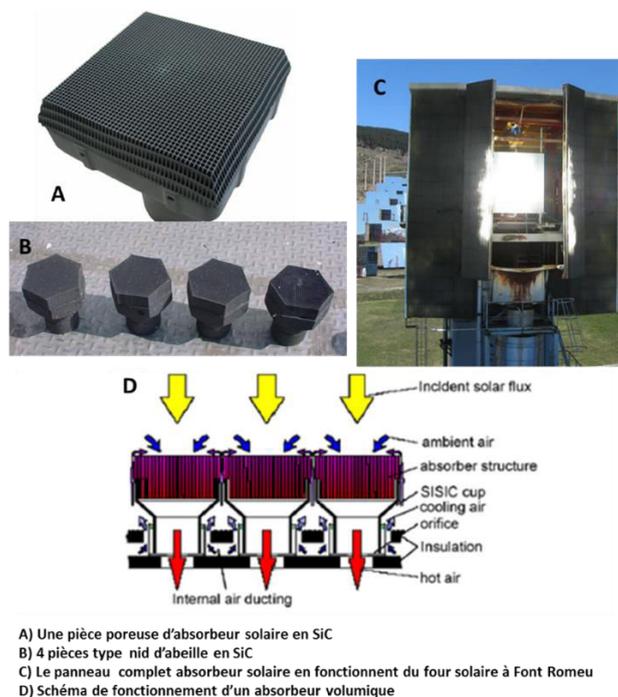


Figure I-11: Le SiC comme absorbeur solaire [26]

Ce matériau est décrit plus en détail dans la suite de ce premier chapitre.

II. Le carbure de silicium (SiC) comme absorbeur solaire

II.1. Découverte du SiC

Bien qu' Henri Moissan découvrit des traces de la forme minérale naturelle du SiC (nommée la Moissanite) dans une météorite en Arizona en 1904 [27], le SiC est un minéral essentiellement artificiel. La première synthèse du SiC est attribuée au suédois Jöns Jacob Berzelius. En 1824, il émet l'hypothèse de l'existence d'une liaison chimique possible entre le silicium, dont il a découvert l'existence un an plus tôt, et le carbone lors d'un essai de synthèse à haute température de diamant [28]. Cependant, ce n'est qu'en 1892 que le SiC est obtenu industriellement par Edouard Goodrich Acheson en tentant de synthétiser du diamant à moindre coût. Il mélange de la coke avec de la silice dans un four à arc électrique pour obtenir les premiers cristaux de SiC par une réaction de carboréduction [28]. Le nom populaire de cette forme synthétique deviendra le Carborundum du nom de la compagnie, *Carborundum Compagny*, qu'il avait fondée.

La structure cristalline du SiC est caractérisée par l'empilement régulier de tétraèdres de silicium et de carbone qui s'arrangent en structure cubique de type ZnS pour former le β -SiC (ou 3C), la phase « basse température ». A hautes températures, cette structure peut évoluer pour former des structures hexagonales (2H, 4H, 6H ou 8H) voire rhomboédriques (15R). La phase α -SiC (6H) est la structure habituelle des hautes températures (Figure I-12).

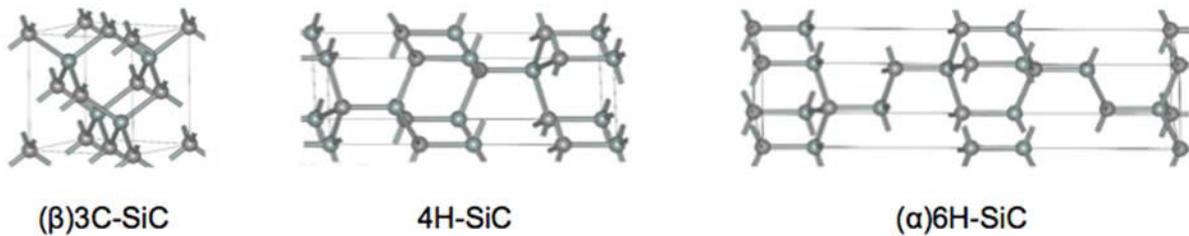
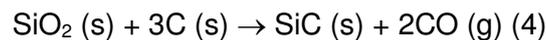


Figure I-12 : Représentations des principaux polytypes du SiC [29]

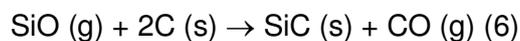
C'est cette dernière, celle découverte par Acheson, qui est aujourd'hui produite industriellement en grande quantité sous forme de poudre. Cependant, il arrive régulièrement que le produit formé regroupe au final plusieurs phases hexagonales existantes [30]. Les différentes combinaisons d'enchaînement de ces empilements permettent de définir plus de 170 polytypes pour le SiC, c'est-à-dire autant de structures cristallines possibles.

II.2. Préparation du SiC

La synthèse industrielle du SiC est réalisée par procédé Acheson [31], c'est-à-dire une réaction à très haute température, au-dessus de 2500 °C, entre la silice et le carbone, la réaction globale (Équation 4) s'écrit :



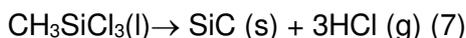
Il est possible de passer par l'intermédiaire du monoxyde SiO gazeux [32] qui n'est stable qu'à haute température, au-dessus de 1350°C et en dessous de 2000°C (Équations 5 et 6) :



Les réactions de condensation de cet intermédiaire gazeux SiO sur des formes poreuses ou des mousses de carbone peuvent permettre de conserver une grande partie de la porosité et de la surface spécifique [33, 34]. Les supports de catalyseurs des réactions de Fischer-Tropsch ou celles de désulfuration des gaz ou de pétroles sont élaborés ainsi [35].

Une autre possibilité d'obtention du carbure de silicium est la formation par dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou *Chemical vapor deposition*) ou par infiltration chimique en phase vapeur (CVI ou *Chemical vapor infiltration*) à partir de décomposition d'un précurseur

organique comme le méthylchlorosilane sous atmosphère de dihydrogène [36–38] (Équation 7) :



C'est aussi de cette façon que sont parfois élaborées les CMC (Composites à Matrice Céramique) sur assemblages de fibres ou feutres de carbone ou de SiC pour les applications hautes températures [39].

Pour la fabrication de CMC, on utilise également la voie PDCs (pour *Polymer-Derived Ceramics*) pour préparer à la fois les fibres SiC et la matrice SiC. C'est cette voie qui est mise en œuvre dans cette étude et qui sera décrite plus en détail dans la suite de ce chapitre.

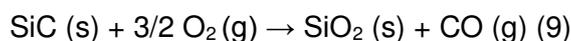
II.3. Propriétés et applications du SiC

Le SiC est l'une des céramiques techniques les plus utilisées dans l'industrie en raison principalement de ses propriétés mécaniques et de sa stabilité thermique et chimique [40]. En effet, ses liaisons interatomiques covalentes induisent des températures de décomposition et de fusion élevées ainsi qu'une dureté et une résistance mécanique excellentes (Tableau I-1). Le SiC est également utilisé dans l'industrie pour ces propriétés de résistance chimique, de résistance balistique, de résistance à l'abrasion et à l'usure [41].

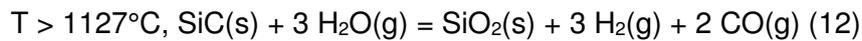
La résistance à l'oxydation du SiC, largement reportée dans la littérature [42–48], est également élevée. Il s'agit d'une propriété très importante pour son utilisation comme absorbeur solaire. Sous air sec, l'oxydation du SiC n'est significative que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C. Néanmoins, il est primordial de considérer la pression partielle en O₂ du milieu ; ce paramètre détermine le régime d'oxydation du SiC (passif ou actif). Ainsi, pour des pressions partielles inférieures à 100 Pa, le régime d'oxydation du SiC est actif. Du SiO(g) est formé, ne permettant pas la protection du SiC (Équation 8).



Pour des pressions partielles supérieures à 100 Pa, le régime d'oxydation est passif. Une couche de silice protectrice se forme à la surface du SiC (Équations 9 et 10). Cet oxyde diffère en fonction de sa température de formation : ainsi, à faibles températures, la silice formée se présente sous forme amorphe, alors que pour des températures supérieures à 1200°C, la silice cristallise sous forme de cristobalite-β. Cette couche oxyde est faiblement perméable de aux espèces diffusantes, cette barrière permet de limiter l'oxydation du carbure.



La pression partielle d'O₂, le polytype du SiC, la température, ou encore la présence de phases secondaires (comme les agents de frittage tels que le carbone ou encore le bore) dans le SiC sont autant de facteurs influençant la formation de cette couche d'oxyde (Figure I-13), et donc du régime d'oxydation du matériau [49]. Toutefois, il faut préciser qu'en présence de H₂O(g), la vitesse d'oxydation/corrosion du SiC est augmentée comparativement à la vitesse d'oxydation relevée sous air sec [50] puisque H₂O(g) intervient, en plus de O₂(g), comme une espèce oxydante. Les réactions chimiques possibles entre le SiC(s) et H₂O(g) dépendent de la température (Équations 11 et 12).



La croissance de la couche de SiO₂(s) est limitée par la diffusion des espèces gazeuses oxydantes/corrosives mais, en présence de H₂O(g), des liaisons Si-OH se forment au sein de la couche de silice [51]. La structure de la silice alors modifiée entraîne des évolutions des propriétés chimiques de l'oxyde. Sa densité diminue et elle devient moins visqueuse, ce qui augmente la perméation des espèces gazeuses oxydantes/corrosives et donc favorise l'oxydation du carbure. L'étape limitante de l'oxydation sous air humide serait la diffusion des molécules de H₂O(g) et des ions OH⁻ à travers la couche de silice [50].

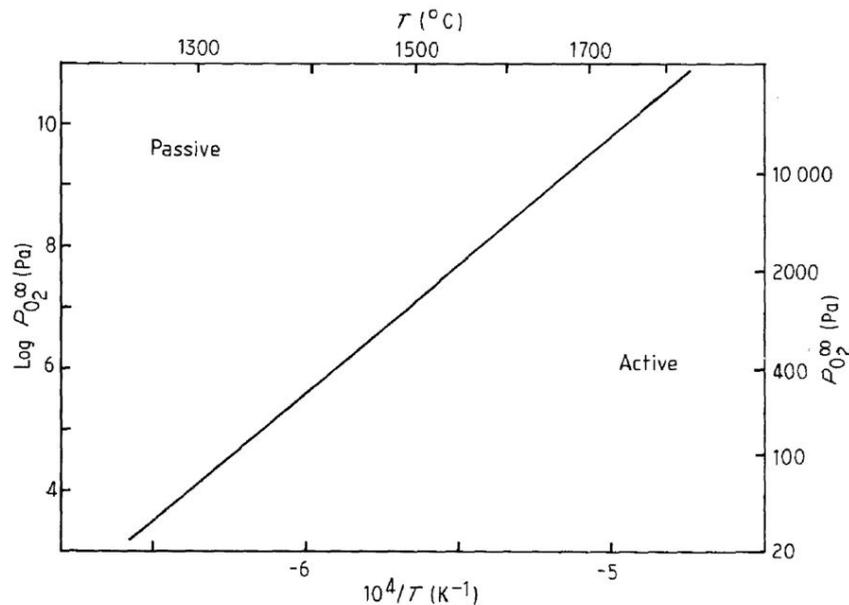


Figure I-13: Représentation graphique de la limite théorique entre les 2 régimes d'oxydations du SiC calculée en fonction de la pression partielle d'oxygène et la température d'après Balat et al.[49]

Cette propriété de résistance à l'oxydation en température justifie l'utilisation du SiC comme absorbeur solaire et ceci en dépit de propriétés de sélectivité spectrale peu adaptées (Figure I-15) [52]. En effet, la phase SiC ne possède aucune réelle sélectivité spectrale, sa réflectance reste relativement faible dans l'infrarouge (l'IR), ce qui implique des pertes par rayonnement à

ces mêmes longueurs d'onde. Elle possède cependant une faible réflectance dans l'UV-Visible, idéal pour un absorbeur. Ces propriétés spectrales peu adaptées à l'application visée à haute température ont conduits la communauté scientifique à s'intéresser à des matériaux alternatifs au SiC.

III. Le potentiel des matériaux céramiques alternatifs au SiC

III.1. Les borures, carbures, nitrures et siliciures métalliques

La composante qui définit complètement la sélectivité spectrale d'un matériau est la longueur d'onde de coupure entre la zone d'absorption et celle de réflexion. Cette caractéristique, fixée à $\lambda=2500$ nm pour un absorbeur solaire idéal, dépend de la densité électronique dans la bande de valence et dans celle de conduction de l'absorbeur, ainsi que des transitions intra-bandes (Figure I-14) [18]. En effet, d'après le modèle classique de Drude, ces dernières conduisent à une forte réflectance dans la gamme spectrale de l'infrarouge et une transparence dans celle de l'ultraviolet pour un matériau donné [53].

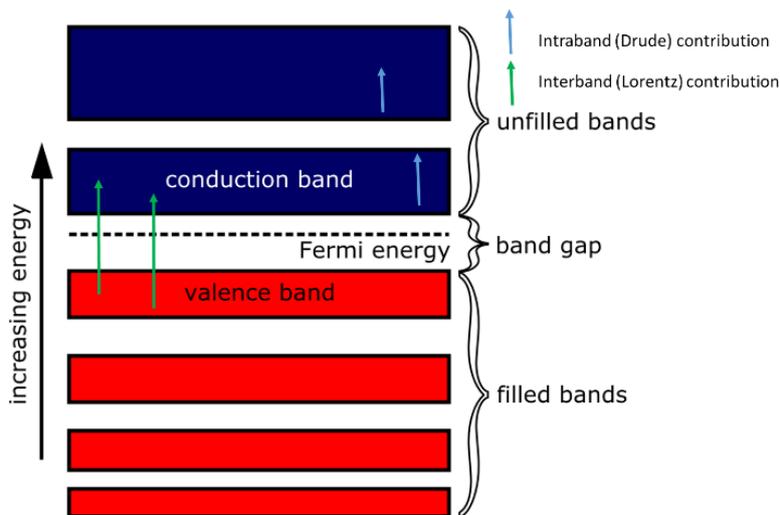


Figure I-14 : Représentation générale de la théorie des bandes [18]

Par opposition, la contribution inter-bande dite de Lorentz, c'est-à-dire les électrons de la bande de valence qui passent dans celle de conduction en absorbant de l'énergie, entraîne une baisse de la réflectance. Cela induit un déplacement de la valeur de la longueur d'onde de coupure vers l'UV. Dans le cas d'un absorbeur solaire idéal, il convient donc de « limiter » cette contribution. Cela revient à diminuer le nombre d'électrons proche du niveau de Fermi. Dans ce contexte, l'association d'un élément non-métallique plutôt électronégatif tel que l'azote ($\chi = 3,04$), le carbone ($\chi = 2,55$), le bore ($\chi = 2,04$) ou le silicium ($\chi = 1,90$) avec un élément moins électronégatif tels que les métaux de transition comme le titane ($\chi = 1,54$), le zirconium ($\chi = 1,33$) ou encore l'hafnium ($\chi = 1,3$) permet un transfert des électrons de la couche *d* des métaux vers la couche *p* des non-métaux, et donc théoriquement de moduler la

valeur de la longueur d'onde de coupure [54]. Cette propriété a invité les chercheurs à étudier les composés résultant, nitrures métalliques, carbures métalliques, borures métalliques et siliciures métalliques, comme absorbeurs solaires [55–80]. Par exemple, les carbures métalliques proposent des propriétés de sélectivité optique très intéressantes pour l'application CSP (Figure I-15) [52]. A travers notamment ce saut de la réflectance à 2500 nm, les carbures métalliques du groupe IV, et notamment le carbure de titane TiC, présentent un comportement d'absorption sélective quasi-idéale. Dans la Figure I-15, on voit notamment l'avantage que procure le TiC pour l'application CSP.

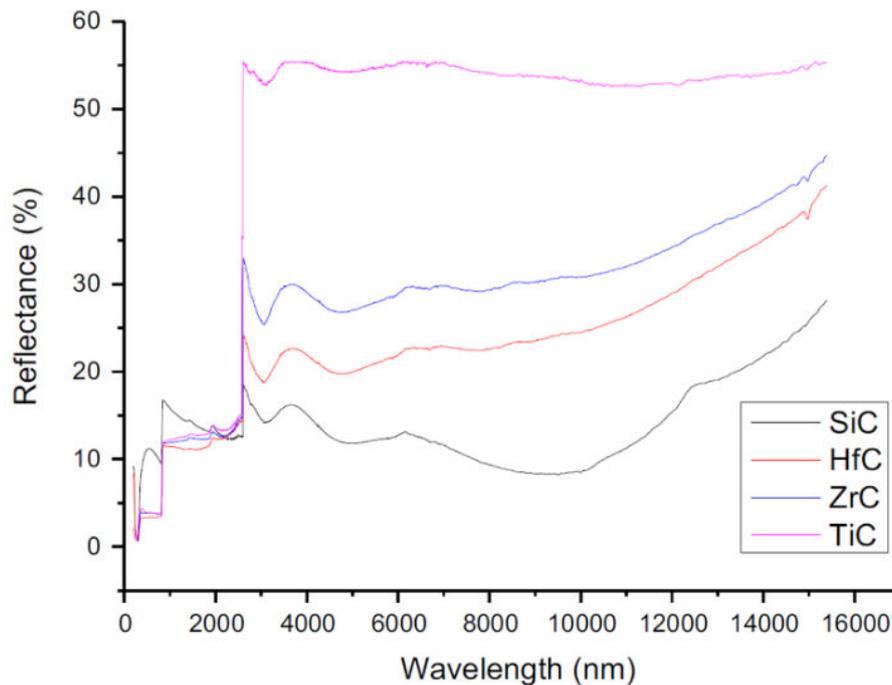


Figure I-15: Courbes de réflectance du SiC et des carbures du groupe IV [52]

Avec sa température de fusion de l'ordre de 3100°C, le TiC appartient à la catégorie des UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramics [81]. Cela regroupe les carbures, nitrure et borures dont la température de fusion est supérieure à 2000°C (Tableau I-1). Ils sont utilisés industriellement dans des conditions extrêmes de températures et de sollicitations mécaniques. Les principaux domaines d'applications sont le nucléaire ou l'aérospatial et il apparaît que ces matériaux peuvent également être utilisés comme absorbeurs solaires.

Par exemple, les études récentes concernant les diborures (HfB_2 , ZrB_2 et TaB_2) [58, 61, 62, 84, 85] et celles concernant les carbures (HfC , ZrC , TaC) [86–90] semblent démontrer les bonnes propriétés intrinsèques de sélectivité optiques de ces types de matériaux (Figure I-16).

Tableau I-1 : Principales propriétés des UHTCs d'après Pierson[82] et Justin et al.[83]

Matériau	Formule	Masse volumique (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Module d'Young (GPa)	Dureté Vickers (GPa)
Carbure d'hafnium	HfC	12,76	3958	352	26,1
Carbure de tantale	TaC	145	3768	285	18,2
Carbure de niobium	NbC	7,82	3490	338	19,6
Carbure de zirconium	ZrC	6,56	3400	348	27
Nitride d'hafnium	HfN	13,9	3385	250	26,1
Diborure d'hafnium	HfB ₂	11,19	3380	530	29
Diborure de zirconium	ZrB ₂	6,1	3245	500	28
Diborure de titane	TiB ₂	4,52	3225	551	33
Carbure de titane	TiC	4,94	3100	451	30
Diborure de tantale	TaB ₂	12,54	3040	257	25
Nitride de titane	TiN	5,39	2950	251	20
Nitride de zirconium	ZrN	7,29	2950	397	15,8
Carbure de silicium	SiC	3,21	2820	415	32

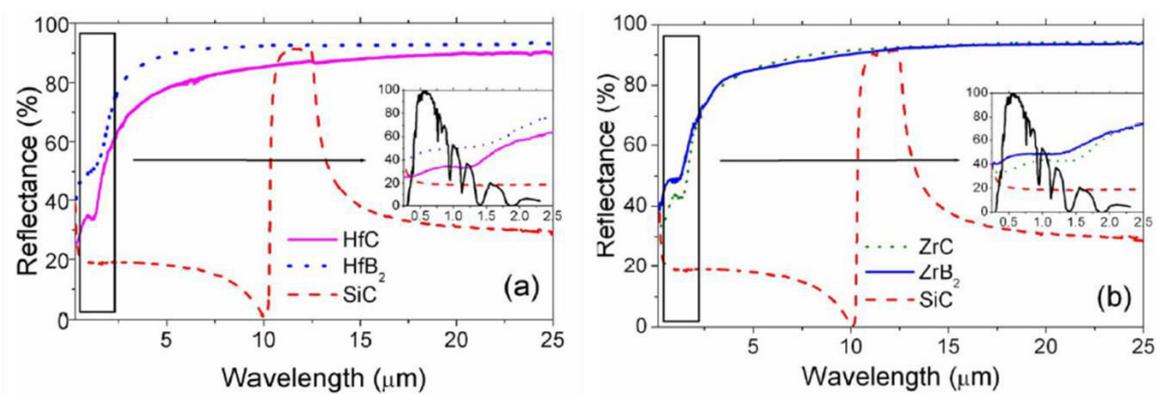


Figure I-16: Comparaison entre carbures et borures d'après Sani et al. [63]

Toutes ces études sont réalisées sur des pièces massives issues de poudres céramiques commerciales et obtenues par frittage HP (*Hot-Pressing*), ou par SPS (*Spark-Plasma Sintering*), voire par frittage naturel avec l'ajout nécessaire d'aides au frittage tels que MoSi₂ [91]. Cependant, la plupart de ces matériaux est sensible à l'oxydation. Il nous a donc semblé

plus pertinent de proposer des systèmes composites UHTCs associés à une matrice SiC pour limiter l'oxydation [92]. C'est avec cet objectif que nous avons étudié l'association de carbures et nitrures de titane avec le carbure de silicium.

III.2. Les carbures et nitrures de titane

Le carbure (TiC) et le nitrure (TiN) de titane sont des matériaux très courants dans l'industrie, métallurgique par exemple, utilisés comme revêtements des outils de tour, c'est à dire pour des outils de découpe, des forets ou encore des fraises. Il s'agit en effet de matériaux durs, environ 30 GPa de dureté Vickers pour TiC et environ 20 GPa pour TiN [82]. Le TiC peut également être utilisé comme barrières thermiques ou comme barrières de diffusion. Le TiN possède lui de bonnes propriétés tribologiques, voire antiadhésives en étant également biocompatible. Il est parfois utilisé en bijouterie pour sa coloration jaune dorée.

Ces deux matériaux cristallisent dans le même système cubique à faces centrées (cfc) (Figure I-17) [93], ils possèdent le même groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec des paramètres de mailles proches ($a_{TiC} = 4,328 \text{ \AA}$ et $a_{TiN} = 4,241 \text{ \AA}$). Cette similitude est liée aux tailles semblables entre l'atome de carbone ($r_C = 0,78 \text{ \AA}$) et celui d'azote ($r_N = 0,74 \text{ \AA}$) [82].

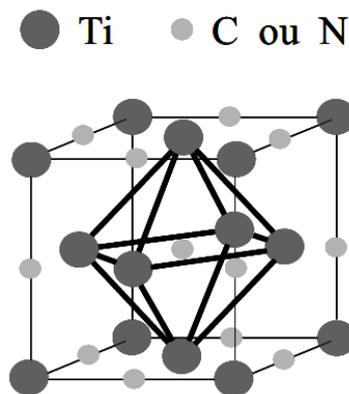


Figure I-17: Structure cristalline du TiC/TiN [93]

L'énergie de la liaison Ti-C étant légèrement plus élevée que celle de la liaison Ti-N, le carbure est plus dur et réfractaire que le nitrure. Ces deux matériaux possèdent ainsi un bon comportement de résistance mécanique et thermique du fait de la nature iono-covalente de la liaison entre le titane et le non-métal. Néanmoins, cette liaison est parfois décrite comme étant de type métallique [82, 93] puisque TiC et TiN sont de bons conducteurs électriques.

Depuis les années 1950, il a été prouvé l'existence d'une solution solide idéale et complète entre le carbure et le nitrure [94–98]. Cela signifie qu'il existe une infinité de possibilités de compositions intermédiaires entre TiC et TiN de type TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) avec une interchangeabilité totale et continue des deux non-métaux [94].

Par extension, la substitution progressive des atomes d'azote par ceux de carbone entraîne une augmentation du paramètre de maille du composé TiC_xN_{1-x} comprise entre les deux bornes $\alpha_{TiN} = 4,241 \text{ \AA}$ $\alpha_{TiC} = 4,328 \text{ \AA}$. Cette augmentation est linéaire (Figure I-18) et régie par une loi de Vegard [99] de type $\alpha(TiC_xN_{1-x}) = (1-x) \alpha_{TiN} + x \alpha_{TiC}$.

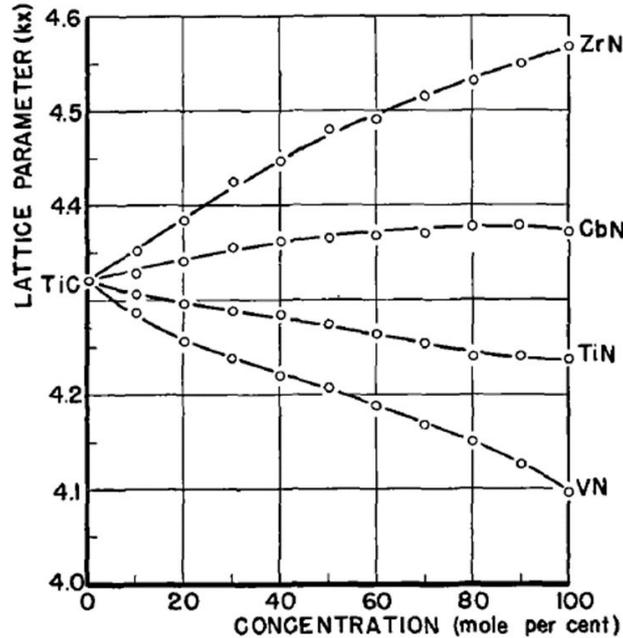
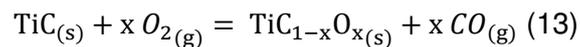


Figure I-18 : Évolution linéaire du paramètre de maille entre TiC et TiN, ainsi que d'autres nitrures [94]

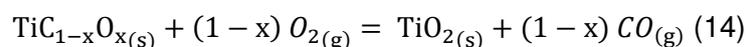
Cette solution solide TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) propose une très bonne stabilité chimique, une grande dureté, un haut point de fusion (Tableau I-1) et une excellente conductivité thermique. Le carbonitrure est ainsi principalement utilisé comme revêtement pour des outils de coupe [100–103].

L'oxydation des nitrures, carbures et carbonitrures de titane est largement étudiée dans la littérature. Celle du TiC est souvent décrite en 3 étapes [104] :

la première découle de la formation d'une pseudo-solution solide « TiC-TiO » [105], elle correspond à l'incorporation d'atomes d'oxygène dans la structure TiC, c'est à dire l'apparition d'une phase d'oxycarbure TiC_xO_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) (Équation 13).



La seconde étape est liée à l'apparition d'oxyde de titane en surface du matériau et donc dépend de la vitesse des espèces diffusantes (Équation 14).



La dernière étape correspond à la cristallisation de la phase anatase de TiO_2

Il est observé que ces phénomènes et leurs températures associées varient à la fois selon la nature du matériau (poudres, mono cristaux ou pièces frittées) [106] mais aussi des pressions partielles d' H_2O et O_2 . En effet, l'atmosphère humide semble faciliter les deux premières étapes [107].

L'existence d'une pseudo-solution solide entre TiC, TiN et TiO_2 [105] suggère que l'oxydation du nitrure est comparable à celle du carbure. Il semble néanmoins que les températures minimales d'oxydation du TiN soient légèrement supérieures à celles du TiC [108]. Ce dernier, sous forme de poudres s'oxyde sous air dès 350°C alors que la poudre de TiN s'oxyde autour de 400°C . Il apparaît également que l'insertion d'azote dans le TiC limite l'incorporation d'oxygène et donc améliore la résistance à l'oxydation du TiC. Cependant, une forte teneur en azote dégrade les propriétés de résistance à l'oxydation du $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ [109]. On observe donc ici que les carbures et nitrures de titane sont nettement plus sensibles à l'oxydation que le SiC. Ces faibles propriétés de résistance à l'oxydation limitent indubitablement leur utilisation directe comme absorbeur solaire. Il est donc nécessaire de proposer des configurations visant à limiter cette oxydation.

C'est à partir de cette observation que nous avons proposé en 2016 le projet ANR CARAPASS, dans lequel s'inscrit la présente thèse de doctorat, sur l'élaboration de nanocomposites $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C dans lesquels la nanophase $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) apporterait ses propriétés de sélectivité spectrale alors que la phase Si(B,N)C en tant que matrice viendrait englober les nanocristaux $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) et donc « protéger » ces derniers vis-à-vis de l'environnement extérieur et par conséquent de l'oxydation lors d'une utilisation du matériaux à haute température sous air.

L'étude des propriétés optiques d'un composite TiC/SiC a déjà été rapportée par un de nos partenaire du projet ANR³. Les premiers travaux ont consisté à quantifier la sélectivité spectrale (Figure I-19) de ce type de poudres composites [52, 110]. La Figure I-19 montre que le composite TiC/SiC présente un comportement très proche du TiC dans le domaine de longueur d'onde du spectre solaire ($\lambda \leq 2500 \text{ nm}$) et plutôt intermédiaire, entre TiC et SiC, au-delà. Ces résultats mettent en lumière tout l'intérêt de l'approche « composite » pour l'application envisagée dans la présente étude.

³ Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM, Marcoule)

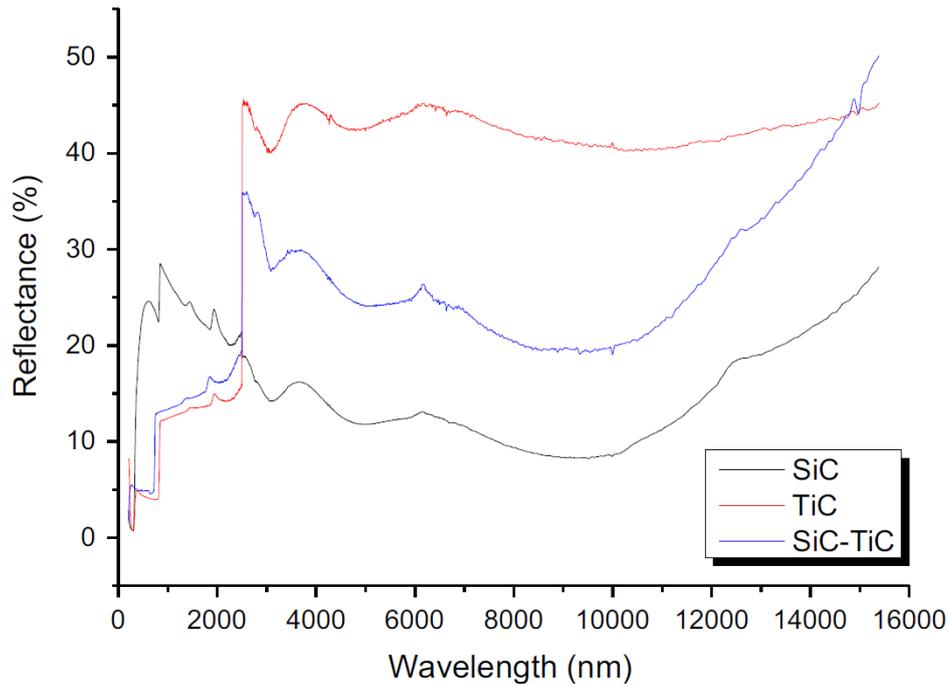


Figure I-19 : Mesure de réflectance du SiC, du TiC et du composite TiC/SiC d'après Coulibaly et al. [52]

Une deuxième étude a consisté à mesurer l'effet de la densité et de l'état de surface d'un composite avec 30 %mol. de TiC sur l'évolution de l'absorbance, de l'émittance et de la sélectivité spectrale (Figure I-20) [110].

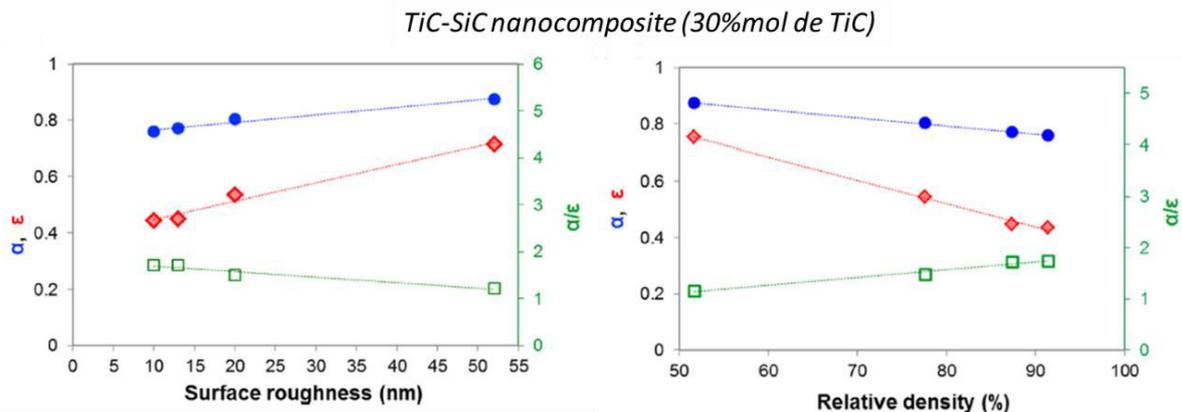


Figure I-20 : Évolution de l'absorbance α , de l'émittance ϵ et de la sélectivité α/ϵ en fonction de la densité et de l'état de surface du composite TiC/SiC d'après Aréna et al. [110]

La préparation de composites dans lesquels une phase TiC, TiN ou $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) serait distribuée de façon homogène dans une matrice SiC devrait permettre d'améliorer sensiblement la résistance à l'oxydation de ces matériaux. Nous nous sommes donc focalisés sur le procédé d'élaboration de ces composites voire nanocomposites et nous avons considéré la voie dite « **PDCs** » pour **Polymer-Derived Ceramics** en anglais qui consiste à utiliser des

polymères précéramiques comme précurseurs de céramiques, essentiellement de type non-oxyde.

IV. La voie « Polymer-Derived Ceramics » (PDCs)

Malgré des propriétés remarquables, les céramiques présentent une faiblesse très importante, qui est leur fragilité due avant tout à des défauts de structure ou à des impuretés dans le réseau cristallin. On s'affranchit en général de cette contrainte en améliorant la pureté des matériaux de base, en les renforçant (par des fibres par exemple), en nanostructurant le matériau ou encore en formant des réseaux amorphes de céramiques faits d'une combinaison appropriée d'éléments. Tout cela rentre dans une maîtrise plus accrue des processus de fabrication. C'est ce qui a donné naissance aux méthodes chimiques d'élaboration ascendante qui reprennent le schéma de principe de la conception de la céramique naturelle en s'adaptant à la démarche des chimistes : des briques élémentaires représentant une architecture moléculaire sont assemblées pour former un composé macromoléculaire dont la composition est contrôlée à l'échelle atomique. Ce composé est éventuellement mis en forme, durcit pour être transformé ensuite par cuisson en une céramique dont la composition est directement liée à la structure moléculaire des briques. C'est exactement le concept de la voie « PDCs » pour *Polymer-Derived Ceramics* qui est mise en œuvre dans le présent travail. La voie PDCs est une méthode spécifique d'élaboration de céramiques non-oxydes à partir de polymères précéramiques utilisés comme précurseurs.

La première conversion de tels précurseurs en céramiques a été rapportée dans les années 1950 par Fritz et Raabe, qui ont étudié la décomposition thermique des alkylsilanes, bien que l'objectif initial de ce travail novateur ne soit pas la synthèse de précurseurs de SiC [111]. Au cours des années 1960, Ainger et Herbert [112], puis Chantrell et Popper [113], ont décrit des céramiques non oxydes à base de Silicium (Si) dérivées de polymères précéramiques (bien que le terme «polymères précéramiques» n'ait pas été employé à cette époque). Ces travaux sont généralement considérés comme les études pionnières réalisées dans le domaine des PDCs. Tous ces travaux fondamentaux ont abouti une décennie plus tard à la production de fibres de carbonitride de silicium (Si-C-N) par Verbeek [114] et de fibres de carbure de silicium (SiC) par Yajima [115] à partir de polysilazanes et de polycarbosilanes, respectivement. Ces travaux marquaient le début de l'ère des PDCs et illustraient l'apport de la chimie des précurseurs organosiliciés à la préparation de céramiques non oxydes. Depuis, il y a eu beaucoup d'activité de recherche dans le domaine des PDCs; notamment en étendant les compositions au-delà de celles contenant du silicium et en s'intéressant à l'élaboration de formes complexes ou encore de structures et de textures particulières de céramiques.

IV.1. État de l'art et principe

En raison de leur disponibilité commerciale et de leur faible coût, les chlorosilanes de type $R_4-xSiCl_x$ ($1 \leq x \leq 4$) ont été largement étudiés en tant que monomères pour la synthèse de polymères précéramiques tels que des polysiloxanes par hydrolyse de liaisons Si-Cl, puis par condensation des groupements Si-OH qui conduisent alors à la formation de ponts Si-O-Si dans ces précurseurs d'oxycarbure de silicium (SiOC) (Figure I-21) [116]. Si de l'ammoniac est utilisé à la place de l'eau, une réaction similaire, appelée ammonolyse, se produit et des silylamines se forment, lesquelles peuvent se condenser pour donner des polysilazanes, précurseurs de nitrure (Si_3N_4) ou carbonitrure de silicium (SiCN) (Figure I-21) [117]. Il convient de mentionner que les chlorosilanes peuvent être mélangés pour former des copolymères [118]. En outre, ils peuvent être modifiés avant leur réaction pour ajouter des éléments spécifiques au futur réseau de polymères, tels que le bore, en utilisant, par exemple, le sulfure de borane-diméthyle (BDMS) en tant qu'acide de Lewis [119]. En ce qui concerne la synthèse des précurseurs de SiC, l'approche commune, largement développée par Yajima *et al.* [115], consiste en la synthèse de polysilanes (PS) par la méthode de couplage de Wurtz à l'aide de chlorosilanes et de métaux alcalins. Les polysilanes sont ensuite convertis en polycarbosilanes (PCS, $(-SiR_1R_2CH_2-)_n$) et plus précisément en « $[-SiH(CH_3)CH_2-]_n$ » lors de la thermolyse par le réarrangement de Kumada (Figure I-21) [120]. Des structures plus complexes contenant Si, C, N et/ou O dans le réseau polymérique tridimensionnel, telles que les polysilylcarbodiimides, peuvent également être produites par une réaction de condensation de chlorosilanes avec le bis(triméthylsilyl)carbodiimide ($(Me_3Si)_2NCN$) comme illustré sur la Figure I-21 [121].

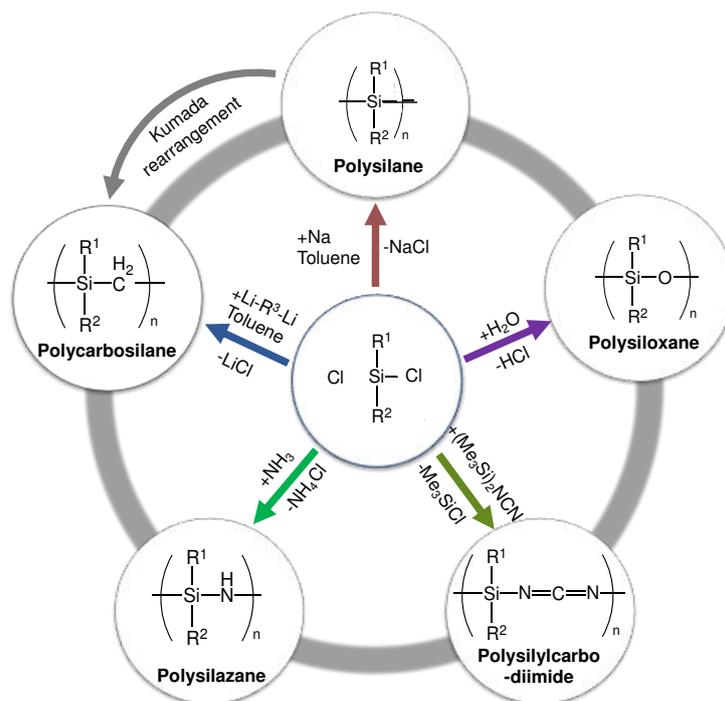


Figure I-21 : Les différents types de polymères précéramiques à base de silicium

La voie d'élaboration de céramiques à partir de ces polymères précéramiques (=PDCs) peut être décrite comme un processus marqué par quatre étapes (Figure I-22).

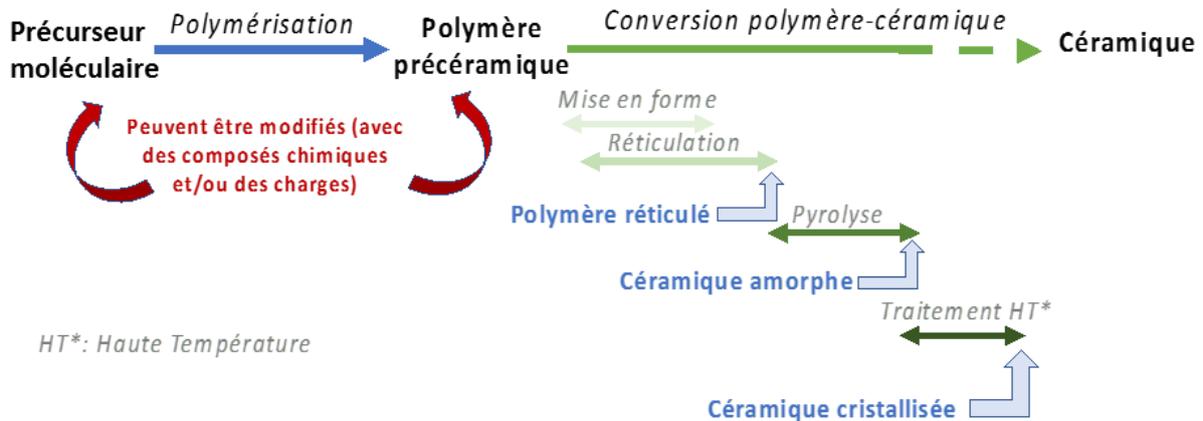


Figure I-22 : Principe de la voie PDCs [122]

- La première étape est la synthèse chimique du polymère à partir de précurseurs moléculaires. Elle consiste en la polymérisation (thermique ou chimique) des unités monomériques de départ [123]. Avec l'intérêt croissant pour les matériaux de composition complexe faite de trois voire quatre éléments, cette étape permet également l'incorporation chimique de métalloïdes ou de métaux dans le précurseur monomérique [124] ou dans le polymère précéramique pré-formé par réaction chimique avec des composés contenant les fonctions chimiques à incorporer au polymère [125]. Les polymères peuvent aussi incorporer des charges i) métalliques (charges actives car réagissant avec le polymère et/ou les espèces dégagées par celui-ci au cours de la pyrolyse) ; ii) passives (inertes) qui viendront modifier le retrait volumique au cours des traitements thermiques et la composition/structure de la céramique [126].
- La seconde étape est celle de la mise en forme. Cette dernière est contrôlée par l'état physique et/ou les propriétés rhéologiques du polymère. Les procédés courants sont l'extrusion à température ambiante ou à l'état fondu [127], le dépôt ou l'imprégnation. Ces procédés sont surtout mis en œuvre pour les polymères liquides voire solides solubles ou fusibles. On peut trouver également le pressage de polymères solides (préférentiellement infusibles) [128]. L'état physique d'un polymère dépend de son degré de réticulation et donc de la nature de ses fonctions chimiques et des liaisons chimiques entre-elles. L'un des principaux avantages de la voie PDCs, réside dans la possibilité de moduler, chimiquement ou thermiquement, cette réticulation dès l'étape de synthèse en fonction des propriétés rhéologiques recherchées pour le procédé de mise en forme que l'on appliquera.

- La troisième étape concerne essentiellement la chimie de la transformation du réseau polymérique en céramique amorphe et implique les étapes de réticulation et de pyrolyse. Cette conversion se fait par un traitement thermique dont les conditions expérimentales telles la température de pallier, les rampes de montée et de descente en température ainsi que la nature du gaz d'atmosphère de l'enceinte influent directement sur le rendement de conversion en céramique mais aussi sur la composition de cette dernière. Lors de cette conversion, entre 10% et 50% de la masse initiale du polymère est expulsée sous diverses formes gazeuses [129], alors que la masse volumique du matériau, elle, augmente. Ces gaz sont produits par les réactions qui se réalisent au cours des traitements thermiques entre des groupes organiques que contient le polymère ou par décomposition de ce dernier en petits fragments voire oligomères, au départ de la conversion (Figure I-23).
- La dernière étape est plutôt associée à la cristallisation de la céramique amorphe à travers un second traitement thermique, au-delà de 1000°C, toujours sous atmosphère contrôlée. L'intérêt étant de déclencher la cristallisation de phases céramiques à partir des éléments toujours présents dans le réseau amorphe issus de la pyrolyse [129] (Figure I-23). Si la céramique contient des nano domaines de carbone graphitique, on observe souvent des réactions de carbo-réduction des phases nitrures présentes dans le réseau céramique.

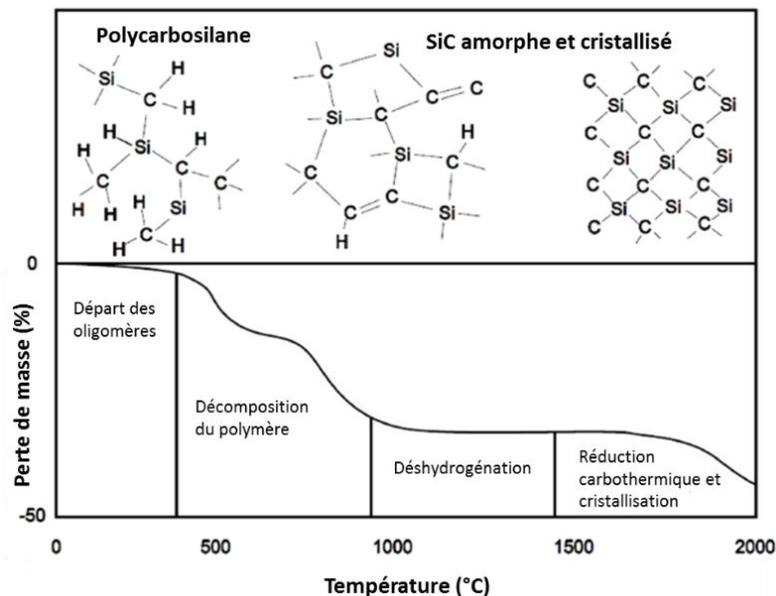


Figure I-23 : Schéma de conversion thermique d'un polymère en céramique (étape 3 et 4) [126]

C'est cette stratégie de synthèse qui est mise en œuvre dans les chapitres III et IV de ce travail. Il faut préciser que l'étape de mise en forme peut se réaliser sur les poudres céramiques, préférentiellement amorphes. Dans ce cas, le polymère précéramique est directement pyrolysé en une poudre amorphe qui peut alors être frittée par exemple. Nous verrons la mise en œuvre de ce procédé dans le chapitre 5. Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire les céramiques de type SiC et Si-C-N avant d'aborder les nanocomposites qui font l'objet de notre étude.

IV.2. Les polymères précéramiques comme précurseurs SiC et Si-C-N

IV.2.1. Le système Si-C

Les polymères précurseurs de la phase SiC sont des polysilanes ou encore des polycarbosilanes (PCS). Il s'agit de polymères uniquement composés de silicium, de carbone et d'hydrogène. Il est possible de synthétiser de tels polymères par ouverture des cycles organosiliciés [120]. Néanmoins, la méthode historique de synthèse de ce type de polymères est celle associée aux travaux de Yajima [115, 130] visant à élaborer des fibres en SiC. Les réactifs de départ sont essentiellement des chlorosilanes. Cette méthode consiste en la synthèse de polysilanes (PS) par la méthode de couplage de Wurtz à l'aide de chlorosilanes et de métaux alcalins ou alcalino-terreux (Mg, Na ou Li) qui entraîne la formation d'un réseau polymère, le polysilane. Les polysilanes sont ensuite convertis en polycarbosilanes (PCS, $(-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{CH}_2)_n$) et plus précisément en « $[-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_n$ » lors de la thermolyse par le réarrangement de Kumada (Figure I-24). Le réarrangement ou couplage de Kumada est une réaction de couplage croisée entre un réactif de Grignard alkyle ou aryle et un dérivé halogéné aryle ou vinyle catalysé. La thermolyse est considérée comme étant critique en termes de rendement et de conditions de réaction. Yajima a synthétisé plusieurs PCS avec différentes structures et compositions qui affectent la mise en forme (en particulier la filabilité pour préparer des fibres) des PCS et/ou leur comportement à la pyrolyse et donc la structure et les propriétés de la céramique finale. Cependant, la thermolyse est nécessaire car les PS obtenus lors de la première étape ne sont généralement pas des précurseurs appropriés (très faible rendement céramique).

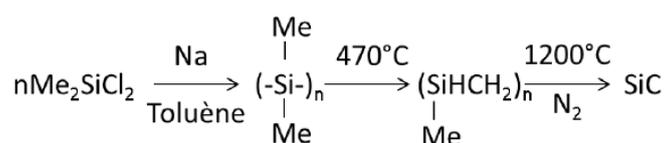


Figure I-24 : Voie de synthèse de SiC via un PCS par le procédé Yajima [130]

Le point clé de la préparation du SiC concerne la synthèse d'un polymère entraînant la formation d'une céramique SiC stœchiométrique tout en limitant la perte de masse durant la

pyrolyse. Le PCS, qui présente un rapport atomique C/Si relativement élevé (2/1) et une structure complexe qui semble contenir en grande partie des liaisons carbosilane (Figure I-25) [120], est un polymère précéramique solide, fusible et soluble. Le rendement céramique de ce polymère, représenté par $(m_{\text{céramique}}/m_{\text{précurseur}}) \times 100\%$, est relativement faible (environ 55 %) et une grande partie de ce carbone en excès se retrouve dans la céramique lors de la pyrolyse sous atmosphère inerte : la céramique est composée de carbone amorphe libre réparti de manière homogène entre des nanocristallites de β -SiC.

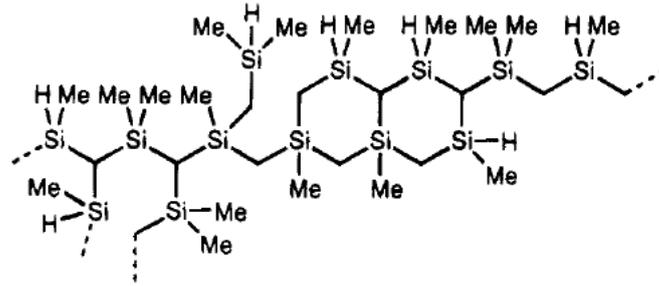


Figure I-25: Représentation du PCS d'après Birot et al. [120]

Le rendement céramique est un sujet d'importance majeure dans les PDCs car il détermine l'« applicabilité » générale des polymères précéramiques en tant que précurseurs de céramique. La faible valeur de rendement céramique du PCS limite donc son potentiel comme précurseur de SiC. Par ailleurs, la présence du carbone libre dégrade certaines des propriétés, notamment mécaniques, de la céramique finale [120, 131]. Par contre, et comme nous le verrons dans le chapitre 5, il peut aider à l'amélioration des propriétés électrique du SiC.

En 1991, Interrante et Whitmarsh [132] proposent la synthèse d'un PCS hyperbranché (HPCS) à partir du trichloro(chlorométhyl)silane (Figure I-26), puis en 1992, il a été synthétisé par ouverture de cycles organosiliciés [133].

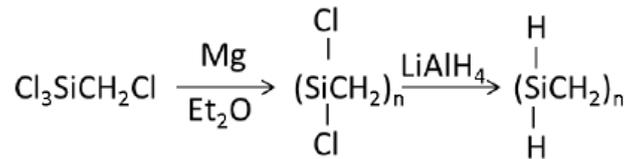


Figure I-26: Voie de synthèse de SiC à partir d'un HPCS par Interrante et Whitmarsh [132]

En comparaison avec les PCS classiques, l'utilisation de polymères hyperbranchés a permis de réduire les pertes de masse durant la pyrolyse et donc d'améliorer le rendement céramique, passant en moyenne de 55% à 70-80% [133]. La principale avancée est l'incorporation du carbone directement dans le squelette du polymère (sans réarrangement de Kumada) et donc la réduction du nombre de ramifications carbonées. Cela a ainsi tendance à assurer une meilleure connectivité entre les unités monomériques du polymère réduisant les départs

gazeux pendant la pyrolyse et à réduire l'excès de carbone dans le SiC. L'autre avantage est la synthèse d'un intermédiaire de type polychlorocarbosilane, dont les fonctions chlorées toujours réactives, permettent de moduler à façon les éventuelles ramifications du polymère final, bien que cela puisse aussi entraîner parfois l'intrusion de ramifications parasites. Ainsi, le greffage de groupements allyles permet l'ajout d'une double liaison C=C dans les ramifications du polymère, cela permet de mieux contrôler son éventuelle réactivité et donc sa réticulation. Ainsi ramifié (Figure I-27), ce polymère, l'**AllyHydridoPolyCarboSilane** (AHPCS) de formule nominale $[\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{HCH}_2]_{0,1} [\text{SiH}_2\text{CH}_2]_{0,9}$, est disponible commercialement.

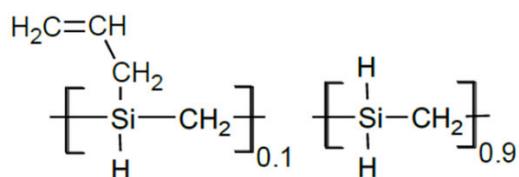


Figure I-27 : Formule simplifiée de l'AHPCS (SMP-10)

Il est vendu par la société Starfire® Systems, Inc sous le nom commercial SMP-10 [134], comme précurseur de SiC. Par rapport au PCS, l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) est un liquide et affiche un rendement céramique supérieur à celui du PCS – il est estimé à 72% après pyrolyse à 1000°C sous argon [135] - avec une légère augmentation du rapport C/Si dans le produit résultant «SiC». Par ailleurs, ce précurseur est beaucoup plus fonctionnel que le PCS puisqu'il peut être modifié par ajout d'autres éléments. C'est ce précurseur qui sera notamment utilisé dans les chapitres III et V de la présente étude pour être modifié par un composé organométallique contenant le titane.

IV.2.2. Le système Si-C-N

Les polysilazanes sont des polymères constitués d'enchaînements d'atomes de silicium et d'azote, unités -Si-N-Si-, dans le réseau du polymère. À ces éléments, sont souvent liés du carbone et/ou de l'hydrogène. Ils sont par conséquent des précurseurs de la phase de nitrure de silicium Si_3N_4 voire du système ternaire Si-C-N si le carbone reste dans le réseau de la céramique pour former la phase SiC et/ou du carbone libre. Historiquement, les premiers efforts dédiés à la chimie des silazanes datent de la fin du 19^{ème} siècle [137–139]. Ces travaux et les suivants ont abouti à un grand nombre de polysilazanes (principalement cycliques) connus dans les années soixante et résumés dans des articles de synthèse [139, 140]. En effet, la commercialisation des silicones dans les années 1950 et 1960 ont favorisé le développement de la recherche sur les polysilazanes en tant qu'alternatives aux polysiloxanes (=silicones) ainsi que les premières tentatives de préparation de (carbo)nitrure de silicium et de matériaux apparentés [142–145]. L'adjonction d'azote au système binaire Si-C a été particulièrement étudiée dès les années 70 par Verbeek *et al.* [114, 145, 146]. Les polymères

utilisés sont des polysilazanes synthétisés par ammonolyse (réaction entre un dichlorosilane et l'ammoniac) [147] ou par aminolyse (réaction entre un dichlorosilane et une amine) [148] (Figure I-28).

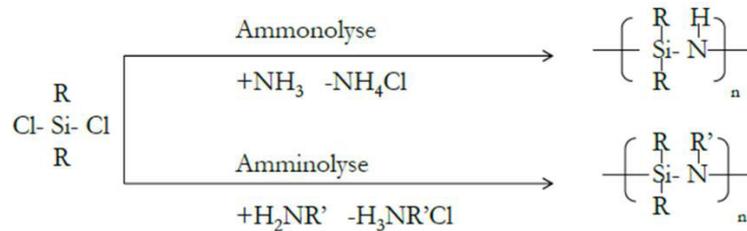


Figure I-28: Voies de synthèses de polycarbosilazanes [148]

Aujourd'hui l'intérêt suscité par les silazanes provient principalement de leurs applications en tant qu'agents de silylation et en tant que précurseurs à source unique pour la préparation de matériaux céramiques.

La famille des polysilazanes est beaucoup plus vaste que celle des polycarbosilanes comme le montre la Figure I-29 en raison principalement d'une synthèse beaucoup plus accessible. Le coût de ces polymères est d'ailleurs diminué d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10 par rapport aux polycarbosilanes. Par ailleurs, la présence d'azote offre plus de fonctionnalités à ces polymères.

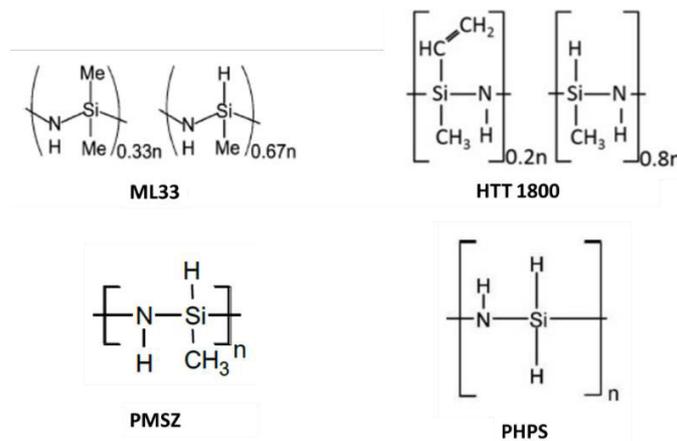


Figure I-29 : Différents polymères précurseurs de la phase Si-C-N

La plupart de ces polymères comme les composés ML33 et HTT1800 est disponible commercialement notamment par la société allemande Merck sous l'appellation Durazane®. Ils conduisent au Si₃N₄ par pyrolyse sous ammoniac ou à la phase Si-C-N par pyrolyse sous argon ou azote [149]. Le PerHydroPolySilazane (PHPS) est lui un précurseur de la phase Si₃N₄ par pyrolyse sous ammoniac [150] ou d'un nanocomposite Si/Si₃N₄ par pyrolyse sous azote ou argon [151]. Il est vendu pour sous le nom DurXtreme également par la société Merck.

L'HTT1800 ou encore Durazane® 1800 est un poly[(methylvinyl]-co-(méthyl)]silazane synthétisé par co-ammonolyse d'un dichlorométhylvinylsilane et d'un dichlorométhylsilane. Son rendement céramique est estimé à 65% après une pyrolyse à 1000°C sous diazote [152], les départs gazeux associés sont principalement du dihydrogène et différents alcanes tels le méthane, mais aussi des composés azotés tels l'ammoniac et les animes. La phase amorphe Si-C-N obtenue à 1000°C est stable jusqu'à ~1450°C sous atmosphère inerte. Au-dessus de cette température la cristallisation des phases Si₃N₄ et SiC débute et la phase Si₃N₄ réagit avec le carbone libre par carboréduction pour former du SiC à plus haute température [149]. C'est notamment l'HTT1800 qui sera utilisé dans les chapitres IV et V de la présente étude pour être modifié par un composé organométallique contenant le titane.

V. Les composites et nanocomposites à matrices SiC et Si-C-N

V.1. Introduction

Un matériau dit composite se définit comme étant un ensemble composé de plusieurs constituants. L'intérêt étant de combiner les propriétés intrinsèques de chaque constituant pour former un composé aux propriétés améliorées voire nouvelles. Le constituant majoritaire est défini comme étant la matrice du système, les phases secondaires sont des renforts. Dans le cas de renforts nanométriques, le composite s'apparente à un **nanocomposite**. Dans cette partie, nous nous intéresserons exclusivement aux nanocomposites préparés par modification chimique de polymères précéramiques pré-formés avec un composé organométallique. La chimie derrière cette synthèse permet de faire croître au cours de la pyrolyse des nanocristaux céramiques (= nanophase issue du composé organométallique) directement dans la matrice PDC (issue du polymère précéramique pré-formé) (Figure I-30).

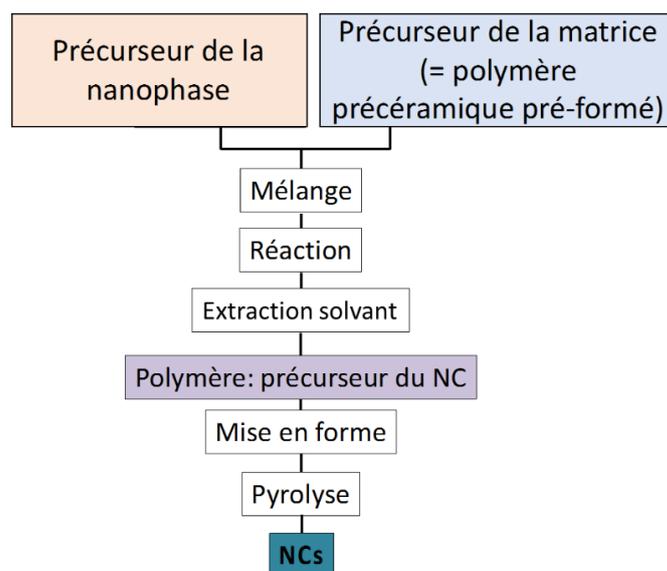


Figure I-30 : Schéma d'élaboration d'un nanocomposite par modification chimique de polymères précéramiques pré-formés

Nous ne parlerons donc pas des nanocomposites obtenus par mélange de composés nanométriques (nanopoudres, nanotubes, ...) et de polymères précéramiques [153].

L'intérêt d'utiliser des renforts aux dimensions nanométriques dans les matrices de nanocomposites s'est manifesté au milieu des années 2000. Le terme 'nanocomposite' a été employé d'abord par Roy, Komarneni et leurs collègues au début des années 1980 pour décrire l'hétérogénéité dans les matériaux obtenus par le procédé sol-gel [155–159]. Ce concept a ensuite été adopté par Niihara en 1991 pour définir les différentes microstructures de composites céramiques oxydes nanostructurés [159]. Le premier intérêt de ces matériaux était leur propriété mécanique : pour des raisons physiques, des grains aussi petits ne peuvent pas se déformer et ne peuvent que glisser les uns sur les autres. Ce glissement est toutefois entravé par la matrice qui entoure les grains et qui crée des liaisons fortes. De ce fait, les nanocomposites sont généralement plus durs que leurs différents composants pris isolément [160]. Les nanocomposites à matrice de carbure ou nitrure de silicium et dont la nanophase est à base de métaux de transition, font l'objet de la présente thèse et sont d'un intérêt croissant dans la communauté des PDCs [123]. Ils sont décrits ci-dessous.

V.2. Modification chimique de précurseurs SiC et Si-C-N par des composés organométalliques

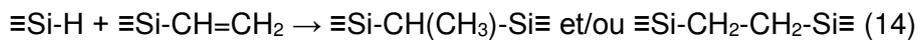
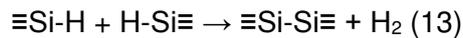
Une des méthodes d'obtention de nanocomposites à partir de polymères précéramiques est la modification de ces derniers par un composé organométallique qui permet l'incorporation d'un métal au sein même la structure du polymère. Ce procédé doit pouvoir permettre de s'affranchir des problèmes de distribution inhomogène parfois rencontrés par l'utilisation de charges mélangées au polymère, et aussi permettre l'obtention de phases secondaires à base de métaux de transition de taille nanométrique. Cette même modification chimique permet également de moduler les propriétés de viscosité du polymère en vue de sa mise en forme [152].

V.2.1. Modification de polycarbosilanes

La modification chimique d'un polymère précéramique tel qu'un PCS contenant des groupes réactifs tels que des sites Si-H avec un précurseur contenant un métal, est une approche qui a été explorée pour préparer des composites et des nanocomposites MC/SiC (M = Ti, Zr, Hf, Ta) après pyrolyse.

La principale méthode de modification de polycarbosilanes par des composés moléculaires contenant des atomes de titane utilise des complexes organométalliques à base de métallocènes (métal de transition lié à deux ligands cyclopentadiényles (Cp)) et de chlore [161]. La réaction directe entre ces complexes contenant le titane, le zirconium, ou l'hafnium,

et un polycarbosilane est décrite pour la première fois en 2002 par Amoros *et al.* [162]. Sur la base de leurs travaux axés sur la conception de composites ZrC/SiC [163], Yu *et al.* ont rapporté la préparation de composites TiC/SiC par la réaction de AHPCS et du dichlorobis(cyclopentadiényl) de titane (Cp_2TiCl_2) [164]. La réaction a été effectuée avec trois rapports $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AHPCS}$, à savoir 1/3, 1/2 et 1/1, suivis d'une pyrolyse sous argon jusqu'à 900°C, puis d'un second traitement thermique à 1600°C sous argon. Il a été démontré que Cp_2TiCl_2 avait un double rôle. La réticulation des précurseurs était significativement catalysée par Cp_2TiCl_2 qui favorisait les réactions de déshydrocouplage (Équation 13) et d'hydrosilylation (Équation 14).



Aussi, Cp_2TiCl_2 réagit avec l'AHPCS par condensation des liaisons Si-H et Ti-Cl formant des liaisons Si-Ti en éliminant de l'HCl. Ces réactions ont considérablement amélioré le rendement en céramique du polymère (81%) par rapport à l'AHPCS (61%). La composition chimique ainsi que la microstructure illustrée par les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés à 1600°C montrent qu'un composite TiC/SiC est obtenu (Figure I-31). Néanmoins la présence résiduelle de composés à base de chlore dans la céramique peut être observée par analyse élémentaire.

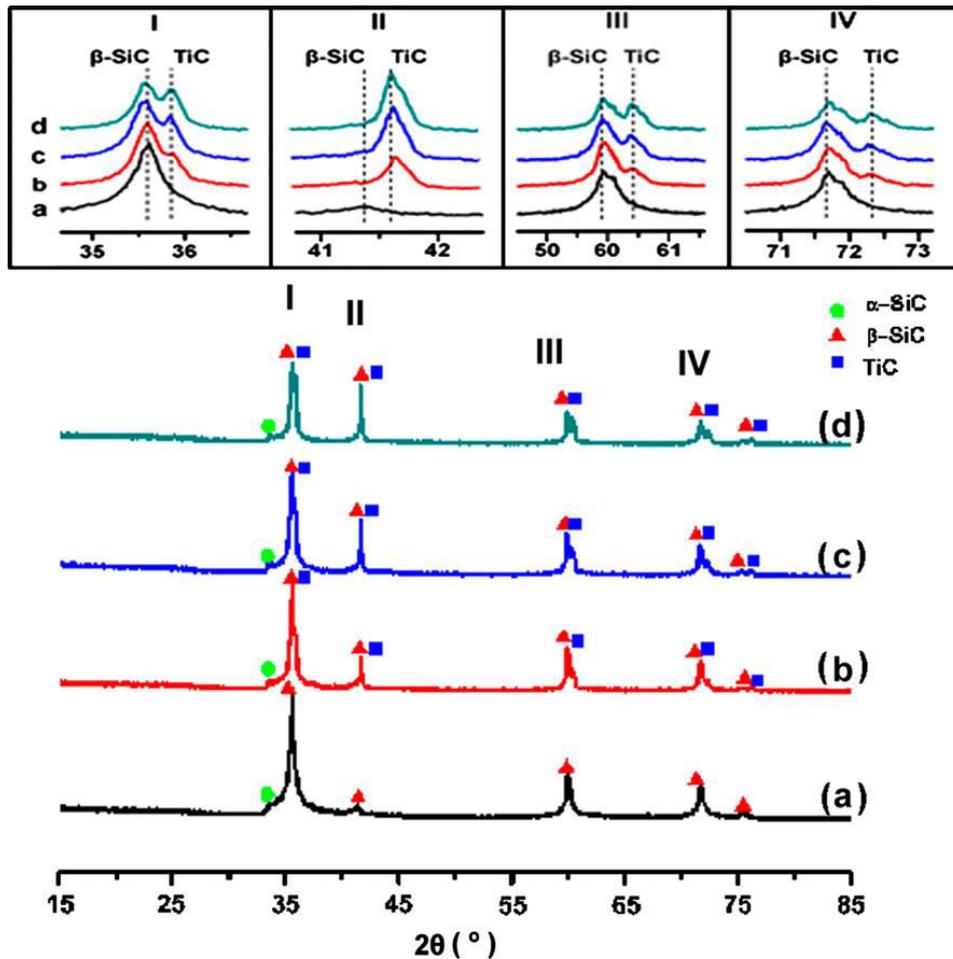


Figure I-31 : Diffractogrammes RX du SiC et des composites TiC/SiC dérivés de (a) l'AHPCS pur et des produits avec un rapport (b) $Cp_2TiCl_2/AHPCS = 1$, (c) $Cp_2TiCl_2/AHPCS=2$ et (d) $Cp_2TiCl_2/AHPCS = 1/3$ [164]

Un moyen de limiter la présence de composés chlorés est de les faire réagir dans une étape préliminaire avec un composé organomagnésien contenant également une double liaison. Il s'agit de la méthode proposée par Wang *et al.* [165], ce précurseur modifié de zirconium réagit par la suite avec un polycarbosilane par hydrosilylation, c'est-à-dire par réaction entre ces doubles liaisons et les liaisons Si-H du polymère (Figure I-32).

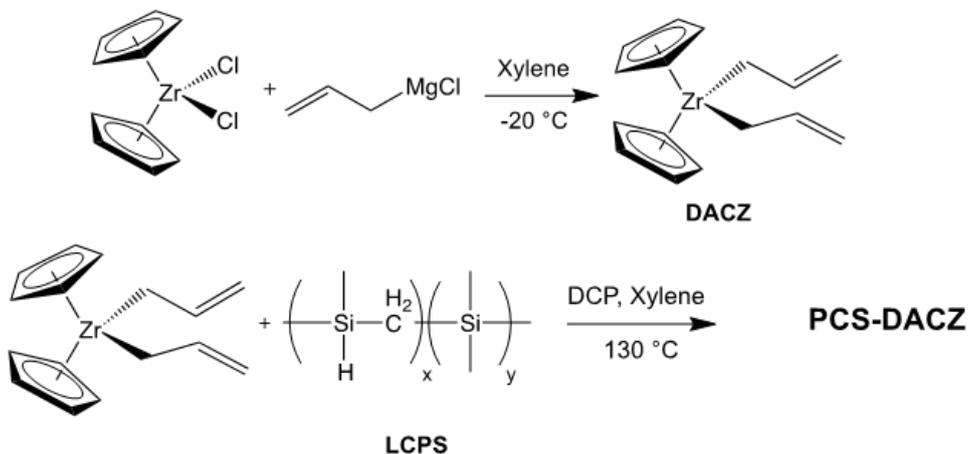


Figure I-32 : Synthèse d'un polytitanocarbosilane par Wang *et al.* [165]

Notre groupe a également travaillé sur cette approche dans le cadre de la thèse de Vanessa Proust [166]. Par réaction entre Cp_2TiCl_2 et des réactifs de Grignards, comme le bromure de 4-Pentenylmagnésium ou le chlorure de 2-Allylméthylmagnésium, puis modification de l'AHPCS avec le composé obtenu, des composites TiC/SiC étaient obtenus après pyrolyse à 1600°C sous argon. Il est également possible d'incorporer les métallocènes dès la réaction de polymérisation, c'est l'idée proposée par Liu *et al.* [167] en 2015. Un titanocène et des chlorosilanes sont mélangés puis la polymérisation par réaction de Grignard est déclenchée (Figure I-33).

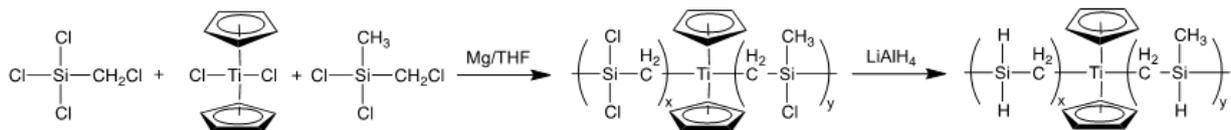


Figure I-33 : Synthèse d'un polytitano(carbo)silane par Liu *et al.* [167]

Toutefois, cette chimie est relativement complexe à contrôler et il est difficile de mettre en œuvre de tels précurseurs pour notre application. Dans ce contexte, ces PCS ont été modifiés par des composés organométalliques contenant le métal et de l'azote. Wen *et al.* [169–172] utilisent la réaction entre AHPCS et un amidure d'hafnium, le tétrakis(diméthylamino) d'hafnium ($\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, TDMAHf). L'incorporation du métal dans le réseau du polymère a été démontrée par spectroscopies IR et RMN via la réaction des groupements SiH de l'AHPCS avec les groupements $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ du précurseur organométallique pour former des ponts -Si-N(CH_3)-Ti- dans le polymère obtenu et dégageant du méthane (CH_4) (Figure I-34). Il faut noter également que $\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ active les réaction d'hydrosilylation.

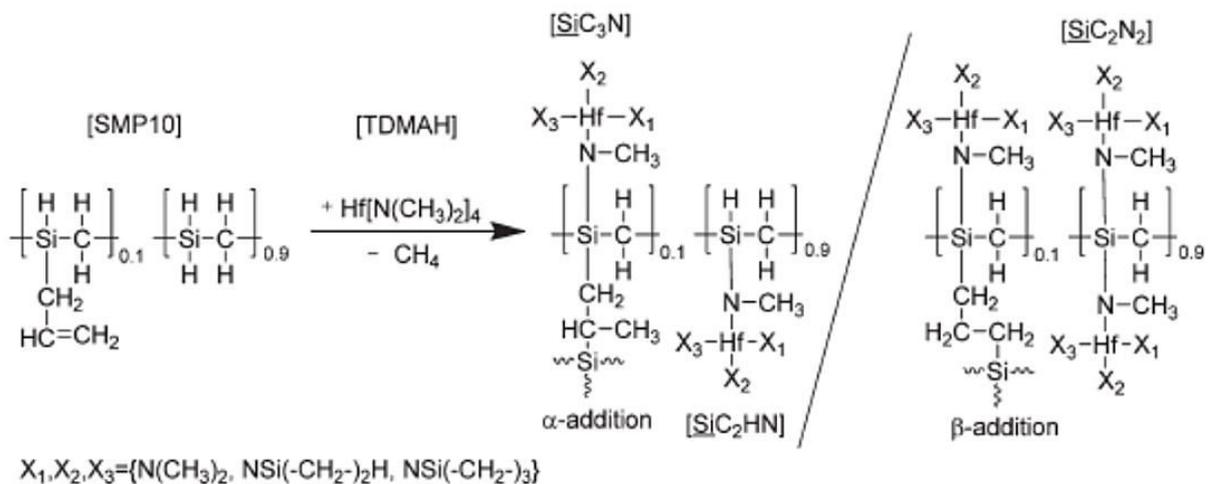


Figure I-34 : Modifications de polymères précéramiques par le TDMAHf par Wen *et al.* [170]

Les poudres céramiques amorphes obtenues par pyrolyse à 1000°C sous argon ont ensuite été densifiées par SPS à 2200°C et ont conduit à la formation de structures nanocomposites

HfC_xN_{1-x}/SiC, mettant en évidence la distribution homogène de carbonitride d'hafnium (HfC_{0.83}N_{0.17}) dans une matrice SiC, matrice encapsulée elle-même par des couches de carbone.

La présence de groupements NH dans les polymères de départ, et donc l'utilisation de polysilazanes, permet d'envisager des réactions supplémentaires et par conséquent, une incorporation plus importante du métal dans la structure du polysilazane.

V.2.2. Modification de polysilazanes

La modification de polysilazanes par des complexes organométalliques comme le tétrakis(diméthylamido) de titane (Ti(N(CH₃)₂)₄, TDMATi) ou encore le TDMAHf a été majoritairement reportée par notre groupe pour former des nanocomposites TiN/Si₃N₄ (M = Ti, Zr, Hf)[160, 172, 173] Les réactions sont décrites dans la Figure I-35.

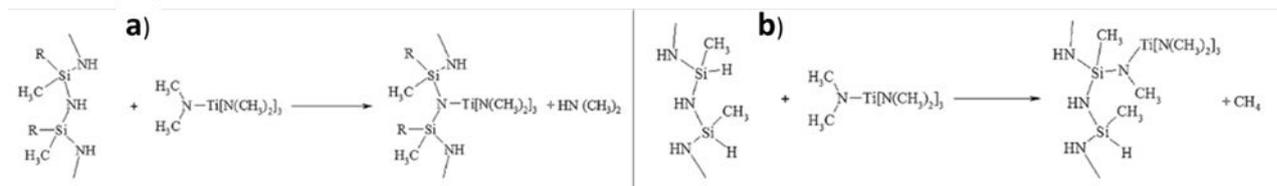


Figure I-35 : Modifications de polymères précéramiques par le TDMATi par Bechelany et al.[125]

Le premier site de réaction (Figure I-35a) implique la réaction d'un des ligands du complexe avec les groupements NH du polymère par formation d'une liaison directe N-Ti et libération de diméthylamine. Le second site de réaction (Figure I-35b) implique lui la création d'un pont -Si-N(CH₃)-Ti- par réaction de ces mêmes ligands avec les groupements SiH du polysilazane comme observé. Cette seconde réaction est observée avec l'AHPCS. C'est cette stratégie qui consiste à utiliser des complexes organométalliques de type amidure de titane que nous mettrons en œuvre pour développer des nanocomposites TiC_xN_{1-x} (0 ≤ x ≤ 1)/SiC(N) à partir de l'AHPCS et de l'HTT1800 sous forme d'**objets massifs**. A notre connaissance, cette stratégie de synthèse n'est pas mise en œuvre par ailleurs pour l'application visée.

V.2.3. Elaboration de pièces massives

Les PDCs peuvent être produits sous la forme de matériaux massifs par pyrolyse directe d'un compact polymère obtenu par pressage à chaud de la poudre polymère en suivant le cheminement décrit sur la Figure I-36 [152, 174]. Ce procédé de pressage peut être optimisé par l'application d'une température à laquelle le polymère peut se déformer plastiquement (sans fondre) [175]. C'est ce que notre groupe a démontré sur les nanocomposites TiN/Si₃N₄ (Figure I-36) [125].

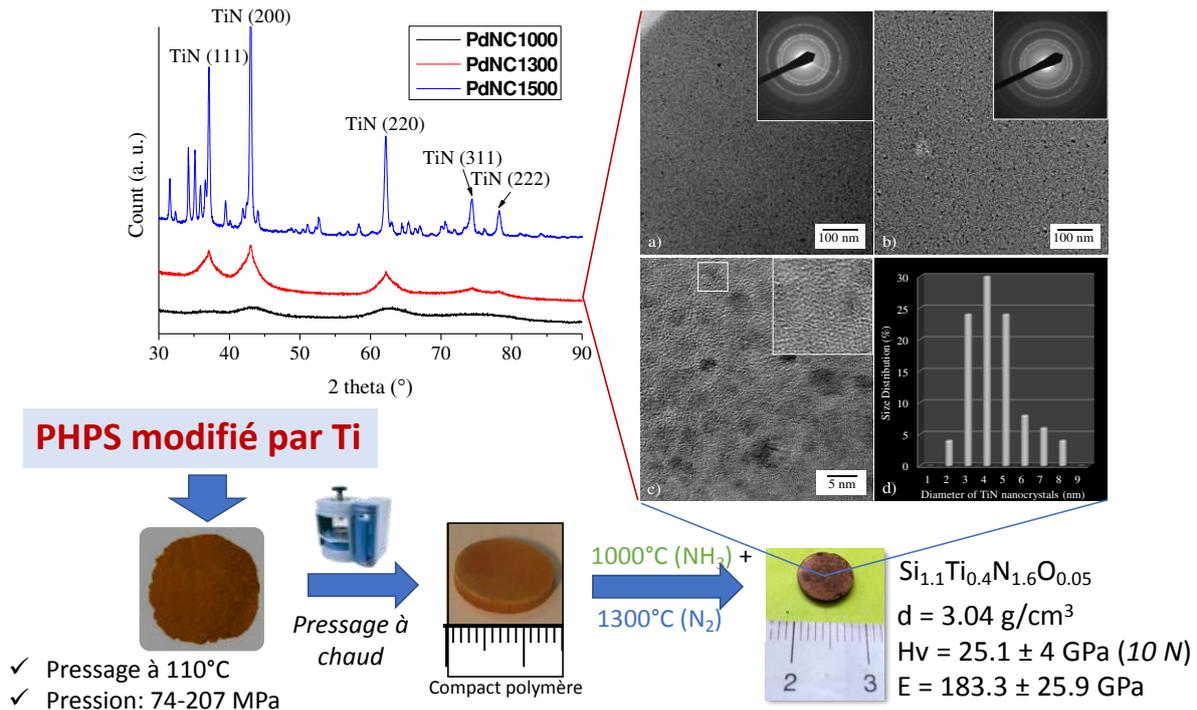


Figure I-36 : Processus de mise en forme de massifs nanocomposites TiN/Si₃N₄ par pressage à chaud de polymères [125]

Cependant, il peut exister des problèmes irréversibles lors de l'application de cette stratégie, comme nous le verrons par ailleurs dans la suite des chapitres, pour préparer des composants entièrement denses. Il s'agit de la libération de gaz émanant de la décomposition du polymère au cours de sa conversion en céramique ou la cristallisation de la phase amorphe à haute température. Cela conduit généralement à un important retrait volumique accompagné de la formation de gros défauts tels que des fissures ou des pores. Des stratégies alternatives consistent à utiliser des polymères précéramiques comme liants (jusqu'à 30% en poids) [177–180] ou à pyrolyser directement des poudres polymères en poudres céramiques qui seront alors frittées en utilisant un procédé de frittage traditionnel [181–185].

Le frittage de poudres céramiques dérivées de polymères est très attractif pour concevoir des céramiques denses, en particulier si les poudres présentent une composition complexe faite de trois éléments ou plus qui ne peuvent pas être préparés par la technologie classique de métallurgie des poudres. C'est particulièrement le cas des nanocomposites et à notre connaissance, une seule étude a été rapportée dans la littérature sur le frittage SPS de poudres issues de polysilazanes modifiés par des précurseurs organométalliques pour conduire à des nanocomposites [184]. Il est rapporté dans cette étude l'élaboration de nanocomposites denses dans les systèmes SiHfCN et SiHfBCN (Figure I-37). Les auteurs ont notamment démontré l'effet bénéfique de l'insertion de bore au sein du matériau lors des essais de résistance à l'oxydation.

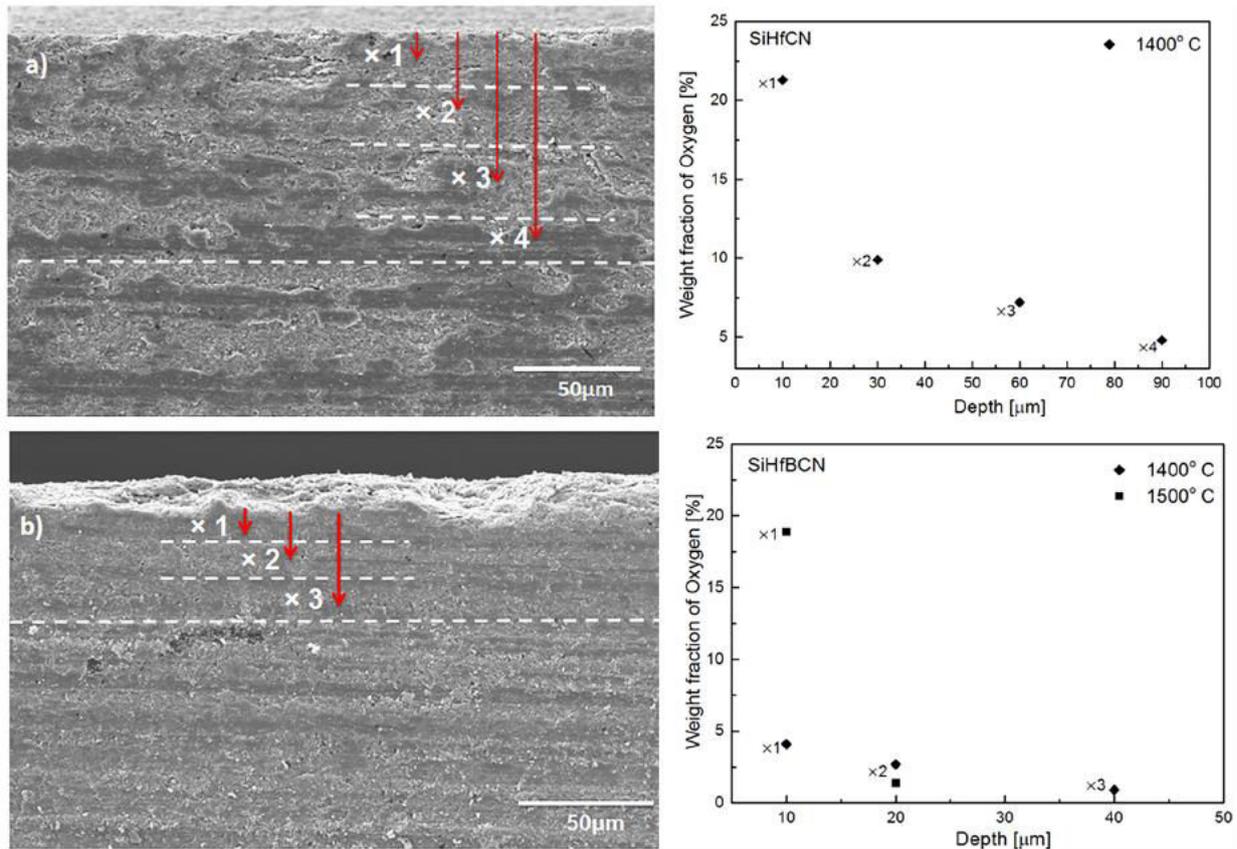


Figure I-37 : Comparaison des profondeurs de diffusion de l'oxygène au sein de nanocomposites HfC/SiC massifs par SPS a) et HfC/SiBC [184]

Dans ce travail, nous mettrons en œuvre ces deux procédés de fabrication de pièces massives.

VI. Conclusion

Cette revue de l'état de l'art a permis d'identifier et de définir le cadre et les problématiques dans lesquels s'inscrivent ces travaux de thèse.

La première partie de ce chapitre a permis de présenter le contexte de notre projet et d'identifier l'intérêt de la production d'électricité à travers les centrales solaires thermodynamiques. Ce mode de production d'énergie renouvelable est en plein essor dans les pays dont le taux d'ensoleillement annuel est important. Il s'agit d'un mode de production d'électricité complémentaire au photovoltaïque, qui pourrait limiter le recours à l'énergie fossile ou nucléaire pour la production d'électricité mondiale. Même si le fonctionnement d'une telle centrale est relativement simple, il reste encore des verrous technologiques à dépasser. Les recherches et développements actuels concernent principalement le matériau absorbant les rayons solaires ; l'objectif est d'améliorer ses propriétés de sélectivité optique et donc d'augmenter sa température de fonctionnement et ainsi améliorer le rendement de toute la centrale. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude. Il a été montré que le carbure de silicium

(SiC) est le matériau de référence pour cette application du fait de ses propriétés de résistance à l'oxydation et de sa stabilité thermomécanique à haute température. Néanmoins, les études scientifiques actuelles montrent un intérêt pour les carbures et nitrures métalliques tels que le carbure de titane (TiC) et le nitrure de titane (TiN). Toutefois, ces derniers ont une résistance à l'oxydation très limitée en température. Notre proposition a consisté à coupler le SiC (éventuellement composé de bore et d'azote) avec la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) pour former des nanocomposites TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)/SiC(B,N) combinant sélectivité spectrale et résistance à l'oxydation.

La seconde partie de cette revue bibliographique présente la voie PDCs pour Polymer-Derived Ceramics, qui a été mise en œuvre pour préparer les nanocomposites sous forme massive. L'historique de cette méthode de fabrication de céramiques, principalement de type non-oxyde a tout d'abord été présenté. Ensuite, la chimie des polymères précéramiques a été décrite, en particulier pour préparer le SiC et le système ternaire Si-C-N et leur dérivés nanocomposites. Le chapitre se termine par une présentation brève des stratégies utilisées pour préparer des formes massives de nanocomposites au moyen de cette méthode.

L'objectif principal de ce travail de thèse est la modification chimique de polycarbosilanes et de polysilazanes à l'aide de complexes organométalliques contenant du titane pour élaborer des nanocomposites sous forme massive par pressage à chaud de polymère et frittage flash avec ou sans courant pulsé de poudres céramiques issues de ces mêmes polymères. Les matériaux seront caractérisés à chaque étape de leur élaboration et les propriétés optiques des objets massifs seront mesurées afin d'identifier le potentiel des nanocomposites élaborés. Dans la suite de ce manuscrit, le chapitre 2 décrira les matériaux et les méthodes de caractérisation. Ensuite, le chapitre 3 présentera les matériaux et les résultats obtenus sur les nanocomposites dérivés de polycarbosilanes. Le chapitre 4 mettra en œuvre la même stratégie pour les nanocomposites dérivés de polysilazanes. Enfin, le chapitre 5 rendra compte du pressage à chaud de polymères précéramiques issus des chapitres antérieurs et de l'utilisation de procédés de frittage flash avec (SPS, *Spark Plasma Sintering*) ou sans (RHP, *Rapid Hot Pressing*) courant pulsé pour l'élaboration de pièces massives nanocomposites dont les propriétés optiques seront également mesurées.