



**HAL**  
open science

# Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermomécaniques

Camille Pallier

► **To cite this version:**

Camille Pallier. Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermomécaniques. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2012. Français. NNT: . tel-03619458

**HAL Id: tel-03619458**

**<https://hal.science/tel-03619458>**

Submitted on 25 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : 4615



# THESE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Camille Pallier

SPÉCIALITÉ: Physico-chimie de la matière condensée

## **Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermomécaniques**

Soutenue le : 13 novembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. TEYSSANDIER, Francis, directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse
M. CHOLLON, Georges, chargé de recherche CNRS,	Codirecteur de thèse
M. BERNARD, Samuel, chargé de recherche	Rapporteur
M. MATZEN, Guy, directeur de recherche CNRS	Rapporteur
M <sup>me</sup> . GERVAIS, Christel, professeur d'Université	Examineur
M. MAITRE, Alexandre, professeur d'Université	Examineur
M. DELCAMP, Adrien, ingénieur HERAKLES	Examineur



## Remerciements :

Pour commencer ces remerciements, et comme une thèse est à la fois un travail individuel et collectif, je tiens à remercier tous ceux ayant contribué de près ou de loin à ces travaux de thèse.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Francis Teyssandier, directeur de recherche au CNRS mais également directeur du LCTS, et Georges Chollon, chargé de recherche au CNRS, pour leur conseils et leur disponibilité. Ces trois années auront été enrichissantes, aussi bien d'un point de vue scientifique et technique qu'humain. Je remercie également Francis pour m'avoir accueillie au sein du LCTS, aidé à la création et à la fin de thèse. Celle-ci n'aurait pas pu exister sans la grande motivation de Georges à caractériser les céramiques (Si)-B-C (et cela bien avant que la thèse commence), je lui en suis très reconnaissante.

Je remercie les membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur d'apprécier mon travail. Merci à Christel Gervais, professeur au Collège de France, qui en plus d'une collaboration qui s'est révélée fructueuse, à accepter de présider ce jury. Je remercie également Samuel Bernard, chargé de recherche à l'IEM, et Guy Matzen, directeur de recherche au CEMHTI, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, ainsi qu'Alexandre Maitre, Professeur au SPCTS et Adrien Delcamp, ingénieur HERAKLES, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Un immense merci à Patrick Weisbecker, ingénieur de recherche au LCTS pour toute l'aide qu'il m'a fournie et pour avoir participé activement à ce projet. Merci pour le temps passé à décortiquer la structure des céramiques (Si)-B-C ainsi que pour le travail sur les grands instruments (parties de poker et randonnées comprises).

Un grand merci également à Jean-Marc Leyssale, chargé de recherche au LCTS, sans qui cette étude aurait été un peu incomplète. Merci pour ton implication dans la simulation et la compréhension de ces céramiques.

J'adresse également mes remerciements à Adrien Delcamp, ingénieur HERAKLES, pour avoir résisté aux longues réunions sur la structure des céramiques et pour avoir suivi mes travaux de thèse. J'espère que ce suivi de thèse sera le premier d'une longue série.

Ces travaux de thèse ont donné lieu à de nombreuses collaborations. Merci à Christel Gervais pour les expériences de RMN du solide, qui ont toujours pu se faire malgré des retards dans l'élaboration des matériaux, et Lionel Truflandier, maître de conférences à l'ISM, pour la simulation des spectres RMN. Merci également à Guy Matzen, qui malgré la perte d'une canne DSC, a persévéré et nous a permis d'obtenir des résultats de DRX en température. Je me dois également de remercier les personnes travaillant sur les grands instruments. Nous avons toujours été extrêmement bien accueillis (notamment un 22 décembre à SOLEIL), que ce soit à l'ILL sur la ligne D4 grâce à Henry Fischer, mais aussi à SOLEIL grâce à Fausto Sirotti (ligne TEMPO) et Anne-Marie Flank (ligne LUCIA). Enfin, je tiens également à remercier Christine Labrugère et Michel Lahaye, ingénieurs de recherche au CECAMA pour les nombreuses analyses physico-chimiques.

Un grand merci également aux techniciens du LCTS, Sébastien Couthures, Pierre Bordenave et Bruno Humez pour leur soutien technique. Sans eux, moins de manips seraient fonctionnelles. Un merci plus particulier à Sébastien, pour avoir déjoué les pièges tendus par mon four et mon CELES et qui m'a ainsi sauvé mon début de deuxième année.

Je n'oublie pas également Francis Rebillat, professeur au LCTS, ainsi que Christine Picard, assistance ingénieur au LCTS et Arnaud, doctorant en même temps que moi, pour leur aide en oxydation.

Par ailleurs, cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans les rencontres et bons moments passés au LCTS. Et pour cela, je remercie Naunau et Guigui, pour leur soutien, les bières et les nombreux fous rires, Simon et Patxou, mes coloc de bureau qui ont contribué à ce que la bonne humeur règne dans le bureau et qui m'ont appris des choses bien différentes mais bien utiles aussi (la CVD versus le basque), ainsi qu'Aurelia et Florence, (vive le bureau tropical !!!), Guillaume, les deux Cricri, Sébastien, Patoche et tous ceux que j'ai côtoyé au cours de ces trois années.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour avoir toujours cru en mes capacités, et pour être venue à ma soutenance, mes amis (même ceux pour qui les sciences n'étaient qu'un lointain souvenir) et pour finir Guillaume pour le soutien qu'il m'a apporté pendant ces 3 années.

# *Introduction générale*



Après avoir longtemps été réservés aux applications militaires et spatiales, qui exigent des performances élevées, les matériaux composites à matrice céramique (CMC) sont désormais également développés pour des applications dans l'aéronautique civile, afin de réduire le poids et la consommation des avions. Dans leur développement le plus récent, ces composites à fibres de carbure de silicium comportent une matrice autocicatrisante qui a la faculté de former un verre dès 450 °C. Ce verre comble par capillarité les fissures de la matrice, retardant ainsi l'oxydation des fibres et la ruine du matériau. Les phases constituant ces matrices appartiennent aux systèmes chimiques binaire B-C et ternaire Si-B-C. Le composite obtenu est nommé composite à matrice autocicatrisante (MAC).

Ces matériaux d'architecture très élaborée ont un comportement complexe sous sollicitation thermomécanique. Une bonne connaissance de la structure et des propriétés de leurs constituants (principalement ceux de la MAC), ainsi que de leurs évolutions en fonction des conditions d'utilisation, est essentielle pour maîtriser le comportement et la durée de vie des pièces. En effet, un certain nombre d'études ont déjà montré que les céramiques (Si)-B-C, amorphes après élaboration, subissent une réorganisation structurale à haute température ( $T \geq 1000$  °C). Cette évolution affecte le comportement thermomécanique des CMC et pourrait aller jusqu'à compromettre leur durée de vie.

La première étape de cette étude est de déterminer la structure des céramiques (Si)-B-C brutes d'élaboration. Celles-ci sont obtenues par infiltration en phase vapeur, technique qui permet un bon contrôle de l'homogénéité et de la composition, et présente une bonne versatilité. Cette technique est par exemple très bien adaptée à la réalisation de matrices multicouches. Des matériaux de différentes compositions ont été élaborés par cette voie, dans les deux systèmes chimiques. L'influence des conditions de dépôts sur la composition et la structure des céramiques a tout d'abord été étudiée. A cette fin, la caractérisation des céramiques à plusieurs échelles, de la liaison atomique au matériau multiphasé, a été réalisée grâce à des techniques telles que la résonance magnétique nucléaire, la diffraction des neutrons et des rayons X, la spectroscopie Raman, ou encore les spectroscopies des photoélectrons X et d'absorption X.

La deuxième étape de ces travaux consiste à étudier l'évolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermomécaniques. Pour cela, des traitements thermiques de durée variable et dans une gamme de température comprise entre 1000 et 1400 °C sont réalisés sous atmosphère neutre et en appliquant ou non une contrainte. La synthèse des

analyses réalisées permet de proposer un mécanisme décrivant les différentes étapes de la réorganisation structurale.

Le mémoire de thèse comporte cinq chapitres :

- Le premier chapitre constitue un rappel bibliographique des différents points abordés lors de la thèse. Il comporte un bref historique sur les composites et les raisons de l'introduction des céramiques (Si)-B-C dans ces matériaux. Puis, les constituants des MAC seront décrits en précisant leurs propriétés structurales et mécaniques. Enfin, des comportements atypiques de CMC-MAC rencontrés lors de précédentes études sont décrits.
- Le deuxième chapitre présente les moyens d'élaboration et de caractérisation employés au cours de ces travaux. Une brève étude bibliographique du dépôt en phase vapeur des céramiques (Si)-B-C est proposée. Elle permet d'introduire les conditions d'obtention des matériaux. Enfin, les techniques de caractérisation en volume et de surface sont présentées.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la structure des céramiques (Si)-B-C brutes d'élaboration. Les relations entre conditions d'élaboration, composition et structure sont d'abord établies, puis la structure des céramiques est proposée et confrontée à une simulation par dynamique moléculaire *ab initio*.
- Le quatrième chapitre est entièrement dédié à l'évolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous contrainte thermique. La structure des matériaux après recuit est discutée et un processus de réorganisation structurale en fonction de la température (à durée fixée), puis du temps (à température fixée), est proposé.
- Dans le cinquième chapitre, on étudie l'évolution structurale des composites en fonction des contraintes thermomécaniques. Des mesures isothermes d'allongement et de fluage, ainsi que de dilatation thermique sur microcomposites (constitués d'une fibre unitaire et d'une gaine de matrice céramique) sont présentées afin de déterminer le comportement à haute température, avec ou sans contrainte uniaxiale des céramiques (Si)-B-C. L'évolution de la structure en fonction des contraintes thermomécaniques est discutée.

# *Sommaire*



## **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

Introduction .....	3
1. Des composites carbone/carbone aux composites à matrice céramique autocalcitrante : protection contre l'oxydation .....	3
1.1. Composites carbone/carbone.....	3
1.2. Composites C/SiC et SiC/SiC .....	4
1.2.1. Les composites C/SiC .....	4
1.2.2. Matériaux d'interphase.....	5
1.2.3. Les composites SiC/SiC .....	6
2. Les composites à matrice céramique autocalcitrante.....	7
2.1. Origine et choix des matériaux.....	7
2.2. Le carbure de silicium .....	9
2.3. Les céramiques B-C .....	12
2.3.1. Généralités.....	12
2.3.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux B-C .....	15
2.3.3. Propriétés mécaniques des phases B-C .....	18
2.4. Les céramiques Si-B-C.....	21
2.4.1. Généralités.....	21
2.4.2. Caractérisation des dépôts CVD Si-B-C .....	22
2.4.3. Propriétés mécaniques des matériaux Si-B-C .....	25
2.5. Comportement mécanique et vieillissement des composites à matrice céramique autocalcitrante.....	28
2.5.1. Durée de vie en traction des composites à matrice céramique autocalcitrante : résultats obtenus sur un composite 3D SiC/MAC, le CERASEP®A410.....	28
2.5.2. Fluage des composites SiC/MAC de type CERASEP®A410.....	29
3. Objectifs et contenu de la thèse .....	30

## **Chapitre 2 : Moyens d'élaboration et de caractérisation**

Introduction .....	32
1. Le procédé d'élaboration : CVD (Chemical Vapor Deposition).....	32
1.1. Généralités sur la CVD.....	32
1.2. Etude bibliographique .....	35
1.2.1. CVD des matériaux B-C.....	35
1.2.2. CVD/CVI des phases Si-B-C .....	40
1.3. Conditions expérimentales employées .....	44
1.3.1. Réacteur CVD et substrats utilisés .....	44
1.3.2. Conditions expérimentales .....	47

2.	Analyses physico-chimiques et structurales en volume .....	48
2.1.	Diffraction des rayons X .....	49
2.1.1.	Principe.....	49
2.1.2.	Conditions expérimentales .....	49
2.2.	Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide .....	50
2.2.1.	Intérêt et principe.....	50
2.2.2.	Conditions expérimentales .....	51
2.3.	Diffusion des neutrons.....	52
2.3.1.	Principe.....	52
2.3.2.	Conditions expérimentales .....	54
3.	Analyses physico-chimique de surface .....	54
3.1.	La microspectroscopie Raman .....	55
3.2.	La spectrométrie de photoélectrons X (XPS).....	56
3.3.	LE XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) .....	58
3.3.1.	Principe.....	58
3.3.2.	Conditions expérimentales .....	59
4.	Analyses morphologiques et structurales locales : microscopies électroniques.....	60
4.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
4.2.	Microscopie électronique en transmission (MET) .....	62
5.	Moyens utilisés pour la sollicitation thermique et/ou mécanique des matériaux .....	64
5.1.	Four à effet Joule.....	65
5.2.	Dispositif d'essais micromécaniques à haute température .....	66
6.	Conclusion.....	71

### **Chapitre 3 : Structure des céramiques (Si)-B-C**

1.	Etude de la structure des matériaux B-C .....	73
1.1.	Choix des matériaux.....	73
1.1.1.	Influence du paramètre $\delta$ sur la composition et vitesse de dépôt .....	74
1.1.2.	Influence du paramètre $\gamma$ sur la composition et la vitesse de dépôt.....	75
1.1.3.	Influence de la température sur la composition et la vitesse de dépôt.....	75
1.1.4.	Choix des conditions pour la suite de l'étude.....	76
1.2.	Caractérisations physico-chimiques des céramiques B-C.....	76
1.2.1.	Mesure de densité par pycnométrie hélium.....	76
1.2.2.	Quantification par sonde ionique (SIMS) de l'hydrogène dans les matériaux B-C mesuré .....	77
1.2.3.	Spectroscopie Raman .....	77

1.2.4.	Diffraction des rayons X .....	80
1.2.5.	RMN <sup>11</sup> B-MAS.....	80
1.2.6.	Diffusion des neutrons : détermination des fonctions de distribution de paires (PDF) .	83
1.2.7.	Spectroscopie photoélectronique :XPS .....	88
1.2.8.	Spectroscopie d'absorption X :XANES .....	97
1.3.	Confrontation des résultats expérimentaux avec la simulation .....	103
1.4.	Conclusion : structure des matériaux B-C.....	107
2.	Etude de la structure des matériaux Si-B-C .....	108
2.1.	Choix des matériaux.....	108
2.1.1.	Influence du paramètre $\alpha$ sur la composition du dépôt.....	109
2.1.2.	Influence du paramètre $\beta$ sur la composition du dépôt.....	109
2.1.3.	Influence de l'augmentation de la température sur la composition et la vitesse de dépôt. .....	110
2.1.4.	Choix des matériaux.....	110
2.2.	Caractérisations physico-chimiques des céramiques Si-B-C .....	112
2.2.1.	Mesure de densité par pycnométrie hélium.....	112
2.2.2.	Quantification de l'hydrogène dans les matériaux Si-B-C par analyse par sonde ionique (SIMS) .....	113
2.2.3.	Spectroscopie Raman .....	113
2.2.4.	Diffraction des rayons X .....	114
2.2.5.	RMN <sup>11</sup> B-MAS.....	116
2.2.6.	RMN <sup>29</sup> Si-MAS .....	117
2.2.7.	Diffusion des neutrons : détermination des fonctions de distribution de paires.....	120
2.2.8.	XANES.....	122
2.3.	Conclusion : structure des matériaux Si-B-C .....	125
3.	Conclusion.....	126

## **Chapitre 4 : Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermiques**

1.	Evolution structurale après traitement thermique (1300 °C-2h) .....	127
1.1.	Matériaux B-C.....	128
1.1.1.	Spectroscopie Raman .....	128
1.1.2.	Diffraction des rayons X .....	129
1.1.3.	RMN <sup>11</sup> B-MAS.....	130
1.1.4.	RMN <sup>13</sup> C-MAS.....	131
1.1.5.	Diffusion des neutrons : Détermination des fonctions de distribution de paires.....	133

1.2.	Matériaux Si-B-C .....	135
1.2.1.	Spectroscopie Raman .....	135
1.2.2.	DRX .....	136
1.2.3.	Microscopie électronique en transmission : $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ .....	138
1.2.4.	RMN <sup>11</sup> B-MAS.....	139
1.2.5.	RMN <sup>29</sup> Si-MAS .....	140
1.2.6.	Conclusion.....	141
2.	Suivi de l'évolution structurale en fonction de la température et du temps .....	141
2.1.	Matériaux B-C.....	142
2.1.1.	Choix des matériaux.....	142
2.1.2.	Evolution de la structure en fonction de la température.....	143
2.1.3.	Evolution de la structure en fonction du temps .....	152
2.1.4.	Conclusion.....	156
2.2.	Matériaux Si-B-C .....	156
2.2.1.	Choix des matériaux.....	156
2.2.2.	Influence de la température sur l'évolution structurale des matériaux Si-B-C.....	157
2.2.3.	Influence du temps sur l'évolution structurale des matériaux Si-B-C pour une température de traitement thermique de 1300°C.....	162
2.2.4.	Conclusion.....	163
3.	Conclusion générale .....	164

## **Chapitre 5 : Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermomécaniques**

1.	Comportement mécanique des fibres XN05.....	167
1.1.	Comportement des fibres XN05 en fluage.....	167
1.1.1.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa ....	168
1.1.2.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 580 MPa ..	169
1.2.	Dilatation thermique des fibres XN05.....	170
2.	Comportement mécanique des céramiques B-C.....	171
2.1.	Comportement mécanique de la céramique $\text{B}_{1,73}\text{C}$ .....	171
2.1.1.	Matériau brut.....	171
2.1.2.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa ....	174
1.1.1.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 200 MPa ..	183

1.1.2.	Influence des traitements thermiques sous contrainte sur le module élastique du microcomposite .....	187
1.2.	Comportement mécanique en fluage de la céramique $B_{2,3}C$ .....	189
1.2.1.	Matériau brut .....	189
1.2.2.	Fluage à 1000 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$ .....	190
1.2.3.	Fluage à 1100 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$ .....	193
1.2.4.	Fluage à 1200 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$ .....	194
1.2.5.	Fluage à 1300 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$ .....	196
1.2.6.	Conséquences des essais de fluage sur le module élastique du microcomposite .....	197
1.3.	Dilatation .....	198
1.4.	Conclusion : comportement mécanique des matériaux B-C .....	200
2.	Comportement mécanique des céramiques Si-B-C .....	201
2.1.	Comportement en fluage de $Si_{0,45}B_{0,9}C$ .....	201
2.1.1.	Caractéristiques du matériau brut .....	201
1.1.1.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa ....	202
1.1.1.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 200 MPa ..	206
2.1.2.	Conséquences des essais de fluage sur le comportement élastique des microcomposites à température ambiante .....	209
2.2.	Influence de la quantité de silicium : comportement en fluage de $Si_{0,23}B_2C$ .....	210
2.2.1.	Caractéristiques du matériau $Si_{0,23}B_2C$ brut .....	210
2.2.2.	Fluage à 1000 °C : comparaison avec la composition $Si_{0,45}B_{0,9}C$ .....	210
2.2.3.	Fluage à 1100 °C : comparaison avec la composition $Si_{0,45}B_{0,9}C$ .....	211
2.2.4.	Fluage à 1200 °C : comparaison avec la composition $Si_{0,19}BC$ .....	213
2.2.5.	Fluage à 1300 °C : comparaison avec la composition $Si_{0,19}BC$ .....	214
2.2.6.	Conséquences des essais mécaniques sur le comportement élastique des microcomposites à température ambiante .....	215
2.3.	Dilatation .....	216
2.4.	Conclusion : comportement mécanique des matériaux Si-B-C .....	217
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>219</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>224</b>
	<b>Annexes .....</b>	
	Annexe 1 : Suivi de l'évolution structurale par DRX in situ en température .....	236



***Chapitre 1 :***  
***Synthèse bibliographique***



# **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

Introduction .....	3
1. Des composites carbone/carbone aux composites à matrice céramique autocicatrisante : protection contre l'oxydation .....	3
1.1. Composites carbone/carbone.....	3
1.2. Composites C/SiC et SiC/SiC .....	4
1.2.1. Les composites C/SiC.....	4
1.2.2. Matériaux d'interphase.....	5
1.2.3. Les composites SiC/SiC .....	6
2. Les composites à matrice céramique autocicatrisante.....	7
2.1. Origine et choix des matériaux.....	7
2.2. Le carbure de silicium .....	9
2.3. Les céramiques B-C .....	12
2.3.1. Généralités.....	12
2.3.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux B-C .....	15
2.3.3. Propriétés mécaniques des phases B-C .....	18
2.4. Les céramiques Si-B-C.....	21
2.4.1. Généralités.....	21
2.4.2. Caractérisation des dépôts CVD Si-B-C .....	22
2.4.3. Propriétés mécaniques des matériaux Si-B-C .....	25
2.5. Comportement mécanique et vieillissement des composites à matrice céramique autocicatrisante.....	28
2.5.1. Durée de vie en traction des composites à matrice céramique autocicatrisante : résultats obtenus sur un composite 3D SiC/MAC, le CERASEP®A410.....	28
2.5.2. Fluage des composites SiC/MAC de type CERASEP®A410.....	29
3. Objectifs et contenu de la thèse .....	30



## **Introduction**

Depuis les années soixante, les secteurs de l'aéronautique (civil et militaire) et du spatial sont en plein essor. De nouvelles familles de matériaux ont été développées pour le fonctionnement de certaines pièces aéronautiques en conditions extrêmes (milieu oxydant, température élevée...). Ce sont les composites à fibres et matrice céramiques pour applications thermosturales. Ils permettent de combiner légèreté (faible densité) et robustesse (rigidité, résistances améliorées à la rupture, au fluage et à la fatigue). En effet, les céramiques présentent l'avantage d'être légères et généralement réfractaires, mais elles sont pénalisées par leur comportement mécanique fragile (rupture catastrophique pour un faible allongement). Par conséquent, elles sont difficiles à mettre en œuvre pour des applications sous contrainte mécanique forte. La plupart des matériaux composites à matrice céramique comportent une interphase entre les fibres et la matrice qui permet de les défragiliser [NASLAIN 1993]. Ils ont ainsi pu être industrialisés. Par la suite, l'introduction de phases autocicatrisantes dans les matrices des composites a constitué une avancée déterminante car elle a permis de protéger les fibres de l'environnement et ainsi d'améliorer la durée de vie de ces matériaux en retardant leur oxydation.

Ce chapitre est destiné à expliquer pourquoi les matrices autocicatrisantes ont été introduites dans les composites à matrice céramique. La détermination de la composition de ces matériaux est réalisée à partir de critères thermodynamiques afin d'améliorer leur résistance à l'oxydation. La structure et les propriétés mécaniques de chaque constituant sont discutées afin d'expliquer le comportement mécanique des composites à matrice autocicatrisante. Enfin, une dernière partie présente les objectifs et le contenu de cette thèse.

## **1. Des composites carbone/carbone aux composites à matrice céramique autocicatrisante : protection contre l'oxydation**

### **1.1. Composites carbone/carbone**

Des pièces telles que les tuyères d'engins propulsifs ou encore les boucliers thermiques des corps de rentrée atmosphérique nécessitent des matériaux de type ablatif présentant à la fois une réfractarité et une tenue mécanique très élevées. Les composites C/C ont été développés dès les années 60 pour remplacer les matériaux en carbone massif. En effet, en plus d'une bonne résistance à l'ablation, ces matériaux présentent également un rapport

résistance mécanique / densité favorable, un faible coefficient de dilatation ainsi que des propriétés mécaniques accrues à haute température (notamment en termes de module élastique et de résistance à la rupture) sous atmosphère contrôlée, et une bonne résistance aux chocs thermiques. Depuis, d'autres applications ont été développées pour les composites C/C, notamment dans le domaine du freinage (caractéristiques de friction) et des biomatériaux (biocompatibilité du carbone). La matrice des composites C/C est principalement élaborée par infiltration en phase vapeur (Chemical Vapor Infiltration ou CVI). En revanche, ces matériaux s'oxydent dès 400°C. Des travaux destinés à améliorer leur résistance à l'oxydation ont donc été menés rapidement après leur création. De nouveaux matériaux ont ainsi vu le jour : les composites C/C à revêtement céramique [CHRISTIN 1979]. Cette protection devait répondre à plusieurs critères : une faible perméabilité à l'oxygène, une bonne adhérence ainsi qu'une compatibilité chimique et thermomécanique avec le substrat. Les céramiques à base de silicium présentent une excellente résistance à l'oxydation et une bonne compatibilité chimique avec le carbone. Elles ont donc été les candidates les plus étudiées pour la protection des composites C/C et le remplacement partiel ou global de la matrice carbonée. Les matériaux les plus souvent étudiés sont le carbure de silicium SiC et plus rarement le nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui ont la faculté de s'oxyder en formant une couche de silice limitant la diffusion de l'oxygène.

## 1.2. Composites C/SiC et SiC/SiC

### 1.2.1. Les composites C/SiC

Dès les années 70, des matrices à base de SiC ont été élaborées pour protéger de l'oxydation les renforts fibreux en carbone. Les composites C-C à revêtement externe SiC (C/C/SiC), dans lesquels une partie de la matrice de carbone est remplacée par du carbure de silicium, ont par la suite été produits industriellement pour des applications thermostructurales [CHRISTIN 1979]. Puis, la totalité de la matrice a été fabriquée en SiC. Bien que les propriétés mécaniques des composites C/SiC soient améliorées par rapport aux composites C/C (module élastique plus élevé et anisotropie moins marquée), la différence de coefficient de dilatation entre les fibres et la matrice ( $\alpha_f \leq \alpha_m$ ) provoque une fissuration matricielle dès le stade de l'élaboration. Dès lors, les fibres de carbone ne sont plus protégées contre l'oxygène, qui peut alors se propager le long des fissures et provoquer la destruction du composite [CHRISTIN 1979].

Par ailleurs, bien qu'économiques et possédant d'excellentes propriétés mécaniques jusqu'à 2000 °C sous atmosphère neutre, les fibres de carbone ne résistent pas à plus de 400 °C sous atmosphère oxydante. La nécessité d'avoir des fibres plus résistantes à l'oxydation a conduit au développement des fibres de carbure de silicium [YAJIMA 1975]. Contrairement aux matériaux C/C/SiC, les composites SiC/SiC ne comportent pas par construction de matériaux lamellaires à l'interface fibre/matrice apte à dévier les fissures. L'introduction d'un matériau d'interphase entre les fibres et la matrice s'est donc révélée indispensable.

### *1.2.2. Matériaux d'interphase*

Lorsque la liaison fibre-matrice est trop forte, une rupture fragile du composite peut se produire. En revanche, si la liaison est trop faible, le transfert des efforts appliqués sur le composite ne se répartit pas correctement entre les fibres et la matrice, ce qui engendre l'ouverture des fissures matricielles et donc une mauvaise tenue du matériau en fatigue. Une liaison bien adaptée joue le rôle de fusible mécanique, c'est-à-dire d'une part qu'elle permet à la fissure matricielle d'être déviée parallèlement à la fibre ; et d'autre part qu'elle assure un transfert de charge effectif entre les fibres et la matrice. En plus d'assurer le transfert de charge entre les fibres et la matrice et de permettre les déviations des fissures matricielles, ce matériau d'interphase doit constituer une barrière à la diffusion de l'oxygène et être chimiquement compatible avec les fibres et la matrice.

Le pyrocarbone (dépôt de carbone obtenu en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD)) s'est révélé être un matériau de choix. Il est chimiquement compatible avec la fibre de carbone et la matrice de SiC et sa texture lamellaire orientée parallèlement à la fibre dévie efficacement les fissures matricielles le long de la fibre. En revanche, tout comme les fibres de carbone, il résiste très mal à l'oxydation. Quand la matrice SiC du composite est fissurée, l'oxygène peut alors pénétrer jusqu'aux interphases, les oxyder et provoquer une détérioration des propriétés mécaniques du composite. D'autres matériaux équivalents mais plus résistants à l'oxydation ont donc été développés. La recherche s'est orientée vers des matériaux lamellaires tels que le nitrure de bore hexagonal (BN) [PROUHET 1991] ou encore le pyrocarbone enrichi en bore [JACQUES 1995]. Tout cela a abouti à la création des composites à renforts de SiC et matrice de SiC.

### 1.2.3. Les composites SiC/SiC

La résistance à l'oxydation des composites à matrice céramique (CMC) a été fortement accrue par l'association des fibres de carbure de silicium à une matrice en carbure de silicium [FILIPUZZI 1991] [LAMOUROUX 1992]. L'utilisation des interphases a quant à elle permis de conserver de bonnes propriétés mécaniques (en particulier le comportement non fragile) mais, la durée de vie des composites SiC/SiC s'est malgré tout révélée limitée.

En s'inspirant des propriétés de la nacre, les recherches se sont par la suite orientées vers des matrices multicouches. En effet, le séquençage de la matrice permet de multiplier le nombre d'interfaces déviateurs de fissure et ainsi de retarder la rupture des fibres [LACKEY 1989]. Une alternative consiste à réaliser des interphases multicouches microséquencées de type  $(\text{PyC/SiC})_n$  [LOPEZ 1991] ou encore nanoséquencées de type  $(\text{PyC/SiC})_n$  et  $(\text{BN/SiC})_n$  [BERTRAND 1998].

Les différences de coefficients de dilatation entre les constituants des composites C/SiC ainsi que les sollicitations mécaniques des composites SiC/SiC conduisent à une microfissuration de la matrice. Or, à une température inférieure à 1100 °C, la silice ne se forme pas en quantité suffisante et n'est pas assez fluide pour combler les fissures et protéger les renforts fibreux contre l'oxydation (Figure 1-b) [LAMOUROUX 1992]. Pour pallier ce problème, les composites à matrice séquencée autocicatrisante (constitués d'une alternance de couches de SiC et de céramiques appartenant aux systèmes chimiques B-C et Si-B-C) ont été développés [GOUJARD 1990]. Ainsi, le verre cicatrisant se formant dans plusieurs zones de la matrice, bouche les fissures et limite l'accès des gaz oxydants vers les fibres (Figure 1-a).

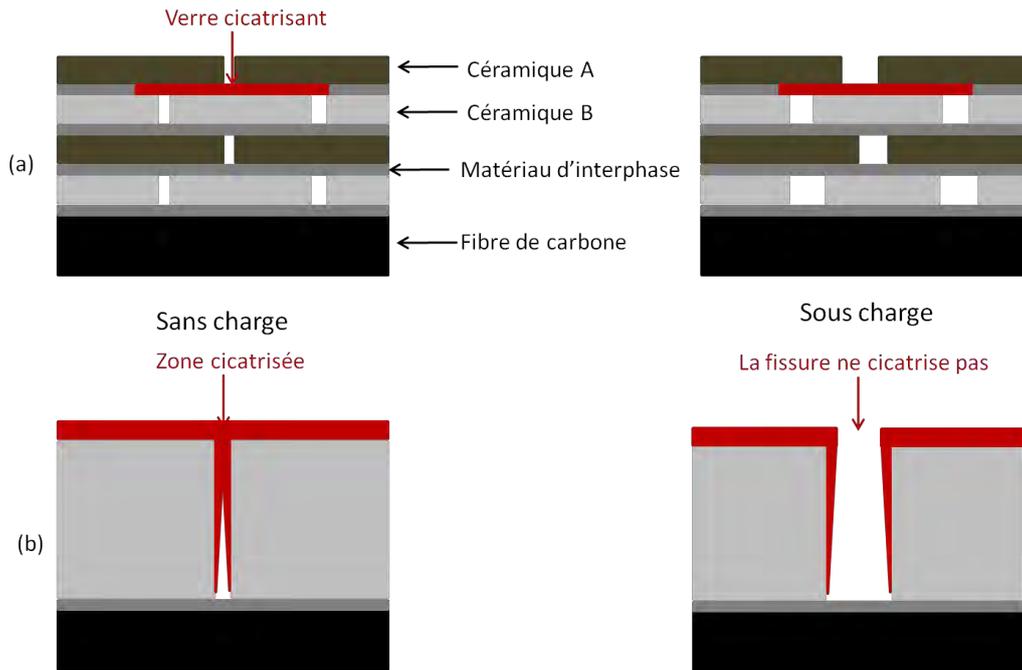


Figure 1 : Schéma de l'ouverture d'une fissure sous charge et le processus autocicatrisant se produisant au sein d'un composite à matrice céramique (a) multicouche et (b) massive [LAMOUROUX 1992]

## 2. Les composites à matrice céramique autocicatrisante

### 2.1. Origine et choix des matériaux

L'amélioration de la résistance à l'oxydation de composites SiC/SiC et C/SiC repose sur deux concepts [LAMOUROUX 1999] :

- Un meilleur contrôle du réseau de fissuration se propageant dans la matrice,
- L'utilisation d'un ou plusieurs matériaux cicatrisants pour améliorer la cicatrisation sur une grande plage de température.

Pour protéger le composite sur une grande plage de température (comprise entre 500 et 1200 °C), l'élément bore a été introduit dans certaines couches matricielles sous deux formes : l'une binaire B-C et l'autre ternaire Si-B-C. En effet, lors de l'oxydation des couches B-C, l'oxyde de bore  $B_2O_3$  se forme dès 450 °C. Ce dernier présente une faible viscosité ce qui lui permet de s'écouler à l'intérieur des fissures et de les remplir par capillarité. Malheureusement, en présence d'humidité dès la température ambiante ou à partir de 900°C sous air sec,  $B_2O_3$  se volatilise faisant progressivement disparaître son caractère protecteur. De plus, comme sa viscosité diminue de façon très rapide lorsque la température augmente

[CHENG 2001], il a tendance à s'écouler vers l'extérieur du composite. Pour pallier cet inconvénient, Goujard *et al.* [GOUJARD 1994a 1995] ont eu l'idée d'introduire dans les composites de nouvelles céramiques composées de bore, carbone et silicium. La composition optimale de l'oxyde doit être riche en  $\text{SiO}_2$  car la volatilisation de l'oxyde  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  est d'autant plus forte que celui-ci est riche en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Dès  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , un liquide borosilicaté ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) (Figure 2) se forme, plus fluide que  $\text{SiO}_2$ . Le pouvoir cicatrisant de  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sera donc supérieur à celui de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{B}_2\text{O}_3$  pris séparément pour une température d'environ  $900\text{ }^\circ\text{C}$  car sa viscosité est plus élevée que celle de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (grâce à la formation de liaisons Si-O-B).

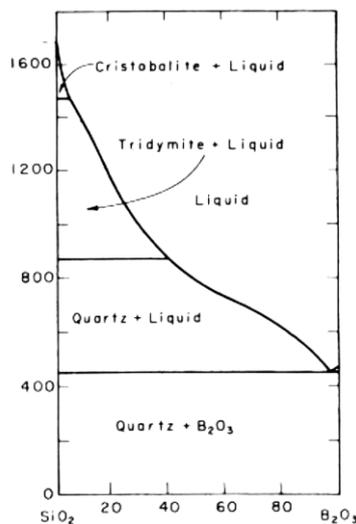


Figure 2 : Diagramme de phase du système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (% massique) [Rockett, 1965].

Actuellement, la réalisation de matrices multicouches autocicatrisantes ne peut se faire que par infiltration en phase vapeur (CVI). En effet, cette technique permet d'obtenir une homogénéité d'infiltration ainsi qu'un contrôle de la composition de la céramique infiltrée. La composition de la céramique peut alors être choisie de façon à améliorer les propriétés mécaniques et de résistance à l'oxydation du composite. De plus, la réalisation à des températures peu élevée ( $850\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) d'un dépôt homogène et régulier permet d'obtenir des composites présentant une tenue mécanique meilleure que si les céramiques étaient élaborées par d'autres moyens (voie polymérique et recuit par exemple). Infiltrer des préformes fibreuses par cette technique permet également l'utilisation de fibres céramiques dites bas coût, qui se dégradent à des températures supérieures à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  et qui, si elles étaient utilisées comme préforme de composites infiltré par voie liquide, ne résisteraient pas au traitement

thermique à haute température ( $T \geq 1300 \text{ °C}$ ) nécessaire à la céramisation des précurseurs polymériques.

Bien que ces matériaux soient déjà utilisés dans l'industrie aéronautique, peu d'études ont été consacrées à la relation entre composition et structure et à leur comportement à haute température. A cet effet, la suite de ce chapitre aura comme sujet principal la caractérisation des matériaux (Si)-(B)-C élaborés en phases vapeur. La description du principe et l'étude bibliographique du procédé d'élaboration seront traitées dans le chapitre II.

## 2.2. Le carbure de silicium

Le carbure de silicium est un matériau de choix pour des applications à haute température. Ses principales propriétés sont une dureté élevée (de 1600 à 3100 kg.mm<sup>-2</sup>), une conductivité thermique élevée ( $\lambda = 146 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), une bonne résistance à l'oxydation et une excellente réfractarité. Le carbure de silicium utilisé comme matrice peut être élaboré par différents moyens (voie liquide ou encore métallurgie des poudres), mais la principale voie utilisée est la CVI/CVD (Chemical Vapor Deposition) où les précurseurs sont choisis dans deux grandes familles de systèmes chimiques, Si-C-H ou Si-C-H-Cl. Le mélange le plus souvent utilisé à l'échelle industrielle et étudié au laboratoire est constitué de méthyltrichlorosilane ou MTS ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) et de dihydrogène  $\text{H}_2$ . Une corrélation entre les conditions expérimentales (température, pression, débit), la cinétique et les propriétés physico-chimiques des dépôts a été établie par Loumagne (Figure 3) [LOUMAGNE 1995]. En modifiant les débits des gaz précurseurs, mais aussi la température et la pression, différents types de SiC peuvent alors être obtenus. A haute pression ( $p \geq 10 \text{ kPa}$ ) et pour des températures inférieures à 1250 °C, le dépôt obtenu est riche en silicium et nanocristallisé. En revanche, lorsque la pression diminue ou à haute température ( $T \geq 1250 \text{ °C}$ ), le dépôt obtenu ne contient que du SiC. A basse pression, le dépôt présente une structure nano cristallisée tandis qu'à très haute température, les cristaux obtenus sont colonnaires. Quels que soient les paramètres de dépôt choisis, le carbure de silicium obtenu par CVD/CVI a une structure cubique 3C (appelé SiC- $\beta$ ), et une densité théorique de 3,21.

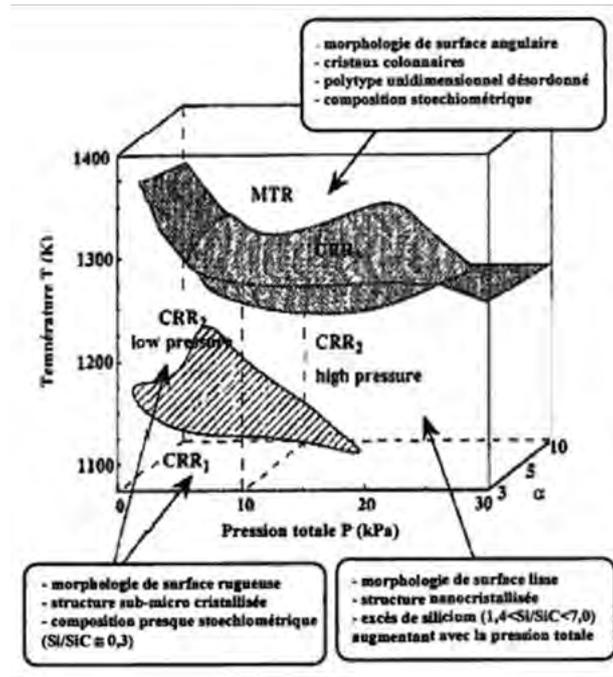


Figure 3 : Diagramme corrélant les conditions de dépôts à la cinétique et aux propriétés physico-chimiques des dépôts [LOUMAGNE 1993]

Différentes études sont relatives aux propriétés thermoélastiques du carbure de silicium. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1 et révèlent une grande variabilité des propriétés mécaniques en fonction des conditions et modes d'élaboration. Quelle que soit la température d'essai, le module élastique des SiC élaborés par CVD par différents auteurs est légèrement inférieur à celui du SiC pressé à chaud. En revanche, une grande disparité des valeurs du coefficient thermique  $\alpha$  des matériaux élaborés par CVD ne permet pas de les comparer correctement.

L'étude réalisée par Rugg *et al.* a caractérisé le comportement en fluage de microcomposites SiC/SiC composés d'une fibre Hi-Nicalon (Nippon Carbon, %at Si : C : O = 62 : 37 : 0,5,  $E = 270$  GPa) et d'une matrice de carbure de silicium riche en silicium élaborée par CVD [RUGG 1999]. Les essais de fluage ont été réalisés à une température comprise entre 1200 et 1400 °C sous une contrainte comprise entre 100 et 450 MPa. L'énergie d'activation de fluage de la matrice SiC est plus faible que celle de la fibre. La résistance au fluage d'un microcomposite non fissuré est comprise entre celle de la fibre et celle de la matrice (Figure 4). Le fluage du microcomposite peut alors être décrit par une loi des mélanges qui prédit le transfert rapide de contrainte de la matrice, élément le moins résistant au fluage vers la fibre, élément le plus résistant au fluage. Mais, aucun lien entre l'évolution de la microstructure et la contrainte n'a été réalisé au cours de cette étude.

Auteur	Matériau	Module de Young			Coefficient de dilatation			Coefficient de Poisson $\nu$
		T(°C)	E (GPa)	méthode	T(°C)	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{°C}^{-1}$ )	méthode	
[KERN 1968]	SiC CVD ex – (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>				20	2,47		
					200	3,8		
					400	4,3		
					800	5,2		
					1000	5,8		
					1200	5,5		
					1400	5,5		
					1600	5,5		
			2000	5,5				
[HIRAI 1988]	SiC CVD	Ta	275-465		Ta	4,9		
[MCIC 1979]	SiC CVD	24	420	Flexion 4 points	17-2097	5,5		
		937	370					
1217	340							
1397	270							
	SiC pressé à chaud	24	430-448	Traction	25-1367	4,4	Microscopie	0,17
		1377	380					
[LI 1986]	Monocristal de SiC- $\beta$				20-1000	$=3,19 + 3,6 \cdot 10^{-3} T - 1,68 \cdot 10^{-6} T^2$	Diffraction	

Tableau 1: Propriétés mécaniques de carbures de silicium

L'étude menée par Lewinsohn *et al.* a porté sur l'évolution structurale de matrices de SiC déposées par CVD et soumises à des essais de fluage à haute température [LEWINSOHN 1999]. Trois régions distinctes sont présentes dans la matrice et sont composées de grains colonnaires de SiC- $\beta$ , leur taille augmentant lorsque qu'on s'éloigne de la fibre de carbone. Trois types de filaments ont été étudiés : SCS-6, SCS-9 et SCS-50 (Textron Speciality Materials). Les filaments SCS-6 sont composés d'une âme de carbone de 33  $\mu\text{m}$  de diamètre revêtue d'une couche de pyrocarbone d'environ 1,5  $\mu\text{m}$  qui la sépare du SiC CVD. Les filaments SCS-9 sont constitués d'une couche homogène de SiC déposée sur une fibre de carbone de 33  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le diamètre du microcomposite est alors de 75  $\mu\text{m}$ . Quant au filament SCS-50, il est constitué d'une fibre de carbone de 22  $\mu\text{m}$  de diamètre sur lequel un dépôt homogène de SiC a été réalisé. Le diamètre du composite est alors de 50  $\mu\text{m}$ . La matrice de SiC des SCS-50 contient 1%<sub>at</sub> de carbone excédentaire pour augmenter sa résistance au fluage. Comme ce fut le cas pour les microcomposites étudiés par Rugg [RUGG 1999], seul un stade de fluage primaire apparaît lors des essais pour des températures comprises entre 1200 et 1400 °C. Des caractérisations par microscopie électronique à transmission ont établi que ce stade primaire, dépendant du temps, correspond à une croissance des grains de SiC. Cette croissance est activée par la contrainte car des essais réalisés à la même température et pendant la même durée sans contrainte n'ont révélé que de faibles changements de la microstructure. De plus, la comparaison du comportement en fluage

des trois types de filaments a révélé que lorsque le taux de carbone augmente au sein de la matrice, la vitesse de fluage diminue (Figure 5).

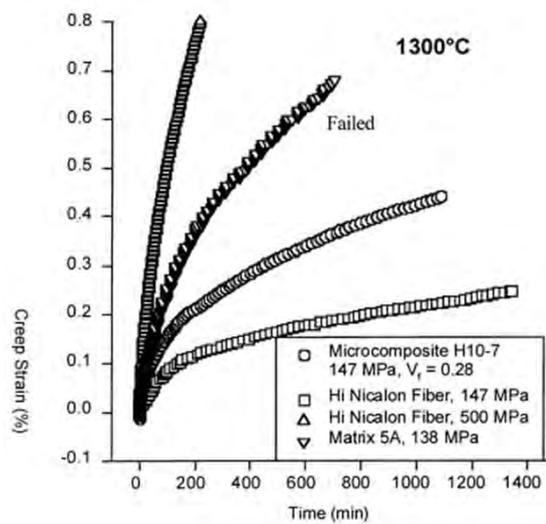


Figure 4 : Courbe de fluage d'un microcomposites SiC/SiC comparée au courbes de fluage des éléments pris séparément [RUGG 1999]

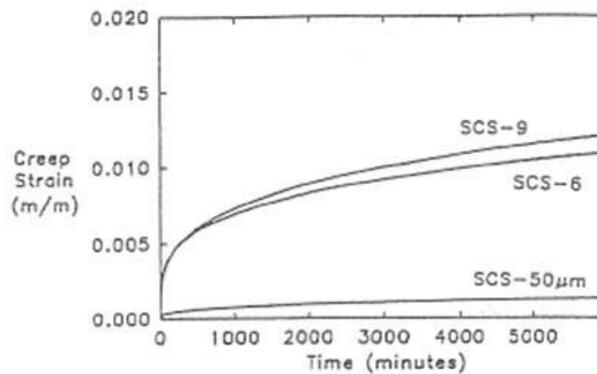


Figure 5 : Comparaison du comportement en fluage de filaments SCS à 278 MPa et 1300°C sous air [LEWINSOHN 1999]

## 2.3. Les céramiques B-C

### 2.3.1. Généralités

Les carbures de bore sont utilisés comme matériaux pour outils de coupe en raison de leur grande dureté (9,5 sur l'échelle de Mohs contre 9,3 pour SiC) mais aussi dans l'industrie nucléaire pour leur propriété d'absorption neutronique [GOSSET 2001].  $B_4C$  présente la densité la plus faible des carbures ( $2,51 \text{ g.cm}^{-3}$ ), ce qui est très intéressant pour des applications aérospatiales où le poids doit être minimisé. Leur faible résistance à l'oxydation a longtemps été considérée comme un handicap pour des applications de type outils de coupe mais s'est révélée être un avantage pour la protection des matrices de composites.

De nombreuses études ont été consacrées à la structure des carbures de bore. Comme le bore, le carbure de bore a une structure cristalline complexe, avec pour motifs de base des icosaèdres (Figure 6), structure la plus stable pour le bore [FAVIA, 1996]. Dans sa phase pure, le bore ne possède pas assez d'électrons pour stabiliser une structure icosaédrique, ce qui conduit à de nombreuses structures distordues. Dans le cas des carbures de bore, le carbone fournit des électrons supplémentaires, qui permettent ainsi de stabiliser les icosaèdres à chaque sommet de la maille rhomboédrique. Ces icosaèdres sont reliés entre eux par une chaîne linéaire composée de trois atomes. La nature des défauts intrinsèques ainsi que des substitutions aléatoires dans les icosaèdres font que la structure du carbure de bore est encore l'objet de controverses.

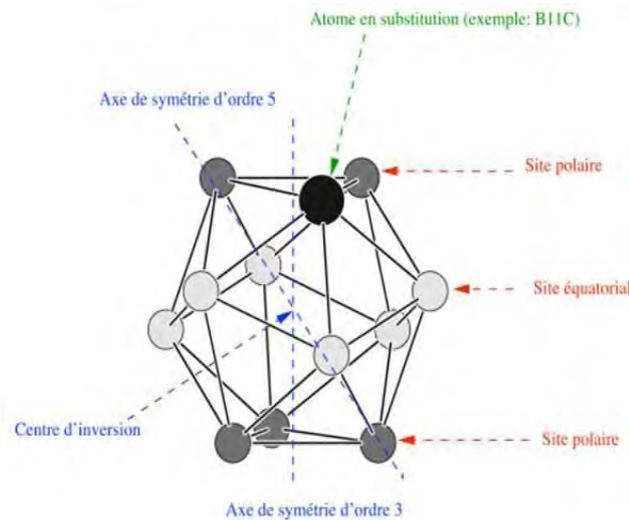


Figure 6 : Les sites cristallographiques du bore  $\alpha$ . L'axe rhomboédrique [111] est l'axe d'ordre 3 indiqué sur la figure [VAST 1998]

On observe la présence d'un axe d'ordre 3 dans l'axe formé par les chaînes linéaires CBC et parfois CCC (Figure 7) et d'un centre d'inversion au milieu de cette chaîne. Deux sites différents sont distingués au sein des icosaèdres pour décrire la structure de  $B_4C$  :

- Six sites équatoriaux formant des liaisons avec la chaîne linéaire CBC
- Six sites polaires engagés dans des liaisons avec les atomes de bore des icosaèdres voisins.

Selon la plupart des auteurs, les icosaèdres  $B_{12-x}C_x$  sont constitués de onze atomes de bore et d'un atome de carbone. Il est généralement admis que le carbone se situe exclusivement sur un site polaire bien que ce sujet prête encore à discussion [SIMEONE 2000] [VAST 1998].

La Figure 7 présente deux diagrammes schématiques de la structure du carbure de bore. Les sites h1 se rapportent aux sites équatoriaux tandis que les sites h2 se rapportent aux sites polaires (atomes de bore). Les sites Cc1 et Cc2, appelés aussi C2c et C1b [HARAZANO 1996], se réfèrent aux atomes de carbone situés à l'extrémité de la chaîne C-B-C et Cb à l'atome de bore au centre d'inversion.

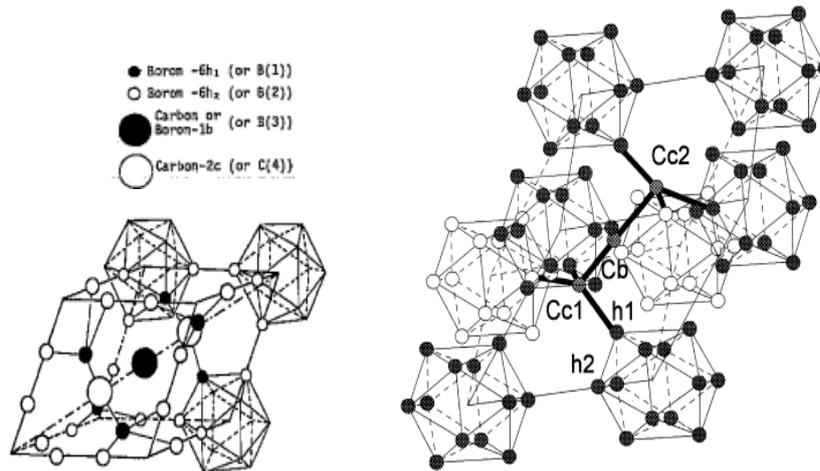


Figure 7 : Structure d'un carbure de bore cristallisé [HARAZANO 1996] [SIMEONE 2000]

La nature des phases à l'équilibre dans les diagrammes B-C et leur stabilité en fonction de la composition et de la température varient beaucoup dans la littérature et peuvent être résumées dans la Figure 8 [DOMNICH 2011]. Selon Ploog *et al.* [PLOOG 1974], le carbure de bore rhomboédrique existe uniquement dans le domaine de composition  $B_{13}C_2$  -  $B_{13}C_3$ . Le domaine d'homogénéité du carbure de bore cristallisé varie entre 9 et 20%<sub>at.</sub> (fraction atomique) de carbone.

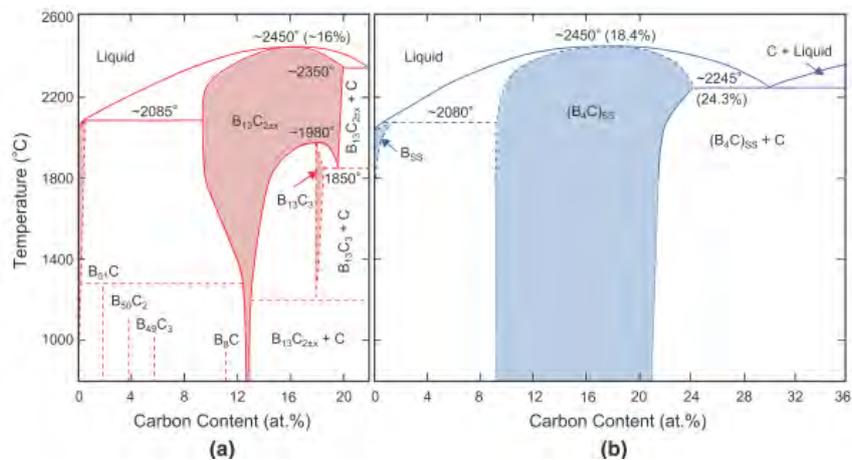


Figure 8 : Diagramme de phases des matériaux B-C (a) selon Ekbohm et Amundin et en considérant  $B_{13}C_2$  comme la phase stable [EKBOM 1981] et (b) selon Beauvy en considérant  $B_4C$  comme la phase stœchiométrique stable [BEAUVY 1983] figures d'après [DOMNICH 2011]

### 2.3.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux B-C

Ploog *et al.* [PLOOG 1973] ont caractérisé des dépôts CVD de carbure de bore réalisés à partir du mélange  $\text{BBr}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ . Pour des taux de carbone compris entre 19,5 et 20,5 %, le matériau obtenu est amorphe à la température d'élaboration de 950 °C. Dès que la température d'élaboration augmente, les phases obtenues sont cristallisées. Hannache a vérifié ce point pour des matériaux réalisés dans le système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  [HANNACHE 1984]. Pour des températures inférieures à 1000 °C, les matériaux sont amorphes, aucun pic caractéristique d'un carbure de bore n'est visible sur le diffractogramme RX. Dès 1000 °C, une phase  $\text{B}_{13}\text{C}_3$  est observée. L'étude par spectroscopie d'électrons Auger (AES) d'un dépôt réalisé avec une phase gazeuse riche en  $\text{CH}_4$  a révélé que le dépôt est très riche en carbone, et que deux environnements du carbone sont présents, celui du carbone libre et celui du carbure de bore.

Les analyses par spectroscopie Raman réalisées sur des dépôts obtenus dans des conditions de type CVI (les précurseurs gazeux étant  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$ ) (Figure 9) [FARIZY 2002][MICHAUX 2003][MARTIN 2003][BERJONNEAU 2006] ne révèlent aucune bande caractéristique du carbone libre (bandes D et G respectivement à 1350 et 1580  $\text{cm}^{-1}$ ) mais seulement deux bandes très larges, la première entre 900 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux modes de respiration d'icosaèdres très distordus et la deuxième autour de 500  $\text{cm}^{-1}$ , qui n'a pas encore été attribuée. Les analyses par diffraction des rayons X (Figure 11) et par microscopie électronique en transmission sur des matériaux B-C réalisés dans des conditions CVI (Figure 10) permettent de conclure au caractère amorphe du dépôt.

Les matériaux B-C élaborés par CVD/CVI contiennent généralement plus de carbone que  $\text{B}_4\text{C}$ , les ratios  $(\text{B/C})_{\text{at}}$  variant entre 2,6 et 3,2 [BERJONNEAU 2006]. Ceci explique qu'après un traitement thermique, le matériau se réorganise pour former du carbure de bore cristallisé (présence des modes de vibrations des chaînes linéaires CBC et de respiration des icosaèdres  $\text{B}_{11}\text{C}$  [TALLANT 1989]) et du carbone libre (Figure 9) et cela au bout seulement d'une heure de traitement thermique à 1300 °C sous argon [MARTIN 2003] [BERJONNEAU 2006]. D'après les analyses par diffractions des rayons X, le carbure de bore cristallisé correspond bien au matériau  $\text{B}_4\text{C}$  (Figure 11). Sous contrainte à haute température, Farizy [FARIZY 2002] a constaté que lorsque la température de fluage est supérieure à 1100 °C, les couches matricielles B-C sont entièrement cristallisées après essai.

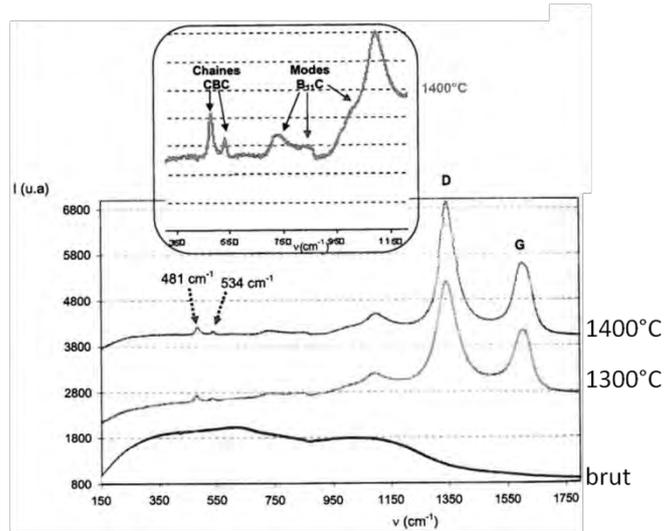


Figure 9 : Spectres Raman des dépôts B-C brut et traités thermiquement à  $1300^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$  pendant 10 heures sous argon [MARTIN 2003]

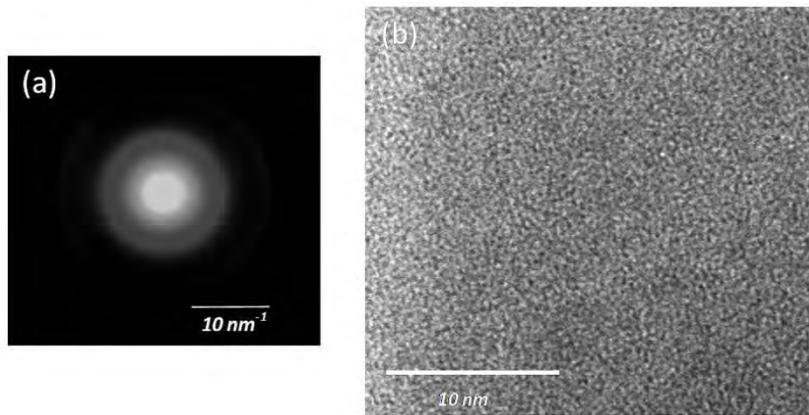


Figure 10 : Micrographie MET d'un matériau B-C (a) diffraction électronique (b) cliché haute résolution [BERJONNEAU 2006]

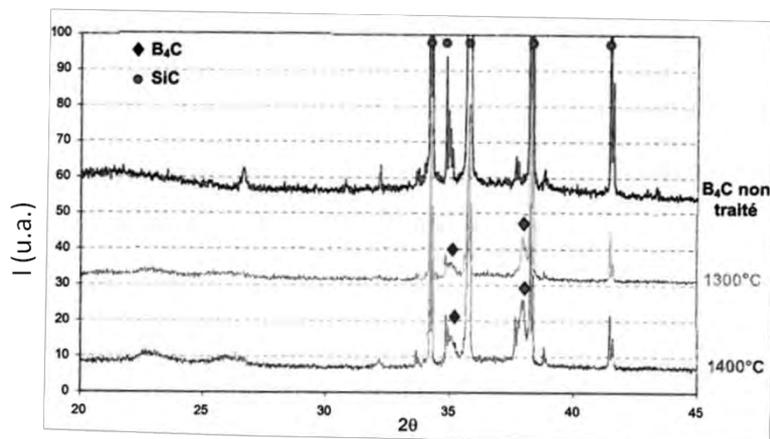


Figure 11 : Diffractogrammes de matériaux B-C brut et traités thermiquement à  $1300^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$  10 heures sous argon (le substrat étant du SiC) [MARTIN 2003]

Les matériaux B-C déposés par Li *et al.* [LI 2010] à partir du système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  sous une pression de 10 kPa et une température de  $950^\circ\text{C}$  sont très riches en carbone. Des traitements thermiques de deux heures à des températures de 1600, 1700, 1800, 1900 et  $2000^\circ\text{C}$  sous argon ont été réalisés pour analyser l'influence de la température sur la microstructure. D'après la Figure 12, le matériau brut présente déjà les raies caractéristiques du carbone libre qui, lors des traitements thermiques, s'intensifient. En parallèle de ce phénomène, dès  $1600^\circ\text{C}$  d'après les diffractogrammes RX et dès  $1700^\circ\text{C}$  d'après les spectres Raman,  $\text{B}_4\text{C}$  apparaît. D'après les caractérisations par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et MET (Figure 13) une structure métastable de type pyrocarbone dopé bore apparaît en plus des phases  $\text{B}_4\text{C}$  et pyrocarbone lorsque les matériaux sont traités en température. Les auteurs en déduisent que la croissance des grains de  $\text{B}_4\text{C}$  s'arrête quand tout le bore a migré hors du pyrocarbone.

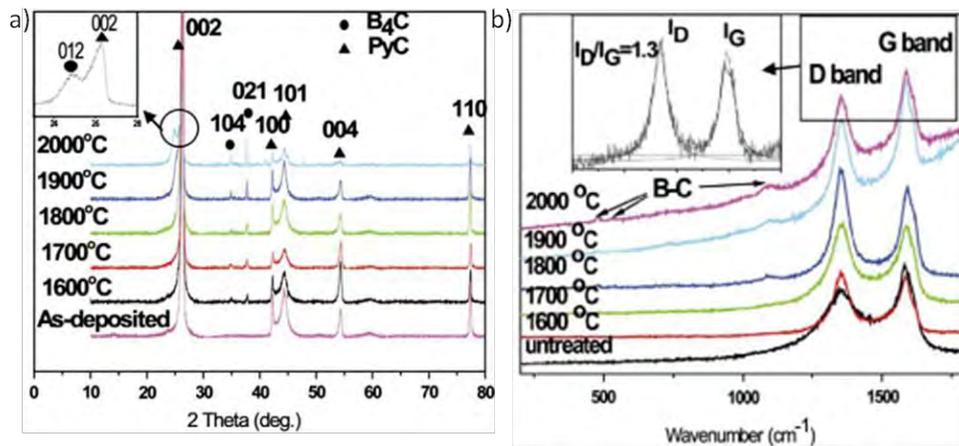


Figure 12 : (a) Diffractogrammes et (b) spectres Raman des matériaux B-C brut et traités en température à 1600, 1700, 1800, 1900 et  $2000^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous argon (le substrat a été retiré et le matériau broyé pour réaliser les analyses de DRX) [LI 2010]

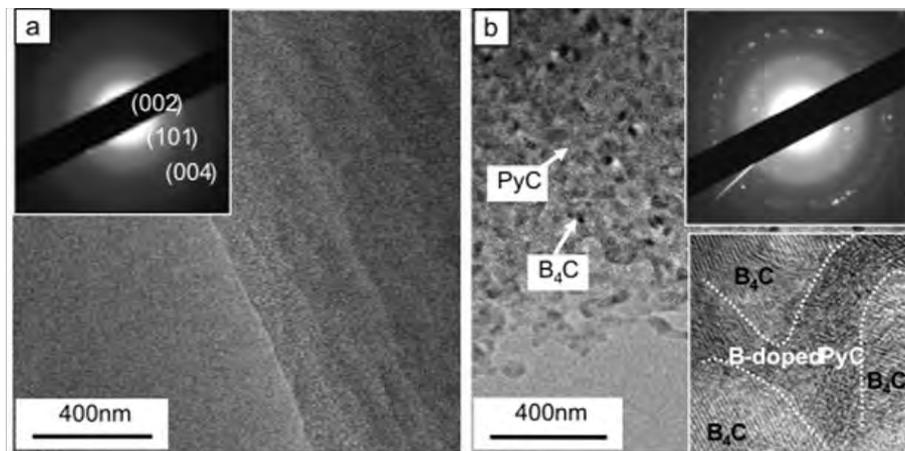


Figure 13 : Clichés TEM (diffraction électronique et haute résolution) de (a) matériau brut (b) matériau traité à  $1600^\circ\text{C}$  pendant deux heures sous argon [LI 2010]

## 2.3.3. Propriétés mécaniques des phases B-C

Les propriétés thermoélastiques du carbure de bore  $B_4C$  polycristallin élaboré selon diverses méthodes sont répertoriées dans le Tableau 2. Les modules élastiques mesurés sur différents  $B_4C$  sont du même ordre de grandeur que celui de SiC. Quand le matériau s'enrichit en carbone, c'est-à-dire quand on s'éloigne de  $B_4C$ , le module élastique augmente et le matériau devient alors plus rigide. Le coefficient de dilatation de  $B_4C$  est par ailleurs supérieur à celui de SiC.

Auteur	Matériau	Module de Young			Coefficient de dilatation			Coefficient de Poisson $\nu$
		T(°C)	E (GPa)	méthode	T(°C)	$\alpha$ ( $10^{-6}^{\circ}C^{-1}$ )	méthode	
<b>Accuratus Ceramic Corporation</b>	$B_4C$ commercial pressé à chaud	Ta	455		25-1000	5,6		0,21
<b>[MCIC 1979]</b>	$B_4C$ pressé à chaud (d = 99%)				27-871 871-2204	4,5 ( $\pm 2\%$ ) 6,1 ( $\pm 2\%$ )	Microscopie	
	$B_4C$ pressé à chaud (d = 99%, 4% Fe)	25 399 799 1199	360-400 322-384 277-356 228-265	Flexion 4 points sous argon (4 bars)				
	$B_4C$ pressé à chaud (d = 99%, pureté 98.12%)							0,19
<b>[RAMANA 1985]</b>	$B_4C$ par frittage-réaction	30-780	$=461-5,486.10^{-2}*(T+273)*\exp(-114,5/(T+273))$					
<b>[GIESKE 1991]</b>	$B_4C$ pressé à chaud	%C	E (GPa) (Ta)					
		20,0	472				0,18	
		18,2	463				0,17	
		15,4	462				0,17	
		13,3	446				0,18	
		11,5	352				0,17	
		10	319				0,21	
10	384				0,16			

 Tableau 2: Propriétés mécaniques de  $B_4C$ 

Peu de travaux ont exploré les propriétés mécaniques des céramiques B-C élaborées par CVD. Michaux s'est notamment intéressée au comportement mécanique en traction et en dilatation de microcomposites C/B-C [MICHAX 2003]. Peu d'informations existent sur les conditions d'élaboration employées par Michaux pour réaliser les deux matériaux testés. Les deux matériaux testés sont : «  $B_4C(1)$  » et «  $B_4C(2)$  », «  $B_4C(2)$  » étant plus riche en carbone (+4%<sub>at</sub> par rapport à  $B_4C(1)$ ). «  $B_4C$  » n'est pas une dénomination correcte car les matériaux

élaborés n'ont pas la composition  $B_4C$ . Les matériaux élaborés dans le cadre de cette étude sont très proche de ceux discutés précédemment et étudié par Martin [MARTIN 2003] ou encore Berjonneau [BERJONNEAU 2006]. Ils sont donc amorphes et plus riches en carbone que  $B_4C$ .

A température ambiante, les matériaux B-C présentent un comportement élastique fragile. Leurs caractéristiques en traction sont décrites dans le Tableau 3:

	« $B_4C(1)$ »	« $B_4C(2)$ »
<b>Epaisseur de dépôt (<math>\mu m</math>)</b>	2,9( $\pm 0,1$ )	2,6 ( $\pm 0,1$ )
<b><math>V_m</math> (moyenne)</b>	58 %	56%
<b><math>\sigma_{Rc}</math>(MPa)</b>	594 ( $\pm 83$ )	656 ( $\pm 130$ )
<b><math>E_m</math> (GPa)</b>	442 ( $\pm 16$ )	419( $\pm 23$ )
<b><math>\sigma_{Rm}</math>(MPa)</b>	951( $\pm 133$ )	1022( $\pm 155$ )
<b><math>\epsilon_{Rm}</math>(%)</b>	0,21( $\pm 0,03$ )	0,25( $\pm 0,05$ )
<b>m</b>	8,4	7,9

Tableau 3: Propriétés mécaniques des matériaux " $B_4C$ " à température ambiante [MICHAUX 2003]

Où  $V_m$  = fraction volumique de la matrice,

$\sigma_{Rc}$  = contrainte à rupture du microcomposite,

$E_m$  = module élastique de la matrice,

$\sigma_{Rm}$  = contrainte à rupture de la matrice (mesurée pour le Volume V de matrice déposée),

$\epsilon_{Rm}$  = déformation à rupture de la matrice (mesurée pour le Volume V de matrice déposée),

m = module de Weibull,

L'étude mécanique réalisée sur ces deux matériaux révèle que les matériaux B-C élaborés par CVD ont un module élastique du même ordre de grandeur que celui de matériaux  $B_4C$  polycristallins. Lorsque le taux de carbone augmente, E diminue tandis que la contrainte à rupture du microcomposite augmente. Or, Gieske avait montré que pour  $B_4C$  polycristallin pressé à chaud, lorsque la quantité de carbone augmente, la rigidité du matériau augmente [GIESKE 1991]. Le fait que les matériaux B-C élaborés par Michaux soient amorphes doit alors contribuer à un comportement mécanique en traction différent de celui d'un  $B_4C$  polycristallin.

D'après ces résultats la composition des dépôts n'a que peu d'influence sur les propriétés mécaniques des phases B-C à température ambiante. Michaud a également réalisé des essais

de traction à 600, 800, 1000 et 1200 °C sur une machine de microtraction utilisant un chauffage par effet joule et fonctionnant sous vide (Figure 14). Quelle que soit la composition des dépôts, de la température ambiante à 1000 °C, les microcomposites présentent un comportement élastique fragile. A 1200 °C, le comportement en traction devient non linéaire, conséquence d'un comportement de type viscoplastique et/ou viscoélastique. Les résultats de cycles charge-décharge n'étant pas discutés, la distinction entre les deux comportements n'a pas pu être réalisée. De plus, le module élastique décroît constamment avec l'augmentation de la température, ceci étant caractéristique d'un affaiblissement progressif des liaisons chimiques (Tableau 4).

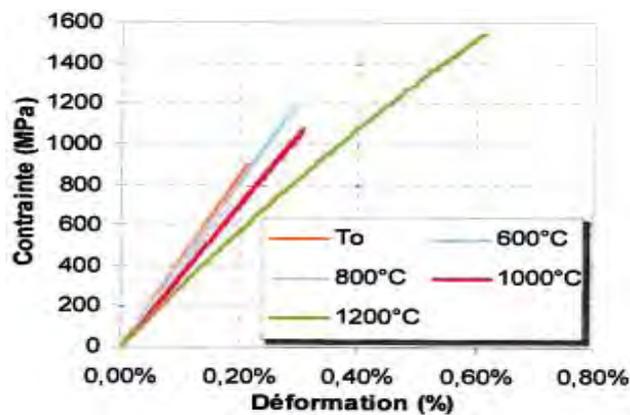


Figure 14 : Traction monotone de « B<sub>4</sub>C(2) » [MICHAUX 2003]

	E/E <sub>0</sub> (± 2 %)			
	600 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
« B <sub>4</sub> C(1) »	0,98	0,94	0,86	0,73
« B <sub>4</sub> C(2) »	0,96	0,93	0,86	0,7

Tableau 4: Evolution de E/E<sub>0</sub> en fonction de la température [MICHAUX 2003]

Des essais de dilatation ont également été réalisés. L'évolution des coefficients de dilatation en fonction de la température est représentée Figure 15. Pour effectuer ces mesures, les microcomposites ont préalablement été traités sous vide secondaire à 1200 °C afin de les stabiliser. En effet, un phénomène transitoire de contraction des dépôts « B<sub>4</sub>C » est observé dès 1000 °C (environ 0,4% pour les deux compositions) ce qui rend toute mesure du coefficient de dilatation impossible. Après ce traitement, l'étude a révélé que le coefficient de dilatation des matériaux « B<sub>4</sub>C » augmente avec la température. La comparaison de ces résultats avec ceux de SiC révèle que le coefficient de dilatation des matériaux « B<sub>4</sub>C » est supérieur à celui du SiC et cela quelle que soit la température.

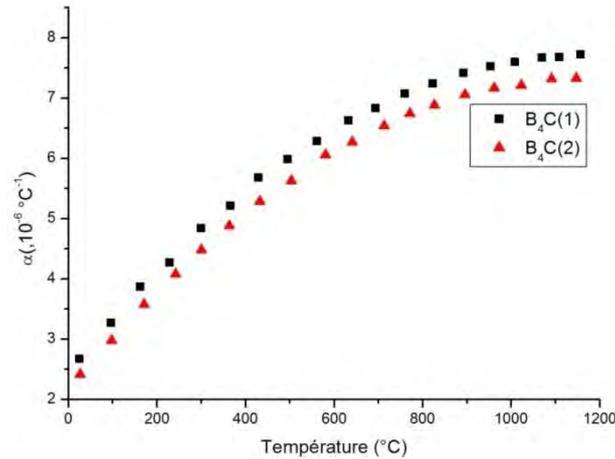


Figure 15 : Evolution des coefficients de dilatation longitudinaux en fonction de la température [MICHAUX 2003]

## 2.4. Les céramiques Si-B-C

### 2.4.1. Généralités

Le développement des matériaux Si-B-C est notamment dû au souhait de combiner les avantages des carbures de bore et de silicium. En effet, ils présentent tous les deux de bonnes propriétés mécaniques et des capacités de cicatrization dans une large gamme de température, la capacité de cicatrization débutant à beaucoup plus basse température dans le cas de B<sub>4</sub>C. De plus, intégrer des hétéroatomes tels que le bore dans le système Si-C permet de mieux contrôler la cristallisation et la taille des grains de SiC, comme cela a été montré dans le cas des précurseurs organosiliciés [EBER 1998]. Bien que beaucoup moins étudié que le diagramme B-C, quelques sections isothermes du diagramme de phase ternaire Si-B-C sont proposées dans la littérature (Figure 16).

Dans les années 1990, des études ont été consacrées à ces matériaux, pour la fabrication de céramiques massives [OGAWA 1988] [PANEK 1993], mais aussi de fibres [RICCITIELLO 1993] ou encore de matrices de matériaux composites. Différentes voies d'élaboration ont été étudiées. Ogawa *et al.* [OGAWA 1988] ont utilisé la voie frittage à partir de poudre de coke, de SiC et de B<sub>4</sub>C, alors que Hwang *et al.* ont employé des poudres de SiB<sub>6</sub> et de B<sub>4</sub>C ainsi que de la résine phénolique [HWANG 2008]. Riccitiello *et al.* ont élaboré des céramiques Si-B-C par synthèse et pyrolyse de précurseurs polymériques. Cependant la technique de choix pour élaborer un matériau présentant une composition homogène est la CVD/CVI. Piquero *et al.* [PIQUERO 1995 (1) (2)] ont privilégié la RCVD (Reactive -CVD) pour réaliser des co-dépôts SiC + B<sub>4</sub>C sur des substrats en graphite à partir du mélange

gazeux  $\text{SiCl}_4\text{-BCl}_3$ , la source de carbone étant le substrat. Mais, cette technique ne permet pas de préparer des couches ni épaisses ni homogènes dans le diagramme ternaire Si-B-C. De plus, cette méthode consomme le substrat. Pour la réalisation de matrices multicouches, la méthode la mieux adaptée est la CVI isotherme sous pression réduite car elle permet d'infiltrer des préformes tout en obtenant un matériau d'épaisseur homogène et un bon contrôle de la composition chimique.

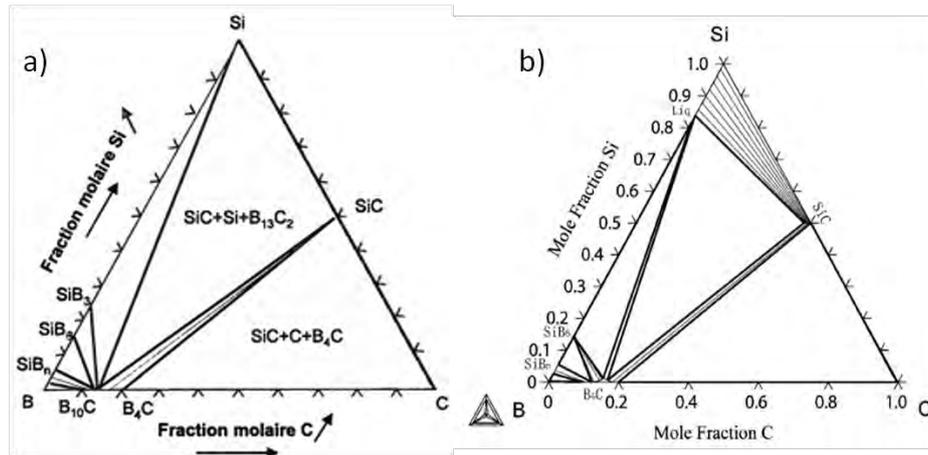


Figure 16 : Diagrammes ternaires Si-B-C (a) à 600°C (données COST [MARTIN 2003]) ; (b) à 1127 °C [CHEN 2009]

#### 2.4.2. Caractérisation des dépôts CVD Si-B-C

Les conditions de dépôt propices à l'infiltration engendrent généralement des dépôts riches en bore ([CARRERE 1996], [BERJONNEAU2006]). Carrere a déterminé la composition des couches Si-B-C par microsonde de Castaing dans les matrices inter- et intrafils. Les couches de la matrice intrafils se révèlent très riches en silicium tandis que celles de la matrice interfils sont très riches en bore (Tableau 5). Des conditions de dépôt différentes sont alors utilisées en fonction de la localisation de la couche et de son possible contact avec l'environnement. En effet, en modifiant le pourcentage de bore, des matériaux ayant un comportement différent vis-à-vis de l'oxydation peuvent être fabriqués. La Figure 2 montre l'existence d'un liquide borosilicaté au-dessus de 450 °C dont l'étendue du domaine de composition croît lorsque la température augmente pour couvrir la totalité du domaine de composition  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  à la température de fusion de la silice. Le contrôle de la composition des matériaux Si-B-C permet de faire varier la viscosité du verre formé pendant l'oxydation : plus la quantité de bore au sein du matériau est élevée, plus le verre borosilicaté formé est fluide. Dès lors, en modifiant le pourcentage de bore, des matériaux sur mesure peuvent être élaborés. Les compositions riches en bore permettent de protéger les phases carbonées contre

l'oxydation dès les basses températures. En revanche, en augmentant la proportion de silicium au sein du matériau, les verres borosilicatés obtenus sont moins sujets à la volatilisation à haute température.

Couches	Si (% <sub>at</sub> )	B (% <sub>at</sub> )	C (% <sub>at</sub> )
<b>Intrafil (1)</b>	30	30	40
<b>Intrafil (2)</b>	35	23	42
<b>Interfil (3)</b>	11	53	36
<b>Interfil (4)</b>	7	61	32

Tableau 5 : Composition élémentaire des différentes couches Si-B-C [CARRERE 1996]

D'après le diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique et la composition atomique des matériaux, ces derniers devraient être composés d'un mélange de SiC, B<sub>4</sub>C et graphite. Or, par spectroscopie Raman, les matériaux Si-B-C ne présentent aucune organisation structurale cristalline. Les spectres Raman sont très similaires à ceux des matériaux B-C (Figure 17-a) [CHOLLON 2001] [MARTIN 2003] [FARIZY 2002] [BERJONNEAU 2006]. Ils suggèrent la présence d'une phase de carbure de bore désordonnée comportant des motifs icosaédriques probablement très distordus ou incomplets (bande très large à 1100 cm<sup>-1</sup>). Lors de l'élaboration à haute température ( $T \geq 1000$  °C) de dépôts riches en silicium, des bandes larges correspondant à la phase SiC- $\beta$  sont toutefois visibles par diffractions des rayons X, indiquant la présence de nanocristallites de SiC (Figure 18) [BERJONNEAU 2006]. Des observations par microscopie électronique en transmission ([CARRERE 1996] [FARIZY 2002] [BERJONNEAU 2006]) confirment la présence de nanocristallites de SiC- $\beta$  (Figure 19). Toutes ces analyses tendent à conclure que les matériaux Si-B-C seraient composés de clusters/nanocristallites de SiC entourés d'une phase de carbure de bore amorphe a-B<sub>x</sub>C.

Après différents traitements thermiques (1200 et 1300 °C sous argon pendant dix heures), le matériau se réorganise. Les bandes du carbone libre et de B<sub>4</sub>C apparaissent sur les spectres Raman sans que celles du SiC ne soient détectées (Figure 17-b). Cette réorganisation structurale est confirmée par microscopie électronique en transmission. Farizy a en effet réalisé des observations MET d'un composite dont la matrice comporte des couches Si-B-C et ayant subi un essai de fluage de deux heures à 1300 °C sous argon et sous une contrainte de 170 MPa (Figure 20). Ces images révèlent des cristallites de B<sub>4</sub>C et SiC. Aucune explication n'est toutefois fournie concernant les mécanismes de réorganisation structurale.

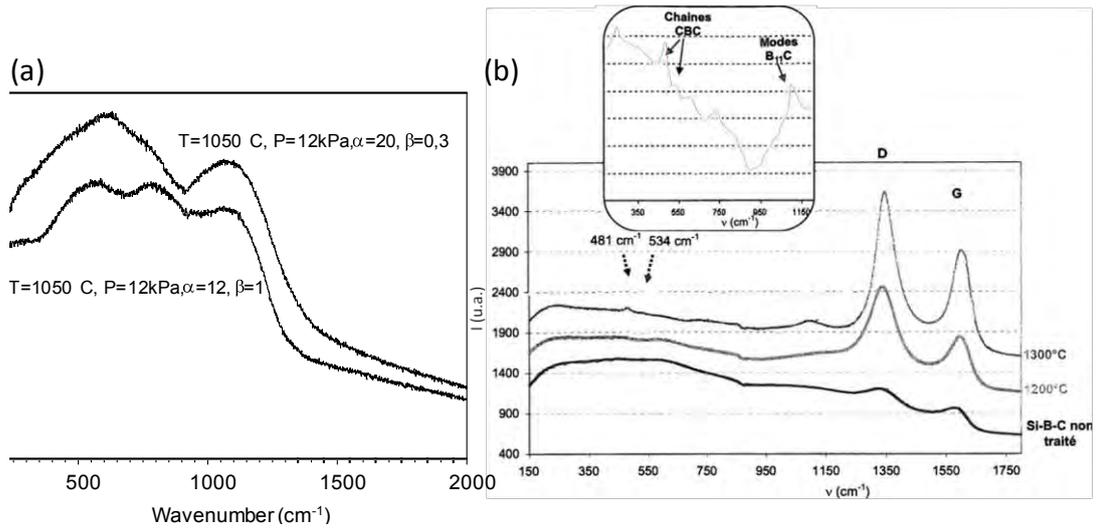


Figure 17 : (a) Spectres Raman de matériaux Si-B-C bruts ( $\alpha = Q_{H2}/Q_{MTS}$  et  $\beta = Q_{MTS}/Q_{BC13}$ ) [BERJONNEAU 2006] et (b) traités thermiquement à 1200 et 1300 °C pendant 10 heures sous argon [MARTIN 2003]

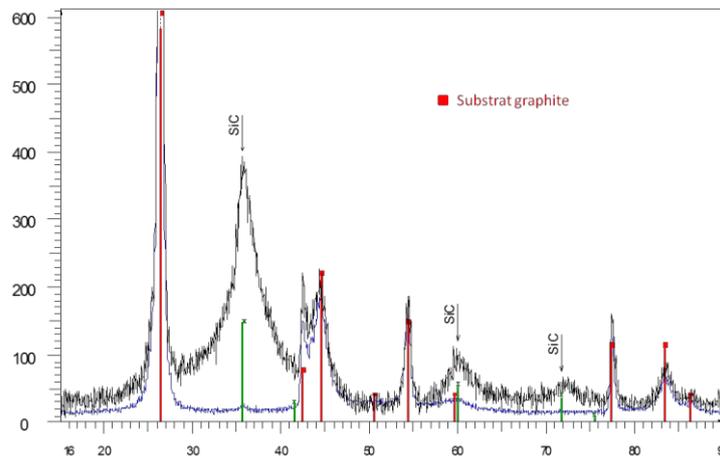


Figure 18 : Diffractogramme RX d'un échantillon Si-B-C élaboré dans les conditions  $\{\alpha=12, \beta=1, T = 1050^{\circ}\text{C}, p = 12 \text{ kPa}\}$  [BERJONNEAU 2006]

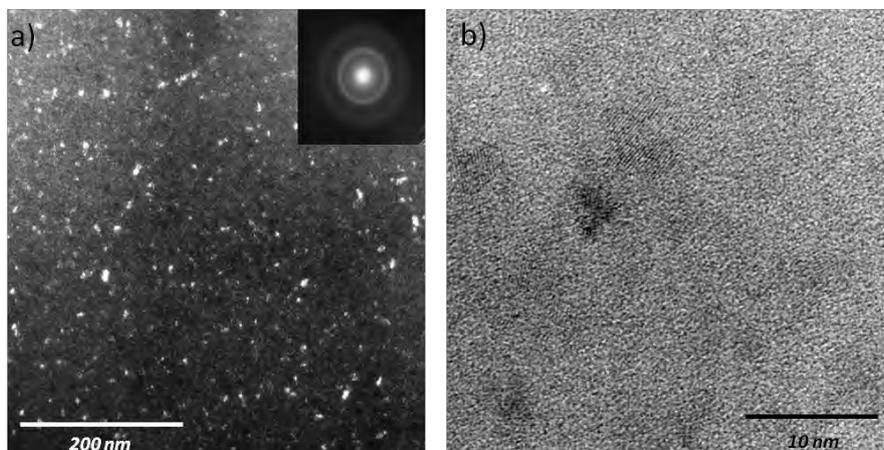


Figure 19 : Microscopie MET (a) en fond noir et cliché de diffraction électronique et (b) en haute résolution d'un dépôt  $\{\alpha=12, \beta=1, T = 1050^{\circ}\text{C}, p = 12 \text{ kPa}\}$  [BERJONNEAU 2006]

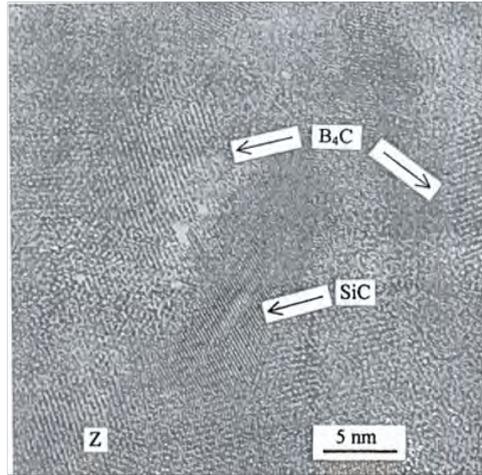


Figure 20 : Micrographie MET-HR d'une couche si-B-C dans le composite testé à 1300° sous 170 MPa et argon [FARIZY 2002]

#### 2.4.3. Propriétés mécaniques des matériaux Si-B-C

Dans la littérature, peu d'études sont consacrées aux propriétés mécaniques des céramiques Si-B-C. Nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'aux matériaux Si-B-C homogènes et non aux composites  $B_4C$ -SiC obtenus par frittage.

Le SiC et les matériaux appartenant au binaire Si - B ( $SiB_6$ ,  $SiB_4$  notamment) présentant de bonnes propriétés mécaniques (notamment un module élastique élevé), Riccitiello *et al.* ont choisi de réaliser des fibres Si-B-C à partir de précurseurs polymériques [RICCITIELLO 1993]. Les fibres ainsi obtenues ont été testées mécaniquement en traction et en durée de vie à température ambiante puis à 1000, 1200 et 1300 °C. La Figure 21 présente la résistance à la rupture de fibres Si-B-C et de fibres de carbure de silicium commerciales en fonction de leur diamètre pour une longueur de jauge de 25,4 mm. Pour les fibres Si-B-C, la résistance à la rupture varie entre 0,4 et 1,79 GPa. Le module élastique correspondant est d'environ 172 GPa. De plus, la température d'essai (ambiante, 1200, 1300 °C) ne modifie pas la résistance à la rupture de ces matériaux. En revanche, le procédé de céramisation (traitement thermique à 1500 °C sous air ou sous hydrazine) modifie les propriétés mécaniques de la fibre en améliorant la résistance à la rupture des matériaux (1,6 GPa sous hydrazine contre 1,03 GPa sous air).

Guiban *et al.* [GUIBAN 1993] ont réalisé des couches minces de Si-B-C par CVD à partir du mélange  $TMS-BCl_3-CH_4-H_2$ . Deux températures d'élaboration ont été étudiées. A 1027 °C, le matériau obtenu est quasi-amorphe alors qu'il est cristallisé à 1327 °C (les phases présentes sont SiC,  $B_{13}C_2$ ,  $B_{50}C_2$  et le graphite). La cristallinité du dépôt n'a que peu

d'influence sur la dureté puisque quelles que soient les conditions d'élaboration, la dureté des matériaux demeure comprise entre 11 et 41 GPa. En revanche, les matériaux présentant peu (ou pas) de carbone libre ont une dureté supérieure aux autres.

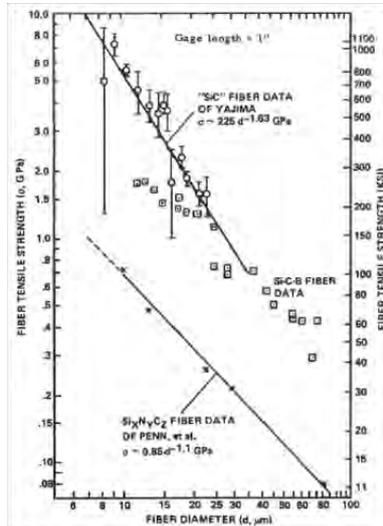


Figure 21 : Résistance à la rupture de fibres SiC, Si-C-N et Si-B-C en fonction du diamètre de la fibre (test de traction) [RICCITIELLO 1993]

Pour déterminer les propriétés mécaniques des dépôts Si-B-C élaborés par CVD à partir du mélange  $\text{MTS-BCl}_3\text{-H}_2$ , Michaux [MICHAX 2003] a réalisé des essais de traction sur des microcomposites fibres de carbone XN05/Si-B-C. Les deux matériaux testés n'avaient pas la même composition, Si-B-C (1) étant plus riche en silicium que Si-B-C (2) (+ 31%<sub>at</sub> de silicium). Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont résumées dans le Tableau 6 et révèlent qu'elles sont moins élevées que celles des dépôts B-C.

Des essais de traction ont été réalisés à 600, 800, 1000 et 1200 °C (Figure 22). Les microcomposites C/Si-B-C présentent un comportement en température similaire à celui des microcomposites C/B-C. Il est élastique fragile depuis la température ambiante jusqu'à 1100 °C, et devient non linéaire à partir de 1200 °C, conséquence d'un comportement visqueux. L'affaiblissement progressif des liaisons chimiques entraîne une diminution du module élastique en fonction de la température qui est plus faible lorsque le matériau est riche en silicium.

Au cours de cette étude et comme pour les matériaux B-C, la dilatation thermique des matériaux Si-B-C a été mesurée. Au préalable, un traitement thermique à 1200 °C de trente minutes a été réalisé afin de stabiliser les dépôts et de rendre les mesures de coefficient de dilatation possibles. En effet, dès 1000 °C et cela jusqu'à 1200 °C, une contraction du

matériau se produit, plus forte pour le matériau Si-B-C(2) que pour Si-B-C(1) (-0,63 % de contraction contre -0,5%) et globalement plus élevée que pour les matériaux B-C. Les mesures des coefficients de dilatation révèlent que le taux de silicium présent au sein du matériau joue un rôle primordial sur la dilatation. En effet,  $\alpha$  (Si-B-C(1)) est plus faible à basse température et devient plus élevé que  $\alpha$ (Si-B-C(2)) à haute température.

	Si-B-C(1)	Si-B-C(2)
<b>Epaisseur de dépôt (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	5( $\pm 0,7$ )	4,5 ( $\pm 0,6$ )
<b><math>V_m</math> (moyenne)</b>	72 %	71%
<b><math>\sigma_{Rc}</math>(MPa)</b>	568 ( $\pm 122$ )	636 ( $\pm 82$ )
<b><math>E_m</math> (GPa)</b>	335 ( $\pm 16$ )	373( $\pm 15$ )
<b><math>\sigma_{Rm}</math>(MPa)</b>	748( $\pm 153$ )	853( $\pm 125$ )
<b><math>\epsilon_{Rm}</math>(%)</b>	0,21( $\pm 0,04$ )	0,23( $\pm 0,03$ )
<b>m</b>	5,5	8,1

Tableau 6 : Caractéristiques mécaniques des dépôts Si-B-C à température ambiante [MICHAUX 2003]

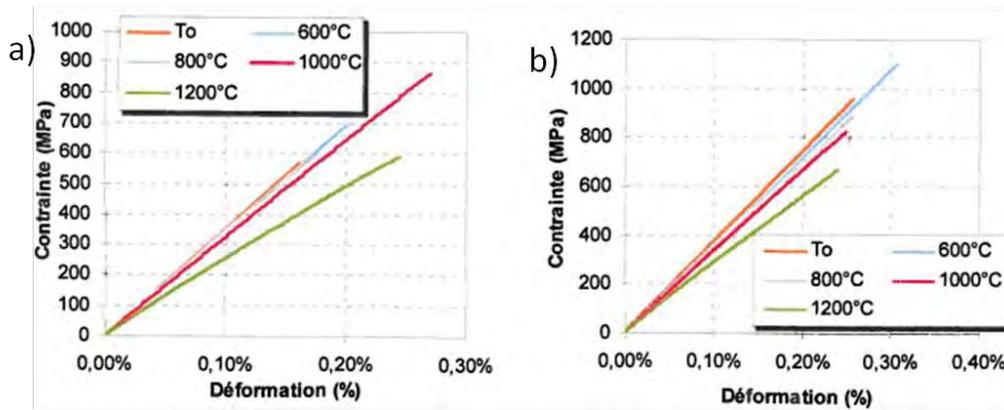


Figure 22 : Courbes de traction pour Si-B-C(1) et (2) à température ambiante, 600°C, 800°C, 1000°C et 1200°C

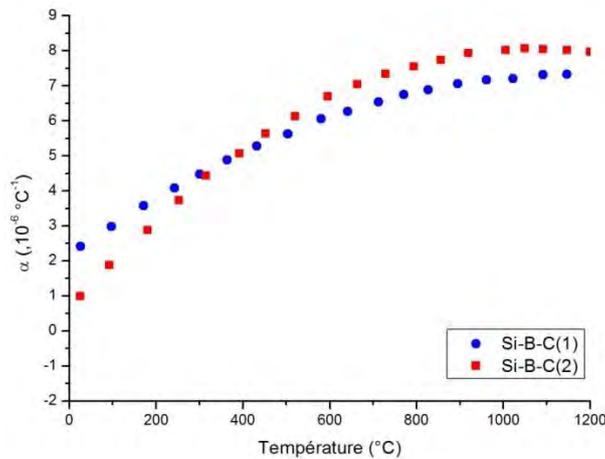


Figure 23 : Evolution des coefficients de dilatation longitudinaux en fonction de la température

## 2.5. Comportement mécanique et vieillissement des composites à matrice céramique autocalcitrante

### 2.5.1. *Durée de vie en traction des composites à matrice céramique autocalcitrante : résultats obtenus sur un composite 3D SiC/MAC, le CERASEP®A410*

Quémard a étudié le comportement mécanique du composites CERASEP®A410 sous air à 600 et 1200 °C. Il est composé de fibres Hi-Nicalon® revêtues d'une couche de pyrocarbone d'environ 15 nm. Le dépôt de la matrice séquencée [Si, B, C] est réalisé grâce à une succession d'infiltrations chimiques en phase vapeur (CVI) suivant deux cycles distincts. Un séquençage de couches de SiC, B-C et Si-B-C est réalisé avec un ordre bien précis pour limiter l'endommagement des composites.

D'un point de vue mécanique, lors d'essais de traction, la décohésion interfaciale fibre/matrice prévient la rupture de la fibre lors de la multifissuration de la matrice et provoque le glissement avec frottement de la fibre dans la gaine matricielle, voire aussi des couches matricielles entre elles. Ce mécanisme d'endommagement contribue à l'augmentation du travail à rupture en mettant en jeu des surfaces plus étendues que la simple section des fibres. Il est à l'origine de l'augmentation de la ténacité du composite. En traction à température ambiante, le CERASEP®A410 présente une contrainte à rupture moyenne de 315 MPa, une déformation à rupture moyenne de 0,5% et un module d'élasticité de 220 GPa [QUEMARD 2005].

Lors d'une sollicitation mécanique à haute température, plusieurs types de microfissures peuvent coexister au sein de la matrice (microfissures inter-fil, intra-fil et au sein du revêtement externe). L'écartement de ces fissures peut atteindre une dizaine de micromètres lors par exemple d'un essai de fluage à 1200°C [FARIZY 2002] ce qui facilite la diffusion des gaz corrosifs au cœur des matériaux.

Des essais de vieillissement à 600 et 1200 °C (sous air sec et humide et sous pression atmosphérique et haute pression ( $p = 0,45$  ou 1 MPa)) suivis d'essais mécaniques ont été exécutés sur ces matériaux. Après 600 heures à 600 °C, les propriétés mécaniques du composite ne sont pas significativement modifiées par rapport au comportement mécanique à température ambiante. La liaison fibre-matrice n'est pas modifiée, même dans des environnements humides (air/H<sub>2</sub>O (80/20)) sous haute pression (1 MPa). La matrice [Si, B, C] apparait donc capable de protéger les fibres et l'interphase de pyrocarbone à cette température. En revanche, à 1200 °C, sous des environnements haute pression (0,45 et 1 MPa)

ou présentant un rapport  $P_{H_2O}/P_{O_2}$  élevé, l'oxydation de la matrice conduit à de fortes diminutions des propriétés mécaniques à rupture. Par exemple dans l'environnement le plus sévère (1 MPa- Air/H<sub>2</sub>O (80/20)), une chute de la contrainte à rupture de 70% est observée après seulement 300 heures de vieillissement. En outre, à cette température, en plus du phénomène d'oxydation des céramiques, les couches céramiques borées cristallisent (observations par spectroscopie Raman : formation de carbone libre et de B<sub>4</sub>C), provoquant des sur-contraintes locales qui sont relaxées par des fissures non traversantes (limitées à la couche borée, pas de distinction réalisée entre les couches Si-B-C et B-C) de forme lenticulaire (Figure 24). Ce phénomène n'aurait néanmoins pas de conséquences sur la résistance à la corrosion des composites mais pourrait contribuer à les fragiliser mécaniquement [QUEMARD 2005].

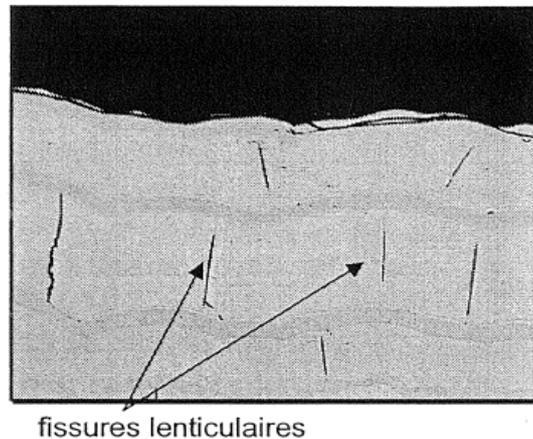


Figure 24: Couches borées du revêtement externe présentant des fissures lenticulaires d'un composite CERASEP®A410 vieilli à 1200°C -0,1 MPa-Air/H<sub>2</sub>O (50/50) pendant 600 heures [QUEMARD 2005]

### 2.5.2. Fluage des composites SiC/MAC de type CERASEP®A410

Farizy a réalisé des essais de fluage à chaud sous atmosphère neutre et oxydante sur le même matériau, le composite CERASEP®A410. Que ce soit à 1100 °C sous 200 MPa ou encore à 1150 °C sous 150 et 170 MPa, un comportement atypique en début de fluage a été observé. Un phénomène apparaissant dans les premières heures de l'essai induit une contraction du matériau. Après vérifications, ce phénomène ne résultait pas d'un problème de stabilisation de la température au cours de l'essai, il a alors été attribué à la cristallisation de certaines couches matricielles (les couches borées), qui a été constatée sur les éprouvettes après fluage (partie 2.4.2).

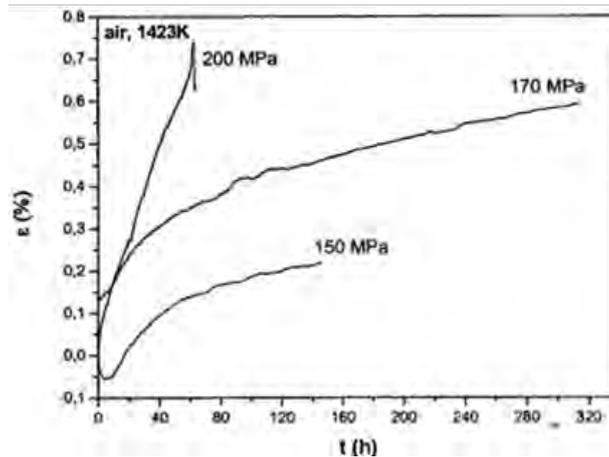


Figure 25 : Courbes de fluage déformation-temps pour des essais réalisés à 1150°C sous différentes contraintes sur des éprouvettes de CERASEP®A410 [FARIZY 2002]

### 3. Objectifs et contenu de la thèse

Bien que les céramiques B-C et Si-B-C déposées par CVD/CVI soient connues depuis de nombreuses années et qu'elles aient vocation à être bientôt utilisées au sein des composites à matrice céramique autocicatrisante pour l'aviation civile, peu de travaux ont été consacrés à l'arrangement structural de ces céramiques. Après élaboration, les matériaux sont mal cristallisés (à la différence des dépôts SiC par exemple) et ils peuvent subir une réorganisation structurale à haute température, qui pourrait être préjudiciable aux propriétés mécaniques du composite.

Les objectifs de la thèse sont dans un premier temps de déterminer précisément la structure des céramiques B-C et Si-B-C élaborées par CVD, à l'état brut et après vieillissement thermique ou thermomécanique. Le processus de réorganisation structurale sera lui-même caractérisé en fonction du temps, de la température et de la contrainte afin d'évaluer le mécanisme. Ce travail s'appuiera notamment sur l'étude de l'ordre local (à l'échelle atomique) et à grande distance (à l'échelle des cristallites) au sein des céramiques. Cette approche doit permettre de relier la composition et la structure aux propriétés (densité, propriétés mécaniques, thermiques...) des céramiques.

Le chapitre 2 sera consacré aux moyens techniques mis en œuvre au cours de cette étude. Tout d'abord, des rappels sur la méthode de dépôt utilisée, la CVD, seront exposés (principe, dépôts B-C et Si-B-C), accompagnés d'une présentation de la géométrie et de la préparation des échantillons. Puis, une partie de ce chapitre détaillera les différentes méthodes de caractérisation employées au cours de cette thèse. Souhaitant connaître la structure de

l'ensemble de la céramique, les principes des caractérisations volumiques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide ou encore la diffusion des neutrons seront tout d'abord expliqués et complétés par ceux de caractérisations surfaciques, telles que la microspectroscopie Raman, la spectrométrie des photoélectrons X (XPS) ou l'absorption X (XANES) lorsque les informations obtenues par des techniques volumiques sont incomplètes. Enfin, les traitements thermiques et les essais mécaniques permettant d'établir l'influence de la température et de la contrainte sur l'évolution structurale du matériau seront présentés.

Les matériaux bruts B-C et Si-B-C partageant des caractéristiques communes, leur caractérisation structurale sera abordée au cours du chapitre 3. Pour ces deux systèmes, un lien entre les conditions de dépôts CVD et la structure des céramiques sera établi grâce aux caractérisations par diffraction des rayons X, microspectroscopie Raman, RMN du solide, diffusion des neutrons et XANES. Les résultats d'analyse de la structure seront confrontés à ceux issus d'une simulation atomistique par dynamique moléculaire. Ainsi, un modèle structural des matériaux (Si)-B-C sera proposé sur la base des analyses physicochimiques et de la simulation.

L'évolution structurale des dépôts (Si)-B-C sous sollicitation thermique sera étudiée dans le chapitre 4. La caractérisation structurale de dépôts traités à 1300 °C pendant deux heures sous argon sera tout d'abord abordée de façon détaillée ; les résultats obtenus seront comparés à ceux relatifs aux matériaux bruts. L'influence du temps et de la température sur la structure des céramiques sera ensuite déterminée grâce à des analyses par DRX et spectroscopie Raman.

Enfin, le chapitre 5 reliera la structure des céramiques (Si)-B-C à leurs propriétés mécaniques grâce à divers essais combinant les effets de la température et de la contrainte. L'étude des différents facteurs agissant sur la réorganisation structurale (composition, T), entamée dans le chapitre précédent sera étendue à l'influence de la contrainte.



## ***Chapitre 2 :***

# ***Moyens d'élaboration et de caractérisation***



## **Chapitre 2 : Moyens d'élaboration et de caractérisation**

Introduction .....	32
1. Le procédé d'élaboration : CVD (Chemical Vapor Deposition) .....	32
1.1. Généralités sur la CVD.....	32
1.2. Etude bibliographique .....	35
1.2.1. CVD des matériaux B-C.....	35
1.2.2. CVD/CVI des phases Si-B-C .....	40
1.3. Conditions expérimentales employées .....	44
1.3.1. Réacteur CVD et substrats utilisés .....	44
1.3.2. Conditions expérimentales .....	47
1.3.2.1. Elaboration des matériaux B-C.....	47
1.3.2.2. Elaboration des matériaux Si-B-C.....	48
2. Analyses physico-chimiques et structurales en volume .....	48
2.1. Diffraction des rayons X .....	49
2.1.1. Principe.....	49
2.1.2. Conditions expérimentales .....	49
2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide .....	50
2.2.1. Intérêt et principe.....	50
2.2.2. Conditions expérimentales .....	51
2.3. Diffusion des neutrons.....	52
2.3.1. Principe.....	52
2.3.2. Conditions expérimentales .....	54
3. Analyses physico-chimique de surface .....	54
3.1. La microspectroscopie Raman .....	55
3.2. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS).....	56
3.3. LE XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) .....	58
3.3.1. Principe.....	58
3.3.2. Conditions expérimentales .....	59
4. Analyses morphologiques et structurales locales : microscopies électroniques.....	60
4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	60
4.2. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	62
5. Moyens utilisés pour la sollicitation thermique et/ou mécanique des matériaux .....	64
5.1. Four à effet Joule.....	65
5.2. Dispositif d'essais micromécaniques à haute température .....	66
6. Conclusion.....	71



## **Introduction**

La nature des matériaux, c'est-à-dire leur composition chimique et leur structure, découle directement du procédé et des conditions utilisées pour les mettre en œuvre. La première partie de ce chapitre sera consacrée au procédé de dépôt des matériaux (Si)-B-C : le dépôt chimique en phase vapeur. Une étude bibliographique résumant les résultats antérieurs obtenus dans ce domaine ainsi qu'une description des conditions expérimentales de dépôt et des différents substrats employés au cours de ces travaux seront présentées.

Puis, les techniques de caractérisation employées pour décrire la structure des céramiques (Si)-B-C seront présentées. De nombreux moyens ont été utilisés car les analyses structurales classiques (diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie Raman) ne permettent pas d'obtenir suffisamment d'informations pertinentes compte tenu du caractère amorphe des matériaux. C'est la raison pour laquelle des caractérisations spécifiques de l'organisation structurale locale ont été entreprises, telle que la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, l'absorption X (XANES) ou encore la diffusion des neutrons. Les techniques de caractérisation volumique (DRX, RMN, diffusion des neutrons) seront tout d'abord présentées suivi des techniques de caractérisation surfacique (spectroscopie Raman, spectrométrie des photoélectrons X (XPS), XANES).

Enfin, les moyens de traitement thermique et de caractérisation thermomécanique de suivi de l'évolution structurale du matériau à haute température seront présentés ; et plus particulièrement le dispositif de chauffage par effet Joule permettant la réalisation des traitements thermiques sur fils ainsi que le dispositif servant à réaliser les essais mécaniques à chaud (traction, fluage et dilatation).

## **1. Le procédé d'élaboration : CVD (Chemical Vapor Deposition)**

### **1.1. Généralités sur la CVD**

L'élaboration par voie gazeuse est une technique qui permet la synthèse de céramiques à des températures bien inférieures à leurs températures de fusion et de frittage. Par exemple, le carbure de silicium peut être élaboré dès 900 °C par voie gazeuse alors que sa température de frittage est de 2000 °C et qu'il se décompose vers 2500 °C. Le procédé consiste en la

décomposition thermique de précurseurs gazeux conduisant à un dépôt solide sur un substrat porté à haute température ( $\geq 900$  °C).

Lorsque le dépôt est réalisé sur la surface d'un substrat, le procédé employé est nommé CVD. Pour obtenir une densification homogène d'une préforme fibreuse jusqu'à cœur (comme dans le cas des composites), un contrôle de la réactivité des espèces gazeuses est nécessaire afin de ne pas obstruer prématurément l'entrée des pores. La technique utilisée dans ce cas précis est l'infiltration en phase vapeur (CVI pour chemical vapor infiltration).

Le processus de dépôt par CVD dans un four à paroi chaude peut être décrit en six étapes (Figure 26) :

- (1) : Transport par convection des espèces gazeuses introduites dans la zone réactionnelle
- (2) : Réactions homogènes menant à la décomposition partielle du précurseur et à la formation d'espèces intermédiaires
- (3) : Transport par diffusion à travers la couche limite environnant le substrat des espèces gazeuses et plus précisément des espèces intermédiaires conduisant au dépôt
- (4) Réactions hétérogènes menant à la formation du dépôt :
  - o Adsorption des espèces gazeuses
  - o Réactions de surface
  - o Désorption des produits gazeux de réaction
- (5) : Transport par diffusion des espèces gazeuses produites
- (6) : Transport par convection des produits de la réaction et des espèces n'ayant pas réagi vers la sortie du réacteur

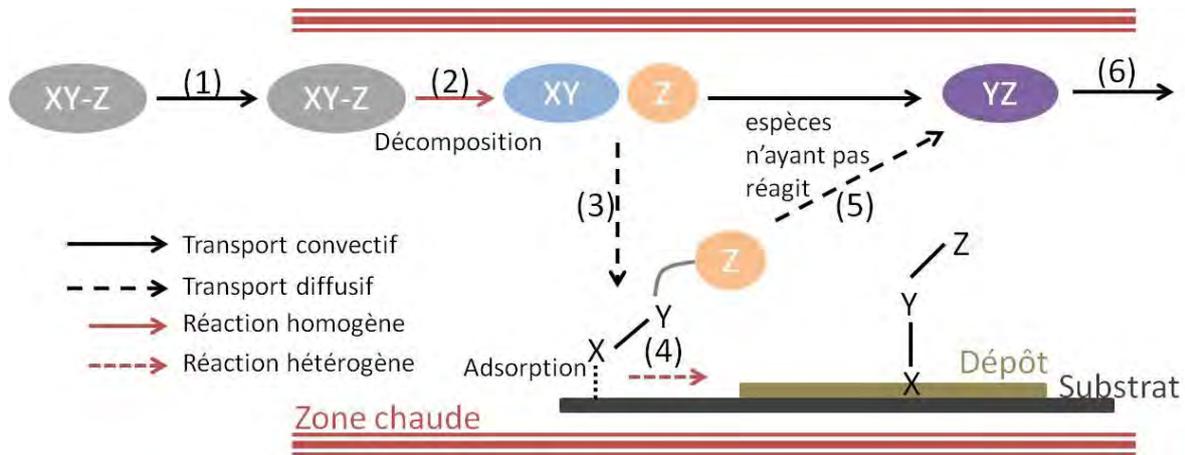


Figure 26: Principe de la CVD

Les étapes énumérées ci-dessus ne sont pas indépendantes et deux régimes de dépôt peuvent co-exister. Lorsque les réactions chimiques menant au dépôt sont lentes (étapes (2) et (4)) par rapport au transport de matière (étapes (1) et (3)), celles-ci limitent la cinétique de dépôt. Le système est dit alors en régime réactionnel (ou encore chimique ou cinétique). En revanche, quand les réactions chimiques sont très rapides par rapport au transport de matière, le système est dit alors en régime de transfert de masse (ou régime diffusionnel).

La volonté d'augmenter les vitesses et l'homogénéité d'infiltration a engendré de nombreux développements des méthodes CVD/CVI. Citons notamment la CVI isotherme – isobare (i-CVI) (généralement mise en œuvre sous pression réduite pour favoriser la diffusion des réactifs au cœur des préformes poreuses), la technique à gradient de température (TG-CVI), la CVI à gradient de pression (F-CVI) ou encore la CVI pulsée (P-CVI). De plus, deux types de réacteurs existent, les réacteurs à parois chaudes (réacteurs isothermes) et à parois froides, où la zone de circulation des gaz présente un fort gradient de température. Dans le cas des réacteurs à parois chaudes, ce sont les parois du réacteur qui sont chauffées, le gaz et l'échantillon ou pièce à revêtir étant chauffés par rayonnement des parois et par convection et conduction des gaz. Dans le cas des réacteurs à parois froides, seul l'échantillon ou pièce à revêtir est chauffé, les parois du four restent froides. Lors de leur arrivée au niveau du substrat et en absence de zone de préchauffage, les gaz ne sont que très brièvement chauffés et sont donc faiblement décomposés avant de réagir sur la surface pour former le dépôt solide. Les réacteurs à parois froides sont plutôt utilisés pour réaliser des revêtements externes de pièces (CVD), sauf dans le cas de la technique à gradient de température où les préformes de carbone sont chauffées directement par induction, le gradient de température permettant alors la progression d'un front de densification à travers la pièce.

La méthode CVI isotherme-isobare est privilégiée pour la densification des préformes car elle permet un meilleur contrôle des paramètres de dépôt ainsi qu'une plus grande homogénéité d'infiltration, y compris pour des pièces de grande dimension. En dépit de vitesses de dépôt faibles et d'un coût relativement élevé, le procédé CVD/CVI permet d'obtenir des matériaux d'une grande pureté, de composition et de microstructure bien contrôlées et il est de plus particulièrement adapté à l'élaboration de matrices multicouches.

## 1.2. Etude bibliographique

### 1.2.1. CVD des matériaux B-C

Au delà de 1000 °C, de nombreuses formes de carbures de bore peuvent être formées, allant de  $B_{50}C_2$  à  $B_4C$ . Dans la majorité des travaux de recherche, on cherche à obtenir de manière sélective une phase particulière de carbure de bore. Les carbures de bore peuvent être déposés à partir de différents mélanges gazeux :

- $BCl_3-CH_4-H_2$  [HANNACHE 1984] [VANDENBULCKE 1985]
- $BBr_3-CH_4-H_2$  [PLOOG 1974]
- $BCl_3-CCl_4-H_2$  [KEVILL 1986]

La CVD des carbures de bore a fait l'objet de nombreuses études, elle est généralement réalisée à haute température (supérieure à 1100 °C) et sous pression atmosphérique. Dans les cas des carbures de bore utilisés comme matrice de composites, les précurseurs utilisés sont  $BCl_3-CH_4-H_2$ , l'hydrogène jouant le rôle de gaz vecteur et engendrant une atmosphère réductrice favorable à la décomposition des espèces halogénées. Le choix des précurseurs a été établi en fonction des coûts et disponibilités des espèces gazeuses.

Les études thermodynamiques ont été appliquées à deux équilibres :

- L'équilibre hétérogène (méthode utilisée par Ducarroir *et al.* [DUCARROIR 1976] ou encore Vandembulcke *et al.* [VANDENBULCKE 1981 1985]), où les phases solide et gazeuse sont prises en compte.
- L'équilibre homogène qui décrit l'évolution de la phase gazeuse sans prendre en compte le solide formé.

Ducarroir *et al.* ont été les premiers à réaliser une étude thermodynamique et expérimentale sur la formation de carbure de bore par CVD à partir du mélange  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  [DUCARROIR 1976]. Par la méthode de minimisation de l'énergie, il a ainsi déterminé que le domaine de dépôt de  $\text{B}_4\text{C}$  seul est très étroit (Figure 27). Malheureusement, l'étude thermodynamique n'a pu être vérifiée expérimentalement que pour de faibles pourcentages de dihydrogène par manque de données expérimentales à l'époque de l'étude. De plus, il n'avait pas pris en compte la non-stœchiométrie de  $\text{B}_x\text{C}$  ( $x \geq 4$ ).

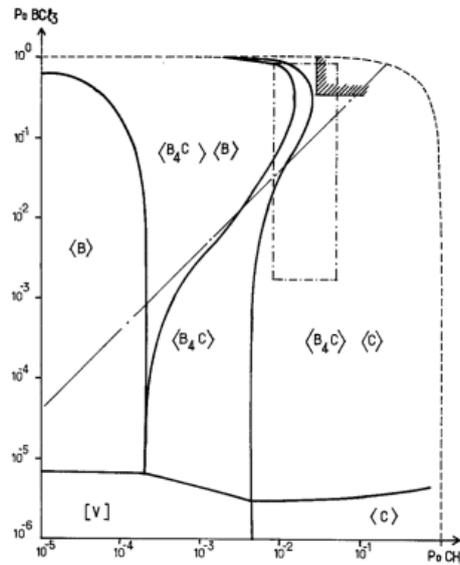


Figure 27 : Domaines de dépôt des phases solides à  $T = 1127^\circ\text{C}$  et  $p = 100 \text{ kPa}$  en fonction des pressions partielles de  $\text{BCl}_3$  et  $\text{CH}_4$  (-.- et  : zones de résultats expérimentaux [DUCARROIR 1976])

Suite à ces premiers travaux, Vandembulcke *et al.* [VANDENBULCKE 1985] ont réalisé de nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales sur la CVD du carbure de bore à partir du mélange  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  dans un réacteur à parois froides. Un modèle de transfert de masse à l'équilibre thermodynamique a été construit. Celui-ci considère la diffusion de

chacune des espèces gazeuses pour les conditions où l'équilibre thermodynamique est établi à l'interface gaz-solide. Il a mis en évidence deux types de réaction :

- Les réactions homogènes qui engendrent un intermédiaire majoritaire  $\text{HBCl}_2$ ,
- Les réactions hétérogènes en surface du substrat qui conduisent au dépôt de la céramique B-C et produisent majoritairement  $\text{HCl}$ .

Comparée à des études thermodynamiques classiques et à des résultats expérimentaux, cette étude met en exergue l'influence des cinétiques hétérogènes sur la composition des dépôts ainsi que les différences de vitesse de diffusion entre les espèces. Ce modèle permet également de confirmer l'effet limitant du méthane  $\text{CH}_4$  sur la décomposition des réactifs borés et carbonés (sa cinétique de décomposition en phase homogène ou après adsorption étant faible). Au-dessous de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , la vitesse de dépôt est contrôlée par la cinétique de surface, (Figure 28). Lorsque la température augmente, les résultats expérimentaux se rapprochent de ceux prévus par le modèle. Ce modèle est validé expérimentalement pour des températures inférieures à  $1427\text{ }^\circ\text{C}$  et tant que le carbure de bore est la seule phase déposée (12-21%<sub>m</sub> de carbone). Dans la gamme de composition 18-25%<sub>m</sub> de carbone, un palier de composition est observé en fonction de la pression en  $\text{CH}_4$ .

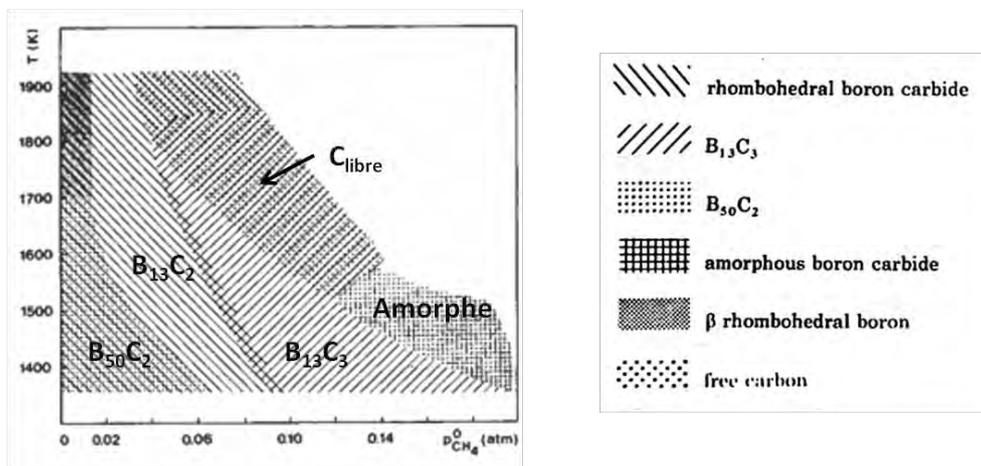


Figure 28 : Domaine de dépôt des différentes structures en fonction de  $P_{\text{CH}_4}^0$  et  $T$  avec  $P_{\text{BCl}_3}^0 = 20\text{ kPa}$  et  $F = 0,04\text{ g.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  [VANDENBULCKE 1981]

L'étude des deux équilibres chimiques (hétérogène et homogène) a été complétée par Berjonneau [BERJONNEAU 2006] qui a en plus pris en compte la non-stœchiométrie du carbure de bore et par Reinisch qui a réalisé une étude théorique sur la CVD des dépôts de B-C à partir de  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  [REINISCH 2010]. Des analyses par spectroscopie infrarouge ont

confirmé la présence de  $\text{HBCl}_2$  comme intermédiaire réactionnel [BERJONNEAU 2006] [KARAMAN 2009]. D'après les études thermodynamiques, d'autres espèces intermédiaires devraient être présentes. En effet,  $\text{CH}_4$  se décompose à des températures élevées ( $T \geq 1473 \text{ °C}$ ) pour former majoritairement  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ .  $\text{BCl}_3$  se décompose à des températures inférieures (environ  $973 \text{ °C}$ ) pour former  $\text{BCl}_2$  et  $\text{BCl}$ , bien qu'en quantités négligeables par rapport à  $\text{HBCl}_2$  et  $\text{HCl}$ . Enfin le couplage des systèmes borés et carbonés conduit à la formation de  $\text{BCl}_2\text{CH}_3$  en quantité non négligeable mais cet intermédiaire n'a pas été observé expérimentalement [REINISCH 2010] [ZENG 2008].

Lors des études expérimentales, le mélange précurseur est défini à l'aide de deux rapports de débits initiaux. Ce sont :

$$\delta = \frac{Q_{\text{BCl}_3}}{Q_{\text{CH}_4}} \text{ et } \gamma = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{BCl}_3}}$$

Avec  $Q_i$  les débits initiaux en gaz précurseurs.

Une étude expérimentale de la cinétique hétérogène a été réalisée par Hannache [HANNACHE 1984] pour le système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  dans un réacteur isotherme et dans le domaine de températures [900 - 1050] °C afin de définir les conditions expérimentales les plus favorables à la CVI. Les deux paramètres influençant le plus la cinétique de dépôt sont la pression et la température. En effet, quelle que soit la température, la vitesse de dépôt augmente avec la pression totale. L'influence de la température sur la vitesse de dépôt peut être décrite selon deux domaines principaux :

- Pour des températures inférieures à  $950 \text{ °C}$ , la vitesse de dépôt croît exponentiellement en fonction de  $T$ , une énergie d'activation de  $376,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  y est associée.
- Lorsque la température devient supérieure à  $950 \text{ °C}$ , la vitesse de dépôt augmente avec la température mais à une vitesse plus lente que dans le domaine de plus basse température. Le domaine de température  $950 \text{ °C-1050 °C}$  correspond à une transition entre un régime cinétique où la vitesse est limitée par les réactions de surface et un régime de limitation par la diffusion des espèces gazeuses.

La cinétique de dépôt a également été suivie in situ à l'aide d'une microbalance par Berjonneau dans des conditions assez similaires à celles explorées par Hannache [BERJONNEAU 2006]. Dans ce cas, la vitesse de croissance du dépôt a été étudiée en

fonction du débit total et de la température. Dans le domaine étudié de composition de la phase gazeuse  $\{2 \leq \delta \leq 4; 2 \leq \gamma \leq 5\}$ , l'augmentation du débit total se traduit par une augmentation régulière de la vitesse de dépôt pour une pression de 2 kPa sauf pour la condition  $\{\delta = 2; \gamma = 2\}$  (Figure 29). L'influence de la température sur la vitesse de dépôt a été étudiée pour deux pressions totales : 2 et 12 kPa. A 2 kPa, seules deux conditions ont été testées  $\{\delta = 2; \gamma = 2\}$  et  $\{\delta = 5; \gamma = 4\}$ . Les résultats obtenus pour  $\{\delta = 5; \gamma = 4\}$  se sont révélés trop disparates pour être analysés (Figure 29-a), et cela en raison de problèmes de reproductibilité de la mesure de vitesse de dépôt. En revanche, pour  $\{\delta = 2; \gamma = 2\}$ , la vitesse de dépôt mesurée obéit à une loi de type Arrhenius ou l'énergie d'activation vaut  $E_a = 190 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Pour  $p = 12 \text{ kPa}$ , la faible dépendance de la vitesse de dépôt au débit total est le signe d'un régime de dépôt contrôlé par les réactions chimiques. L'influence de la température est forte et une évolution linéaire de  $\ln R$  (vitesse de dépôt) en fonction de  $1/T$  est observée sur l'intervalle  $[800; 1000] \text{ }^\circ\text{C}$  quelle que soit la composition de la phase gazeuse. Une augmentation de la température se traduit également par un enrichissement du dépôt en carbone.

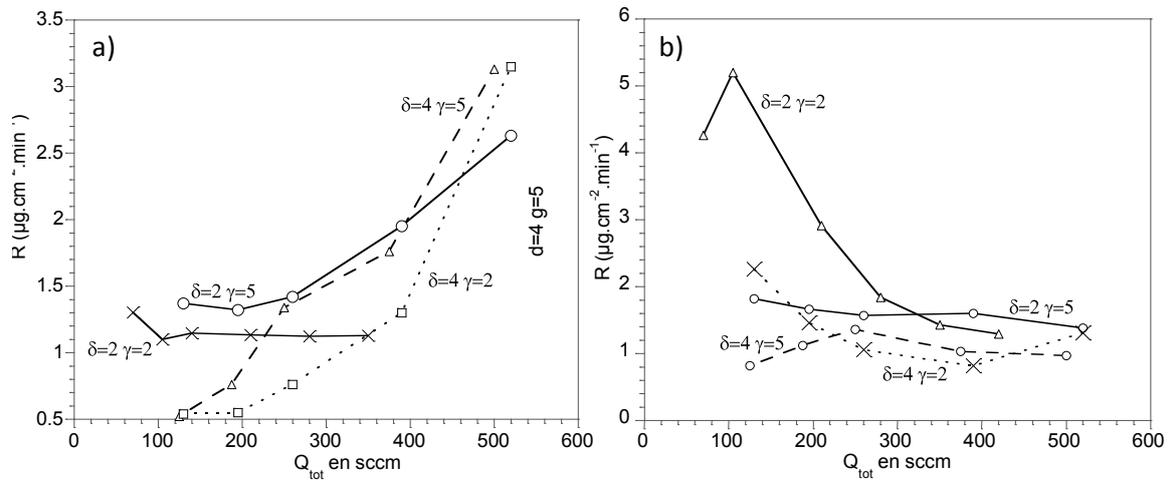


Figure 29 : Vitesse de dépôt pour  $\{\delta = 2; \gamma = 2\}$ ;  $\{\delta = 2; \gamma = 5\}$ ;  $\{\delta = 4; \gamma = 2\}$ ;  $\{\delta = 4; \gamma = 5\}$  en fonction du débit total à  $900^\circ\text{C}$  et (a)  $p = 2 \text{ kPa}$  et (b)  $p = 12 \text{ kPa}$  [BERJONNEAU 2006]

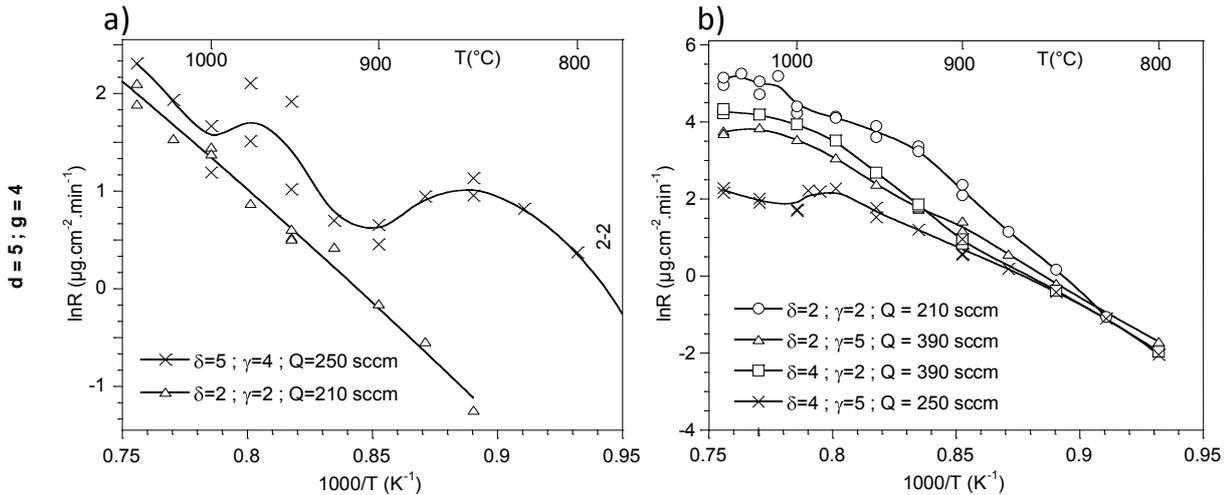
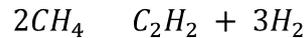


Figure 30 : Courbes d'Arrhenius à (a)  $p = 2$  kPa et (b)  $p = 12$  kPa [BERJONNEAU 2006]

En résumé, deux réactions contribuent significativement à la consommation des gaz précurseurs et à la production des intermédiaires réactionnels. Ce sont :



La première réaction est confirmée par les analyses FTIR in situ alors que  $C_2H_2$  n'a pas été détecté lors de ces analyses. Ceci est dû à la décomposition du méthane qui est cinétiquement très lente.

L'étape la plus importante lors du dépôt de B-C est la réaction hétérogène entre  $HBCl_2$  et le précurseur de carbone (sans doute radicalaire). Quand la température est comprise entre 800 et 1050 °C, le dépôt obtenu est amorphe, aucune phase cristallisée de carbure de bore n'a été détectée, aussi bien par spectroscopie Raman que par DRX [BERJONNEAU 2007].

### 1.2.2. CVD/CVI des phases Si-B-C

La CVD du système ternaire Si-B-C a principalement été étudiée par Goujard et Vandenbulcke [GOUJARD 1994a 1994b 1994c 1995] et Berjonneau [BERJONNEAU 2007]. Des études thermodynamiques et expérimentales (analyse de la cinétique et de la composition du dépôt) ont été effectuées dans des réacteurs à parois chaudes et à partir des précurseurs  $CH_3SiCl_3$  (MTS) -  $BCl_3$  -  $H_2$ , les proportions des différents précurseurs dans le mélange initial étant déterminées à partir des paramètres suivants :

$$\alpha = \frac{[H_2]_0}{[MTS]_0} \text{ et } \beta = \frac{[MTS]_0}{[BCl_3]_0}$$

L'influence des paramètres de composition initiale de la phase gazeuse sur la composition du solide à l'équilibre a été étudiée, elle est représentée Figure 31. D'après ces données, quand  $\alpha \leq 12$ , les dépôts obtenus présentent un excès de carbone sous forme de carbone libre, ce qui est supposé néfaste à la durée de vie des matériaux en conditions oxydantes, d'après les auteurs.

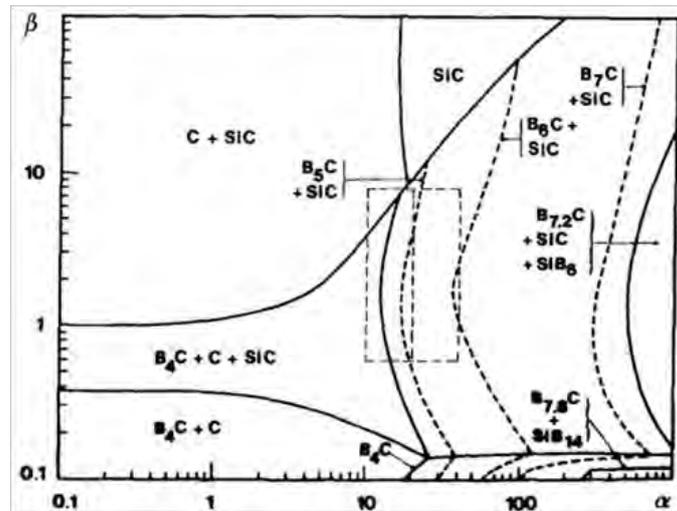


Figure 31 : Diagramme de dépôt en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$  à  $T = 1400$  K et  $p = 0,395$  atm [GOUJARD]

Des expériences ont été réalisées pour différentes valeurs de  $\alpha$  (10, 20, 40), de  $\beta$  ( $0,6 < \beta < 8$ ) et pour une gamme de températures allant de 927 à 1127 °C, la pression étant fixée à 40 kPa et le débit total à 0,32 g/min. Quelle que soit la température, le dépôt est toujours amorphe. Lorsque  $\beta$  augmente, la concentration en bore diminue alors que celles en carbone et silicium augmentent et tendent vers des valeurs stœchiométriques (Figure 32), en accord avec le diagramme de la Figure 31. L'influence du débit total a également été évaluée ainsi que l'uniformité des dépôts le long de la zone chaude, la meilleure homogénéité étant obtenue pour  $\{\alpha = 20, \beta = 1, T = 927^\circ\text{C}, p = 40 \text{ kPa}\}$ . La comparaison avec les prévisions thermodynamiques révèle que le taux de bore déposé expérimentalement est supérieur à celui prévu thermodynamiquement car la formation de cet élément est favorisée cinétiquement [GOUJARD 1994c].

Les conditions utilisées par Goujard permettent d'obtenir des dépôts de compositions variées. En revanche, ce ne sont pas les paramètres idéaux pour une bonne infiltration, la pression étant notamment trop élevée. Par conséquent, Berjonneau [BERJONNEAU 2006] a

réalisé une étude cinétique des dépôts Si-B-C dans des conditions compatibles avec la CVI, c'est-à-dire entre 750 et 1050 °C, entre 2 et 12 kPa et  $12 < \alpha < 20$  et  $0,3 < \beta < 1$ . Quelle que soit la pression (2, 5 ou 12 kPa), l'augmentation du débit total favorise un régime cinétique contrôlé par les réactions chimiques. L'influence de  $\alpha$  et  $\beta$  est globalement similaire dans les conditions de CVI étudiées par Berjonneau et dans celles de Goujard. Lorsque  $\alpha$  augmente, la vitesse de dépôt diminue en raison de la dilution des gaz réactifs par l'hydrogène. Lorsque  $\beta$  augmente, la vitesse de dépôt augmente, traduisant l'effet inhibiteur de  $\text{BCl}_3$  (dû à sa décomposition en  $\text{HCl}$  qui inhibe lui-même la cinétique hétérogène) et activateur du MTS.

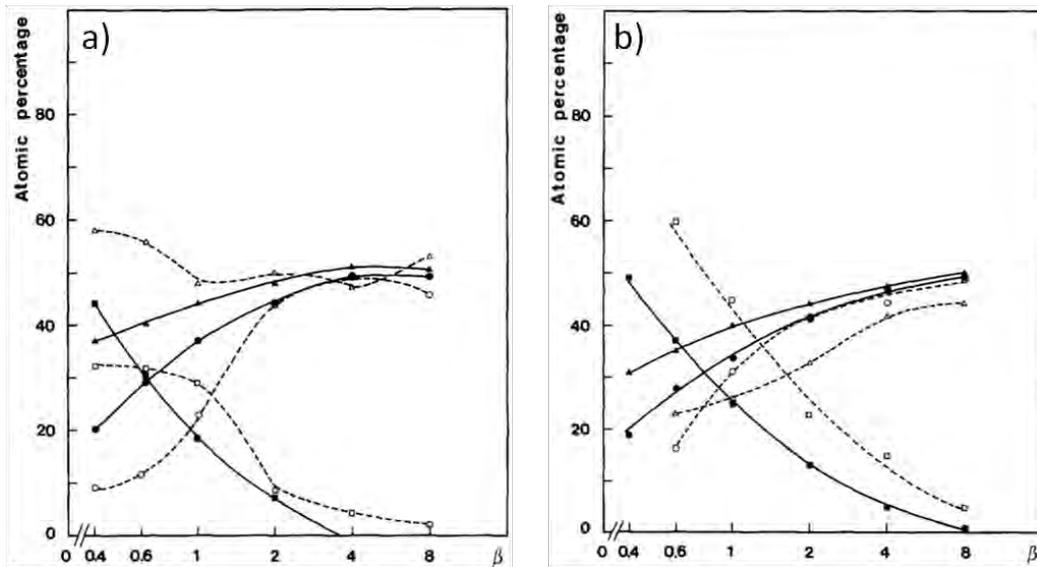


Figure 32 : Comparaison entre les calculs thermodynamiques (traits pleins) et les résultats expérimentaux (pointillés) des pourcentages atomiques en fonction de  $\beta$  avec (a)  $\alpha = 10$ ,  $T = 1127^\circ\text{C}$  et (b)  $\alpha = 20$ ,  $T = 1127^\circ\text{C}$ . (—) thermodynamique, (---) expérimental. (■□) bore, (○●) silicium (Δ▲) carbone [BERJONNEAU 2006]

Plusieurs mécanismes de dépôt sont observés selon la gamme de température et de pression au sein du réacteur. Lorsque la pression est de 2 kPa, le régime de dépôt semble être contrôlé par les réactions chimiques dans l'ensemble du domaine de température (Figure 33-a). Quand la pression augmente (respectivement à 5 et 12 kPa), une transition entre le régime chimique et un domaine plus faiblement activé thermiquement (régime de transfert de masse) apparaît pour des températures supérieures à 1000 °C (Figure 33-b). La comparaison entre deux conditions de dépôt  $\{\alpha = 12, \beta = 1\}$  et  $\{\alpha = 20, \beta = 0,3\}$  souligne l'influence favorable du MTS et celle inhibitrice de  $\text{BCl}_3$  sur la cinétique de dépôt.

Lorsque la température et les quantités de MTS et de  $\text{H}_2$  augmentent, le dépôt s'enrichit en silicium. En revanche, un maximum de concentration en bore et un minimum du taux de

carbone dans le matériau est atteint pour une température de dépôt de 900 °C, ce qui correspond précisément à la transition cinétique entre les deux régimes de dépôt.

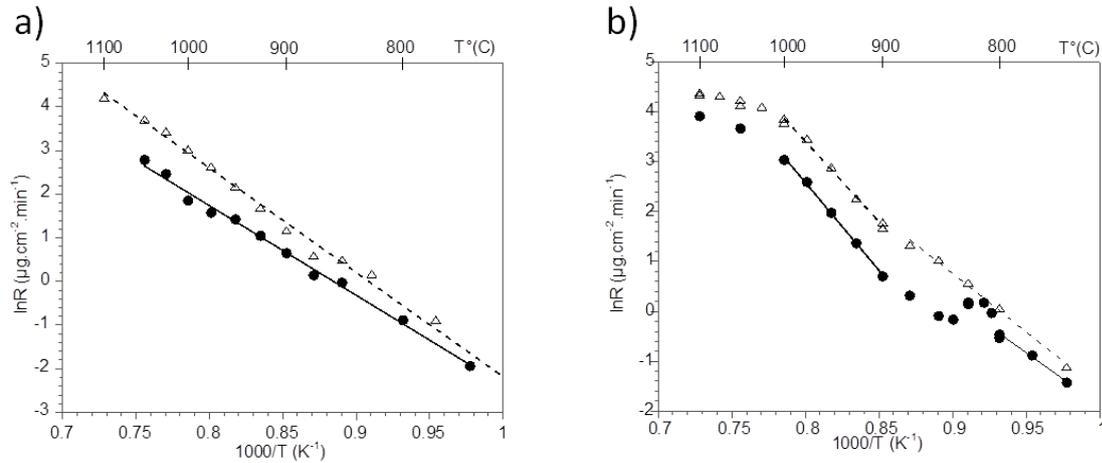


Figure 33 : Courbes d'Arrhenius : • :  $\alpha = 20$ ,  $\beta = 0,3$ ,  $Q = 243$  sccm ;  $\Delta$  :  $\alpha = 12$ ,  $\beta = 1$ ,  $Q = 245$  sccm avec (a) à  $P = 2$  kPa et (b)  $P = 5$  kPa [BERJONNEAU 2006]

La comparaison entre les énergies d'activation mesurées dans le cas des dépôts Si-B-C avec celles mesurées par Loumagne sur le carbure de silicium [LOUMAGNE 1993] permet de dégager deux tendances. Pour des températures comprises entre 900 et 1000 °C, les énergies d'activation sont similaires, les mécanismes de dépôt de Si-B-C pourraient être comparables à ceux obtenus dans le cas d'un dépôt SiC + Si et donne véritablement naissance à un ternaire Si-B-C. A basse température ( $T \leq 900$  °C), l'énergie d'activation associée au dépôt est très faible. Une transition cinétique entre deux régimes, corrélée à une augmentation de l'énergie d'activation en fonction de la température, pourrait être associée à un processus de dépôt selon deux voies parallèles, la plus rapide prévalant sur la plus lente. Ce phénomène coïncide avec un enrichissement en silicium, une augmentation du taux de carbone et une diminution de celui du bore dans les dépôts.

Les travaux de ce mémoire ont pour objectifs de déterminer la structure des matériaux bruts d'élaboration et à haute température. A l'heure actuelle, cette structure n'est pas connue. Mais, pour des applications de type matrice autocicatrisante, connaître la structure du matériau permettrait de mieux comprendre son comportement dans les conditions d'utilisation ciblées (dans un moteur d'avion par exemple). Les matrices autocicatrisantes étant élaborées par CVI, afin que l'étude soit réalisée sur des matériaux obtenus dans les mêmes conditions, les conditions expérimentales choisies pour ces travaux sont les conditions définies par Berjonneau [BERJONNEAU 2006].

### 1.3. Conditions expérimentales employées

#### 1.3.1. Réacteur CVD et substrats utilisés

Comme dans les travaux précédents, le réacteur utilisé au cours de cette thèse, est à parois chaudes et fonctionne sous pression réduite, ce qui assure une zone isotherme large autour du substrat (Figure 34). Cette configuration favorise les réactions en phase homogène.

Ce réacteur est de plus grandes dimensions que celui utilisé par Berjonneau puisqu'il est constitué d'un tube de silice vitreuse de 470 mm de longueur et de 100 mm de diamètre interne, disposé verticalement au centre d'un suscepteur en graphite chauffé par induction radiofréquence. L'alimentation en gaz précurseurs se fait en amont du tube via des débitmètres massiques. En aval la pression est réglée (à l'aide d'un capteur de pression Baratron, d'une vanne motorisée et d'une pompe primaire) et les gaz corrosifs n'ayant pas réagi ainsi que les sous-produits issus de la réaction sont condensés à l'aide de pièges cryogéniques refroidis par de l'azote liquide.

Des profils thermiques ont été réalisés le long de l'axe du réacteur afin de localiser la zone chaude isotherme où doit être disposé l'échantillon, la température étant supposée constante suivant un profil radial. Cette zone mesure cinquante millimètres de longueur ( $\Delta T \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Les contraintes imposées par les caractérisations (grande quantité de matière nécessaire pour les analyses volumiques (RMN du solide, diffusion des neutrons) ou mécaniques (essais mécaniques sur fibres...) imposent l'utilisation de substrats de formes variées. En effet, les caractérisations de composition (par exemple la microsonde X) ou encore celles nécessitant des mises au point sous microscope optique (par exemple la spectroscopie Raman) sont plus faciles à réaliser à partir de matériaux plans. Pour ces caractérisations, l'utilisation de wafers de silicium (épaisseur de 500  $\mu\text{m}$ , orientation 100) et de carbure de silicium polycristallin élaboré par CVD (épaisseur de 1 mm) a été privilégiée. Pour réaliser des caractérisations structurales et des tests mécaniques en température, des substrats présentant une bonne compatibilité chimique avec les céramiques (Si)-B-C, résistant à des températures élevées ( $T \geq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et ayant une conductivité électrique élevée sont requis. Des substrats en carbone, et plus spécifiquement des fils de fibres ex-cellulose TC1 (pour les essais permettant de suivre l'évolution structurale en fonction de la température et du temps) et des fibres ex-brai isotropes XN05 traitées sous argon à 2000  $^\circ\text{C}$  (afin de renforcer leur stabilité structurale à haute température) pour les essais mécaniques ont été

choisies. Les fibres XN05 présentent en plus l'avantage d'avoir une rigidité très faible ( $E = 60$  GPa). Ainsi, lors de l'étude mécanique, les propriétés mesurées refléteront majoritairement celles du dépôt (Si)-B-C. Enfin, pour obtenir de grandes quantités de matière ( $m \geq 150$  mg), des substrats à porosités ouvertes et surface spécifique élevées ont été utilisés. La principale contrainte dans ce cas était d'éliminer la totalité du substrat après infiltration. Pour cela, des mousses de carbone vitreux ont été choisies. En effet, elles s'oxydent de façon significative dès  $430$  °C, température à laquelle la vitesse d'oxydation des matériaux (Si)-B-C est très faible. Des essais ont été menés sur des mousses ayant des tailles de pore de 60 et 100 ppi (ppi = pores per inch). La prise de masse lors du dépôt étant supérieure dans le cas de la mousse 100 ppi (qui possède une surface spécifique plus grande que la mousse de 60 ppi), ces substrats ont donc été choisis pour la réalisation des dépôts.

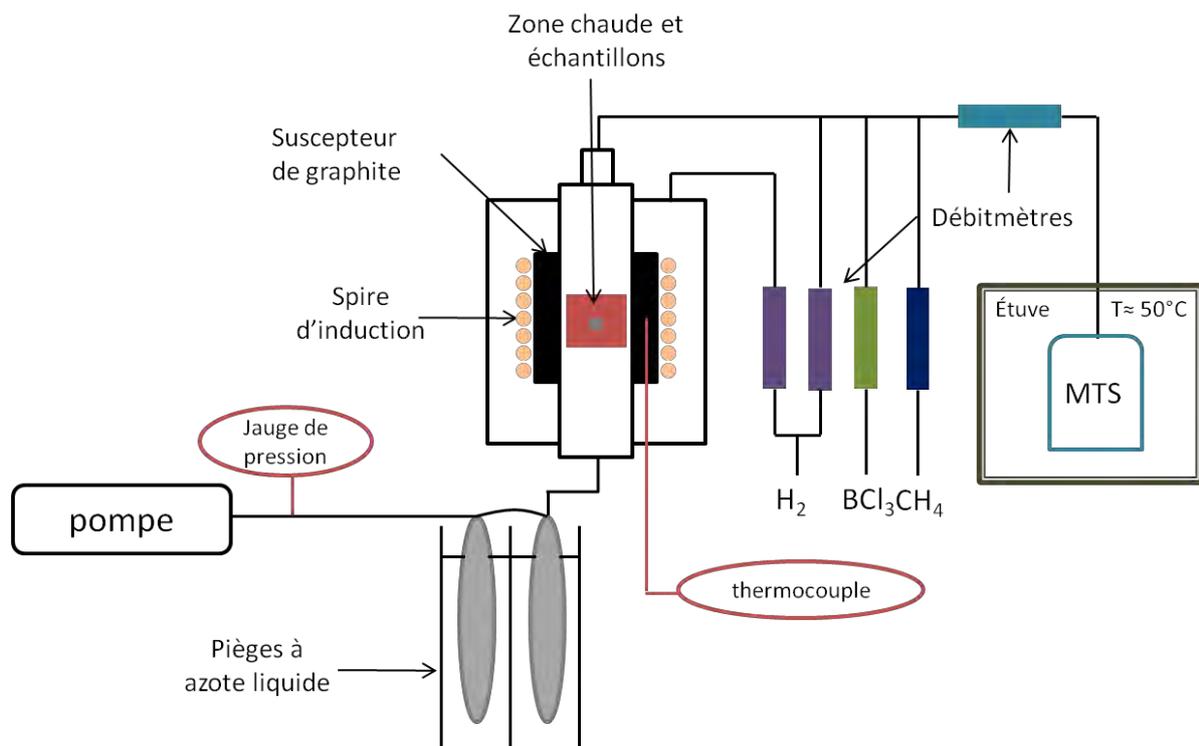


Figure 34 : Descriptif du four CVD

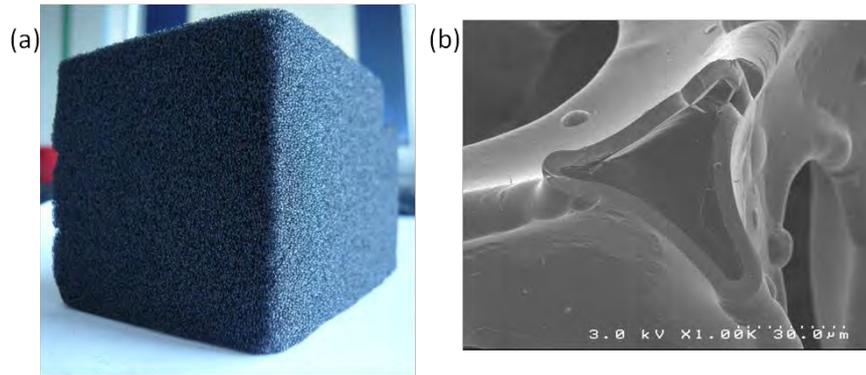


Figure 35 : (a) Mousse 100ppi et (b) dépôt de Si-B-C sur une mousse de carbone 100 ppi

Pour faire disparaître le substrat en mousse de carbone, un protocole d'oxydation ménagée comportant plusieurs étapes a été mis au point :

- Pesée des mousses avant leur introduction dans le four CVD
- Dépôt CVD sur les mousses (et sur des wafers de silicium qui servent de témoin du bon déroulement de l'expérience)
- Pesée des mousses après expérience CVD
- Broyage des mousses dans une jarre en acier
- Nettoyage de la poudre à l'acide chlorhydrique afin d'éliminer les particules de fer de contamination introduites au cours du broyage, vérification par DRX de l'absence de fer
- Oxydation sous air sec de la poudre à 430 °C, la durée dépendant du matériau et du ratio quantité de dépôt / quantité de mousses brutes. En effet, moins le dépôt est épais, plus la fraction volumique de substrat est élevée. Suivi par pesée en cours d'expérience
- A la fin de l'oxydation, contrôle par DRX et spectroscopie Raman de la présence ou non de carbone résiduel provenant des substrats
- Nettoyage de la poudre à l'eau chaude pour faire disparaître les traces de  $B_2O_3/SiO_2$  qui auraient pu se former au cours de l'oxydation.

Ce traitement est assez contraignant mais il permet d'obtenir les caractéristiques intrinsèques du matériau déposé sans pollution due au substrat. En effet, lors d'analyses telles que la diffusion des neutrons, aucune pollution n'est tolérée (la superposition des longueurs de liaisons du matériau étudié avec celles du substrat de carbone serait en effet très difficile à décorrérer).

### 1.3.2. Conditions expérimentales

#### 1.3.2.1. Elaboration des matériaux B-C

Le domaine expérimental étudié a été déterminé grâce aux résultats de thèse de Berjonneau [BERJONNEAU 2006]. Les gaz précurseurs sont  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  et les deux mêmes paramètres reliant les débits des différents précurseurs gazeux ont été utilisés :

$$\delta = \frac{Q_{\text{BCl}_3}}{Q_{\text{CH}_4}} \text{ et } \gamma = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{BCl}_3}}$$

L'intervalle étudié (Figure 36) est délimité par  $2 \leq \delta \leq 4$  et  $2 \leq \gamma \leq 5$ . Sur ce domaine, Berjonneau a montré que le ratio  $(\text{B/C})_{\text{at}}$  varie entre 2 et 3,6 et que la vitesse de dépôt augmente avec la pression totale. Compte tenu de ces observations, la pression totale est maintenue à 10 kPa pour tous les essais, tandis que le domaine de température étudié est compris entre 900 et 1000 °C.

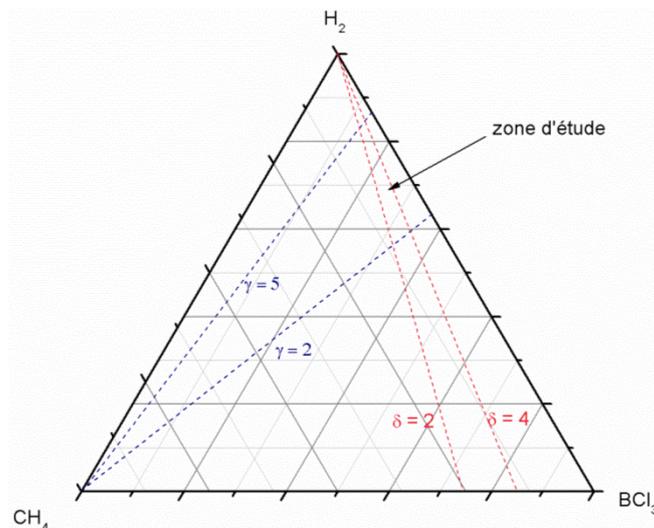


Figure 36 : Domaine de composition initiale des gaz dans le diagramme ternaire  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-BCl}_3$

### 1.3.2.2. *Elaboration des matériaux Si-B-C*

Comme déjà mentionné, les travaux de Berjonneau sur les dépôts Si-B-C ont été choisis comme référence aux travaux de cette thèse. Les gaz précurseurs sont  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  (MTS)- $\text{BCl}_3$ - $\text{H}_2$  et les deux paramètres reliant les débits des différents précurseurs gazeux sont :

$$\alpha = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{MTS}}} \text{ et } \beta = \frac{Q_{\text{MTS}}}{Q_{\text{BCl}_3}}$$

L'intervalle étudié (Figure 37) est délimité par  $12 \leq \alpha \leq 20$  et  $0,3 \leq \beta \leq 1$ . La pression est maintenue à 5 kPa pour tous les dépôts, tandis que le domaine de température étudié est compris entre 900 et 1000 °C. Des expériences avec des valeurs de  $\beta \geq 1$  ont également été réalisées afin d'obtenir des dépôts riches en silicium.

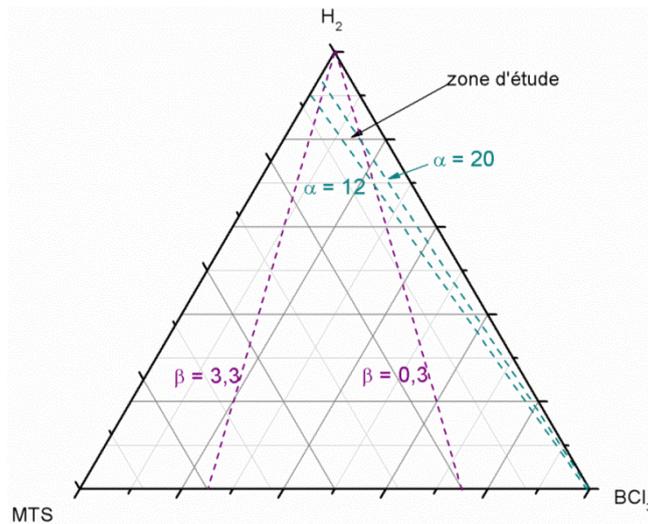


Figure 37 : Diagramme ternaire MTS- $\text{BCl}_3$ - $\text{H}_2$  représentant les conditions de dépôt

## 2. Analyses physico-chimiques et structurales en volume

La CVD est une technique bien adaptée à l'obtention de couches minces. Cependant, les épaisseurs requises par les applications sont assez élevées et varient entre 1 à 10 micromètres. La connaissance des propriétés en volume du matériau est alors indispensable. C'est pourquoi, en plus des techniques d'analyse de surface habituellement employées lors de caractérisations de couches minces, des techniques d'analyses en volume ont été utilisées au cours de ces travaux. Citons par exemple, la DRX ou encore la RMN du solide.

## 2.1. Diffraction des rayons X

### 2.1.1. Principe

La diffraction des rayons X est la méthode de choix pour caractériser l'organisation structurale au sein de matériaux cristallins. En effet, elle permet non seulement de distinguer les différentes phases cristallographiques, mais également d'acquérir des informations sur le taux de cristallinité, la taille des grains ou encore la proportion des différentes phases.

L'information est obtenue en envoyant des rayons X sur l'échantillon, ce qui crée un déplacement du nuage électronique par rapport aux noyaux des atomes. Le faisceau est alors diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires et cela à chaque fois que la loi de Bragg est réalisée. La nature des matériaux cristallisés peut ainsi être déterminée.

Pour les matériaux amorphes, seul l'ordre à courte distance peut être déterminé en particulier grâce à des expériences de diffusion des rayons X (réalisée avec une source très intense de type synchrotron) ou des neutrons. La structure d'un matériau peut alors être décrite grâce à son facteur de structure  $S(q)$  et sa fonction de distribution de paires  $g(r)$ , qui est relative à la probabilité de trouver un atome à une distance  $r$  par rapport à un atome de référence. La diffusion des rayons X est peu sensible aux éléments légers et le contraste existant entre les atomes adjacents dans la classification périodique est très faible. Cette technique ne sera donc pas la plus adaptée à l'étude de l'arrangement local au sein des matériaux amorphes.

### 2.1.2. Conditions expérimentales

Différentes conditions expérimentales ont été employées pour caractériser les échantillons. Des expériences de diffraction de poudres ont été réalisées au laboratoire tout comme des caractérisations en incidence fixe ou rasante (pour des substrats filamenteux, non plans ou encore des couches minces, afin de minimiser la contribution du substrat). Pour les deux configurations, les expériences ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=0,1542$  nm). Pour la diffraction des poudres, les acquisitions ont été réalisées en mode  $\theta/\theta$  en géométrie Bragg-Brentano. Les acquisitions en incidence fixe ont été obtenues avec un angle de  $5^\circ$  en configuration faisceau parallèle, ce qui permet de s'affranchir partiellement de la rugosité de surface (Figure 38).

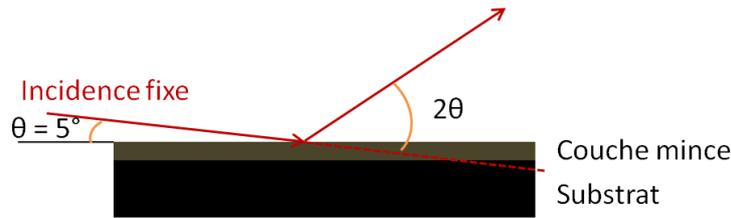


Figure 38 : DRX en incidence fixe

## 2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

### 2.2.1. Intérêt et principe

La structure locale des matériaux amorphes et cristallisés peut être déterminée par RMN (résonance magnétique nucléaire) du solide. De manière complémentaire à la diffraction de rayons X et la spectroscopie Raman, cette technique permet :

- D'identifier et de quantifier les phases cristallines et amorphes
- De déterminer la structure des phases cristallines
- D'obtenir l'ordre structural local des phases amorphes [HATFIELD 1989].

La RMN du solide a comme avantage de n'être sensible qu'à l'environnement atomique d'un noyau.

La structure des matériaux s'étudie par la détermination des déplacements chimiques  $\delta$  des noyaux, car chacun d'eux correspond à un type d'environnement chimique. Le déplacement chimique dépend de divers paramètres structuraux, tels la nature des substituants, le nombre de coordination ou encore la symétrie des molécules. En revanche, la RMN n'est sensible qu'aux changements structuraux caractérisés par les angles et les longueurs de liaison chimique de la première et la deuxième sphères de coordination. Les modifications structurales se produisant à des distances supérieures à environ 5 Å sont invisibles sur le spectre [DEV 2000].

L'intensité des bandes RMN dépend de l'abondance naturelle des noyaux étudiés et de leur concentration dans le matériau. En effet, selon la quantité de chaque noyau dans l'échantillon à analyser, les mesures sont longues (abondance faible), ou rapides (abondance élevée). Pour les matériaux (Si)-B-C, les expériences de RMN  $^{11}\text{B}$  ont été les plus faciles à réaliser car l'isotope  $^{11}\text{B}$  du bore est très présent naturellement contrairement au  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$

(Tableau 7). Un autre paramètre caractéristique du noyau est sa fréquence de résonance. Plus, sa fréquence de résonance est élevée, plus la sensibilité de détection de l'élément considéré est grande (Tableau 7).

Noyau	Spin	Abondance naturelle (%)	Fréquence de résonance $\nu_0$
$^{29}\text{Si}$	1 2	4,7	79,5 MHz (9,4 T)
$^{13}\text{C}$	1 2	1,1	100,6 MHz (9,4 T)
$^{11}\text{B}$	3 2	80,4	128,3 MHz (9,4 T)

Tableau 7 : Abondance naturelle des noyaux  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$  et  $^{13}\text{C}$

### 2.2.2. Conditions expérimentales

Trois noyaux ont été étudiés  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$ . Toutefois, l'abondance naturelle extrêmement faible de  $^{13}\text{C}$  et le nombre élevé d'environnements du carbone au sein des matériaux n'ont pas permis de réaliser des mesures présentant un rapport signal/bruit convenable. Les mesures de RMN du solide ont été réalisées au Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de Paris au Collège de France.

Les matériaux étudiés sont sous forme solide. Or, dans le cas d'un milieu solide, l'indexation des environnements chimiques est très difficile car le spectre obtenu est très large. La technique de rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) permet alors de s'affranchir de l'anisotropie. Elle consiste à placer l'échantillon en rotation autour d'un axe incliné de  $\theta = 54,74^\circ$  par rapport au champ magnétique. Ainsi, un spectre correspondant à la moyenne isotrope des interactions est obtenu.

Les matériaux (Si)-B-C étudiés sont sous forme de poudre car une quantité non négligeable de matériau est nécessaire (entre 80 et 200 mg selon l'élément analysé).

Les spectres RMN  $^{11}\text{B}$ -MAS ont été enregistrés à 11,75 T sur un spectromètre Bruker Avance 500 fonctionnant à une fréquence de Larmor  $\nu_L$  de 128,28 MHz avec une sonde Bruker de 4 mm et une fréquence de rotation du rotor à l'angle magique de 14 kHz. L'acquisition des spectres a été réalisée en utilisant une séquence de pulsation spin-echo  $\theta-\tau-2\theta$  avec  $\theta = 90^\circ$  pour surmonter les problèmes de signal de sonde. Le temps de délai  $\tau$  a été synchronisé avec la fréquence de rotation. Les déplacements chimiques ont été mesurés à partir de la référence  $\text{BF}_3(\text{OEt})_2$  ( $\delta = 0$  ppm).

Les expériences de RMN  $^{29}\text{Si}$ -MAS à pulsation simple ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 300 (7,0 T) travaillant à une fréquence de Larmor  $\nu_L$  de 59,66 MHz avec une sonde à MAS double résonance de 7 mm ; une fréquence de rotation de 5 kHz et un faible angle d'orientation ( $\pi/6$ ). Les déplacements chimiques ont été référencés au TMS.

## 2.3. Diffusion des neutrons

### 2.3.1. Principe

Lorsque les expériences de diffusion de rayons X ne permettent pas d'obtenir les informations structurales souhaitées, une autre technique de caractérisation peut être utilisée : la diffusion des neutrons. En effet, le neutron, particule neutre, n'interagit pas avec les champs électriques (notamment ceux des électrons). Sa pénétration dans la matière est donc facile. Les flux moyens envoyés vers l'échantillon peuvent alors être très inférieurs à ceux utilisés dans les expériences courantes de diffusions des rayons X. Les informations obtenues par diffusion des neutrons proviennent exclusivement des forces nucléaires entre les neutrons et les noyaux des atomes du matériau étudié. La longueur d'onde du flux neutronique peut être déterminée à partir des vitesses des neutrons (fonction de leur masse et de la température) ou bien imposée par monochromatisation du faisceau incident. Pour des neutrons dits « thermiques » (c'est-à-dire que leur vitesse a été préalablement diminuée par interactions inélastiques avec un milieu thermalisé à des températures désirées), le domaine de longueur d'onde s'étend de 0,5 à 20 Å, valeurs comparables aux distances interatomiques tandis que le domaine énergétique des neutrons est comparable aux énergies cinétiques des neutrons incidents. Ainsi, la diffusion des neutrons devient une méthode de choix pour l'étude de la structure de la matière à l'échelle atomique [TEIXERA 2007].

Les neutrons n'interagissant qu'avec les noyaux, la diffusion des neutrons est bien adaptée pour déterminer la structure des éléments légers. Mais, comme elle ne permet pas de différencier les longueurs de diffusion du carbone et du bore, elle n'a pas été considérée comme une méthode de choix pour caractériser la structure de ces céramiques. De plus, le bore est un fort absorbeur neutronique, ce qui rend l'analyse difficile et par ailleurs, il n'a pas été possible d'utiliser un isotope du bore non absorbant. Les atomes de bore et de carbone diffusent peu en diffraction des rayons X car leur facteur de diffusion est moins bon que celui de la diffusion des neutrons et l'intensité du spectre diminue avec l'angle de diffraction. Or, la diffusion des neutrons permet d'étudier les interactions avec le réseau direct (les noyaux et non pas le nuage électronique), ce qui rend la localisation des distances interatomiques plus

précise. C'est pourquoi cette technique a été privilégiée pour étudier les matériaux B-C déposés par CVD.

Les expériences de diffusion des neutrons sur des matériaux polyatomiques permettent d'obtenir les facteurs de structure partiels  $S_i(q)$ , avec  $q$  le transfert de moment. Ils décrivent chacun la distribution d'une espèce atomique autour d'une autre espèce. Le transfert de moment  $q$  peut s'écrire :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

Avec :

- $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau
- $2\theta$  : angle de diffraction du faisceau sortant

A partir de ces données, la fonction de distribution de paires réduite  $G(r)$ , relative à la probabilité de trouver un atome à une distance relative  $r$  par rapport à un atome de référence à l'origine, est calculée pour une seule espèce atomique. Elle est définie par :

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q S(Q) \sin(Qr) dQ$$

Où  $S(Q)$  est le facteur de structure global du matériau considéré.

La représentation de  $G(r)$  pour un liquide ou un verre est présentée Figure 39, chaque maxima représentant une distance interatomique [BARNES 2003]. Comparer les résultats expérimentaux de diffusion des neutrons avec ceux issus de la simulation (par exemple simulation ab-initio) permet de valider des modèles structuraux.

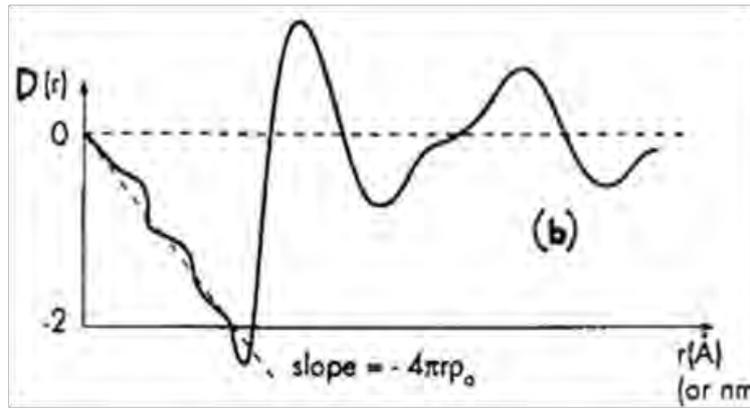


Figure 39 : Fonction de distribution de paire  $D(r)$  ( $= G(r)$ ) d'un liquide ou d'un verre [BARNES 2003]

### 2.3.2. Conditions expérimentales

Les expériences de diffusion des neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble, sur la ligne D4, spécialisée dans la caractérisation des matériaux amorphes. Les analyses ont été effectuées sur des poudres de matériaux (Si)-B-C pour ne pas subir l'influence du substrat. Mais, obtenir des fonctions de distribution de paires (PDF) des échantillons contenant du bore n'est pas trivial car l'isotope  $^{10}\text{B}$  est un fort absorbeur neutronique et induit une grande diffusion incohérente. Un container en vanadium de 5 mm de diamètre a donc dû être utilisé et le temps de mesure a été allongé par rapport à des mesures réalisées sur des échantillons plus classiques (6 heures par échantillon (Si)-B-C contre 2 heures pour des pyrocarbones par exemple). Des mesures de diffusion des neutrons de l'enceinte vide, du container vide et du container rempli de poudre de bore ont également été réalisées pour soustraire la contribution du bruit de fond à la PDF. [FISCHER 2002]

Il est à noter que les longueurs de diffusion neutroniques de B et  $^{13}\text{C}$  sont très proches et donc peu discernables (B : 5,30 ; C : 6,6460). Ceci signifie que dans les matériaux (Si)-B-C, si un atome de carbone est en substitution d'un atome de bore, aucune différence n'apparaît sur la PDF.

## 3. Analyses physico-chimique de surface

Lorsque les analyses structurales en volume ne sont pas assez pertinentes pour obtenir toutes les informations souhaitées, d'autres analyses, plus locales peuvent être entreprises. Parmi toutes les techniques envisageables, trois techniques concernant essentiellement la surface ont été choisies : la microspectroscopie Raman, la spectrométrie des photoélectrons X

(XPS) et la spectroscopie d'absorption X (X-ray Absorption Near Edge Structure ou XANES).

### 3.1. La microspectroscopie Raman

Lorsque la lumière est diffusée par une molécule, la plupart des photons sont diffusés de façon élastique, c'est-à-dire qu'ils conservent la même énergie et par conséquent la même longueur d'onde que les photons incidents, cette diffusion est appelée diffusion Rayleigh. Cependant, une faible part de la diffusion est non élastique et constitue l'effet Raman. Il se produit lorsque le photon incident induit un changement de niveau d'énergie vibrationnelle, rotationnelle ou électronique de la molécule. La différence d'énergie entre les photons incidents et diffusés correspond à l'échange d'énergie entre le rayon incident et le milieu. Lorsque l'énergie du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (cas le plus probable), on parle d'effet Stokes. Dans le cas inverse (énergie plus élevée), le phénomène considéré est l'effet anti-Stokes. L'intensité de la lumière diffusée en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman.

Les raies Raman Stokes étant plus intenses que les raies anti-Stokes, c'est dans ce domaine spectral que le spectre Raman est enregistré. La Figure 40 représente les informations contenues dans une raie du spectre Raman, chaque raie correspondant à un mode de vibration de la molécule. Par ailleurs, la largeur de chaque raie est caractéristique du désordre local de la structure tandis que leur intensité est proportionnelle à la concentration de l'espèce sondée dans le matériau. En général, plus la liaison est covalente, plus l'intensité Raman est forte.

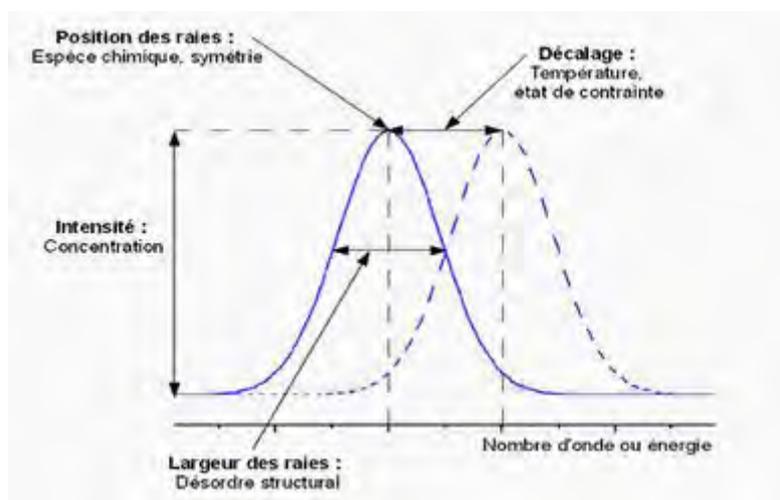


Figure 40 : Nature des informations apportées par une raie Raman

Lorsqu'un solide est analysé, les phénomènes se produisant sont légèrement différents. En pénétrant dans le solide, le champ électrique de la source émettrice (le laser) interagit avec les vibrations collectives des atomes, décrites par des phonons.

Un cristal peut être représenté dans l'espace réciproque par une maille primitive, appelée première zone de Brillouin. Elle est définie par des symétries du cristal et le nombre d'atomes par maille. Ces règles de sélection découlent de l'existence d'éléments de symétrie structuraux. Dans un matériau parfaitement cristallisé et de taille suffisante pour pouvoir négliger ses limites physiques, les phonons se propagent virtuellement « à l'infini » et les bandes de vibrations sont infiniment fines. Une réduction de la taille du cristal ou un désordre va alors engendrer un relâchement des règles de sélection. Ce phénomène générera un élargissement et/ou un plus grand nombre de raies Raman.

Par exemple, le spectre Raman du silicium, représenté par une maille cubique, ne comportera qu'une seule raie, car la maille est parfaitement symétrique et qu'un seul type d'atome est présent. Dans le cas du carbure de silicium, de structure dite diamant mais contenant deux types d'atomes, deux bandes seront présentes, leurs intensités et largeurs dépendront de la cristallinité du SiC.

La spectroscopie Raman est particulièrement sensible au carbone libre. Elle est donc bien adaptée à la réalisation d'un suivi de l'évolution structurale des matériaux. Un microspectromètre Raman Horriba-Jobin Yvon de type Labram HR a été utilisé. La longueur d'onde du laser hélium néon utilisé comme source lumineuse est  $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8 \text{ nm}$ . La résolution latérale est d'environ  $1 \mu\text{m}$  tandis que la profondeur d'analyse, limitée par l'absorption de la lumière, varie entre une centaine de nanomètres et quelques micromètres selon la structure et la composition des matériaux. Tous les matériaux élaborés ont été caractérisés par spectroscopie Raman quel que soit leur substrat. Des différences d'intensité dues à la rugosité de surface (par exemple dans le cas de fils ou fibres revêtus) sont donc possibles.

### **3.2. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS)**

La spectrométrie de photoélectrons est une méthode permettant de déterminer la composition et les environnements chimiques de l'extrême-surface des matériaux. Sous un rayonnement X d'énergie  $h\nu$  connue d'environ  $1 \text{ keV}$ , des électrons de cœur quittent l'atome avec une certaine énergie cinétique, qui, si elle est suffisante, leur permet d'atteindre la

surface et d'être collectés. La mesure de ces différentes énergies permet d'obtenir un spectre (Figure 41) qui comporte des raies caractéristiques de la composition chimique de l'échantillon mais aussi de la nature des liaisons chimiques. Sur ce spectre, différentes raies sont observées : les pics correspondant aux électrons de cœur (orbitales proches des noyaux, ici 1s) et les pics Auger (transition Auger). Lors d'analyses XPS, seules les pics de cœur sont analysés.

Cette technique est peu destructive et quantitative. En XPS, tous les éléments peuvent être détectés excepté l'hydrogène et l'hélium. La résolution spatiale est en général de 0,5 à 5 nm en profondeur suivant la nature du matériau et d'environ 10  $\mu\text{m}$  latéralement.

L'étude précise des énergies d'un ou plusieurs pics relatifs à un atome permet alors d'établir la nature des liaisons formées, et renseigne sur l'environnement chimique, c'est-à-dire le degré d'oxydation, le nombre de coordination de l'atome étudié et l'électronégativité des atomes voisins. L'exemple d'un carbone oxydé est visible Figure 42. L'emplacement énergétique des liaisons dépend de l'électronégativité de l'atome voisin considéré. Plus l'atome voisin est électronégatif, plus le signal est déplacé vers les hautes énergies. C'est pourquoi, dans le cas de l'orbitale C1s, les énergies des liaisons C-O sont plus élevées que celles des liaisons C-C et C-H.

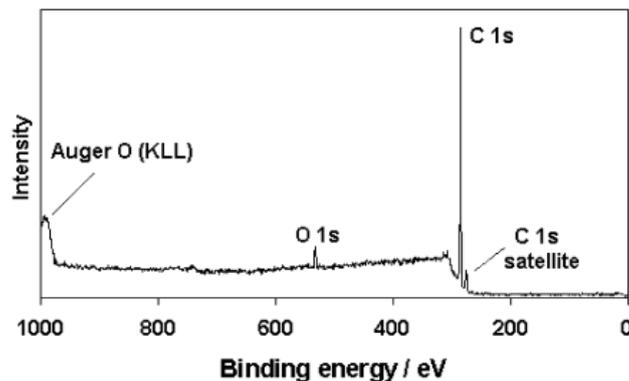


Figure 41 : Exemple d'un spectre XPS étendu d'un film de C : H amorphe [FILIK 2003]

Les analyses XPS ont été réalisées au CECAMA sur des fils TC1 (carbone) revêtus de matériaux (Si)-B-C (l'épaisseur de la couche étant supérieure à 2  $\mu\text{m}$ ). Le spectromètre utilisé est un ESCALAB VG 220i-XL avec une source monochromatique RX Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1489,6 \text{ eV}$ ). La surface analysée est d'environ 200  $\mu\text{m}^2$  ce qui correspond au diamètre du faisceau de rayons X incidents. Les photoélectrons collectés sont situés à une profondeur comprise entre 3 et 5 nm. L'XPS est donc une technique de caractérisation d'extrême surface

et de ce fait, est très sensible à la pollution de surface et notamment à l'oxydation. Les résultats obtenus sont donc potentiellement entachés par la contribution du matériau oxydé superficiellement. Dans le cas des matériaux (Si)-B-C, ces analyses permettent tout de même d'identifier les liaisons C-C et C-B (les plus électronégatives).

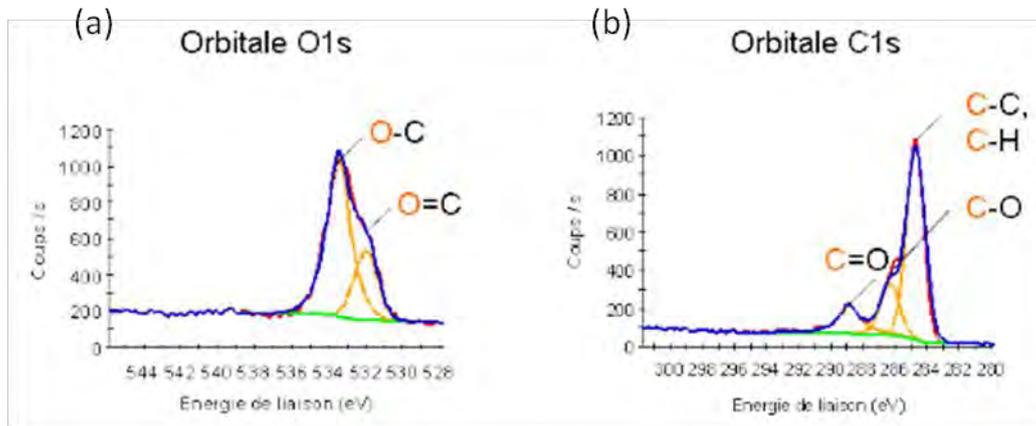


Figure 42 : Décomposition des contributions pour deux orbitales dans le cas d'une liaison C-O [BENOIT 2003]

### 3.3. LE XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

#### 3.3.1. Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X (ou XANES) consiste en l'étude du spectre d'absorption au voisinage immédiat du seuil K d'un élément (à moins de 50 eV). Elle permet de connaître la structure électronique de valence, et notamment les états d'oxydation d'un élément ainsi que les atomes auxquels il est lié.

Les expériences de spectrométrie d'absorption des rayons X consistent à mesurer l'absorption du faisceau de rayons X par l'échantillon. En fonction de l'énergie du faisceau incident, différentes méthodes existent. Lorsque les énergies sont élevées, la méthode consiste à mesurer le flux transmis à travers l'échantillon. Pour les énergies plus faibles, les grandeurs mesurées sont la fluorescence ou le courant des électrons éjectés du matériau.

A basse énergie (<50 eV), le libre parcours moyen du photoélectron augmente, donnant une amplitude significative à la diffusion multiple du photoélectron dans l'état final (Figure 43). La technique XANES devient alors sensible aux angles entre liaisons et permet ainsi de déterminer le type de symétrie de l'atome étudié. A plus haute énergie, l'analyse du spectre d'absorption X donne des informations sur les distances interatomiques, la technique est alors appelée EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). A titre d'exemple,

Benfatto *et al.* ont montré que cette technique permet de différencier les symétries tétraédrique et octaédrique dans le cas d'ions manganèses entourés d'atomes d'oxygène [FONTAINE 1989]. La symétrie tétraédrique (qui ne possède pas de centre d'inversion) présente un premier pic intense au seuil d'absorption (cas de  $\text{MnO}_4$ ) alors que la symétrie octaédrique donne une ligne blanche (raie d'absorption) au seuil (cas de  $\text{MnO}_6$ ) car les diffusions multiples successives sont en phase avec la simple diffusion (le premier pic XANES est décalé par rapport au seuil). Les spectres sont différents jusqu'à 160 eV.

Il convient ici également de noter que le XANES, au même titre que l'XPS est une technique de caractérisation d'extrême surface. Les électrons éjectés du matériau le sont sur une distance maximale d'une dizaine de nanomètres. Une oxydation superficielle du matériau peut donc dans ce cas également affecter le spectre.

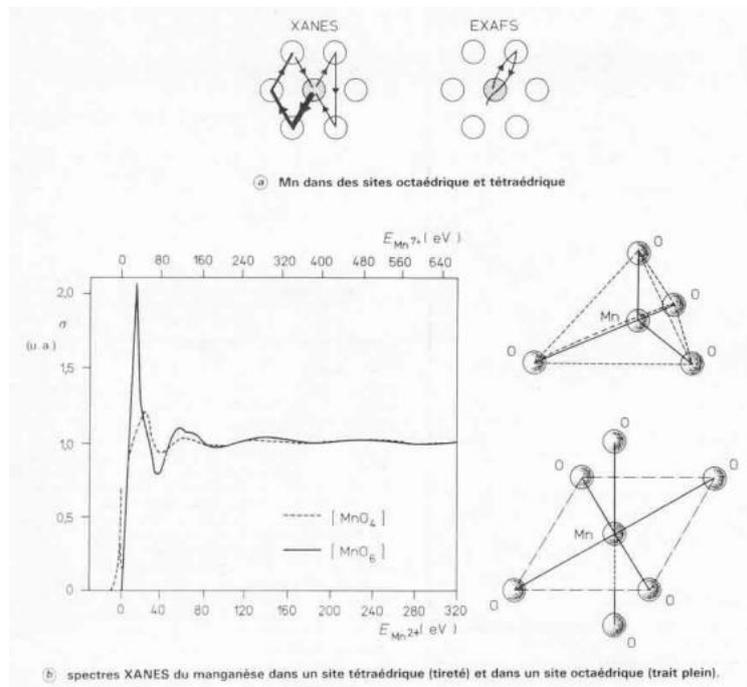


Figure 43 : Spectres XANES du manganèse dans un site octaédrique et tétraédrique [FONTAINE 1989]

### 3.3.2. Conditions expérimentales

Les matériaux (Si)-B-C sont constitués des éléments bore et carbone qui ont des seuils d'énergie K très faibles (B K = 188 eV, C K = 284 eV) et du silicium dont le seuil d'énergie est nettement supérieur (Si K = 1839 eV). Pour pouvoir exciter les électrons de cœur de ces matériaux, l'énergie du faisceau incident doit être du même ordre de grandeur que le seuil d'énergie des atomes, c'est pourquoi, pour analyser le bore et le carbone des rayons X mous

sont nécessaires (100 eV à 10 keV). Le synchrotron SOLEIL est équipé pour réaliser ces analyses. Une demande de temps de faisceau a été effectuée en janvier 2011, demande qui a été acceptée et qui nous a permis de réaliser en septembre 2011 des expériences de photoémission du bore et du carbone sur la ligne TEMPO dont le domaine spectral du rayonnement est compris entre 50 et 1500 eV.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante sous vide poussé ( $P < 10^{-10}$  mbar) en mode « total electron yield », c'est-à-dire que la grandeur mesurée en continu est le courant des photoélectrons éjectés du matériau. La taille du spot était approximativement de 200\*400  $\mu\text{m}$ . Le porte échantillon était composé de molybdène, matériau conducteur électrique qui permet l'évacuation des charges car nos matériaux et les substrats utilisés ne sont pas conducteurs. Le signal obtenu a été normalisé par rapport à l'intensité  $I_0$  du faisceau incident. Les mesures sont réalisées sur une épaisseur d'environ 10 nanomètres dans le cas des matériaux (Si)-B-C.

Les matériaux analysés sont des céramiques B-C et Si-B-C toutes deux déposées sur des substrats plans de type plaquette de silicium et de carbure de silicium. L'analyse de matériaux traités thermiquement sous vide a également été réalisée pour des températures supérieures à 1100 °C. Dans ce cas les matériaux se sont décomposés superficiellement en carbone (l'épaisseur de la couche était d'environ 10 nm) rendant toute analyse du matériau à cœur impossible.

## **4. Analyses morphologiques et structurales locales : microscopies électroniques**

### **4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie ou encore les contrastes chimiques d'un matériau peuvent être identifiés par microscopie électronique à balayage.

Sous un faisceau d'électrons, un échantillon produit différentes émissions électroniques et électromagnétiques (Figure 44). Pour les observations de topographie ou de morphologie, l'émission électronique secondaire est utilisée car elle est de faible énergie et résulte soit de l'émergence d'électrons primaires fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit plus généralement de l'éjection d'électrons arrachés aux atomes par ionisation. Il est également possible d'utiliser l'émission électronique rétrodiffusée qui est constituée d'électrons

primaires qui, après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, ressortent éventuellement de la cible avec une énergie proche de leur énergie incidente  $E_0$ . Cette émission permet de caractériser la composition en éléments de la surface du matériau (contraste chimique).

Le MEB peut être couplé à une analyse des rayons X émis, soit par sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) soit par sélection de longueur d'onde WDS (microsonde de Castaing, Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry). Ainsi, la proportion de chaque élément au sein du matériau peut être quantifiée. La profondeur d'analyse dépend de la profondeur de pénétration des électrons qui est fonction de la tension d'accélération appliquée au flux d'électrons.

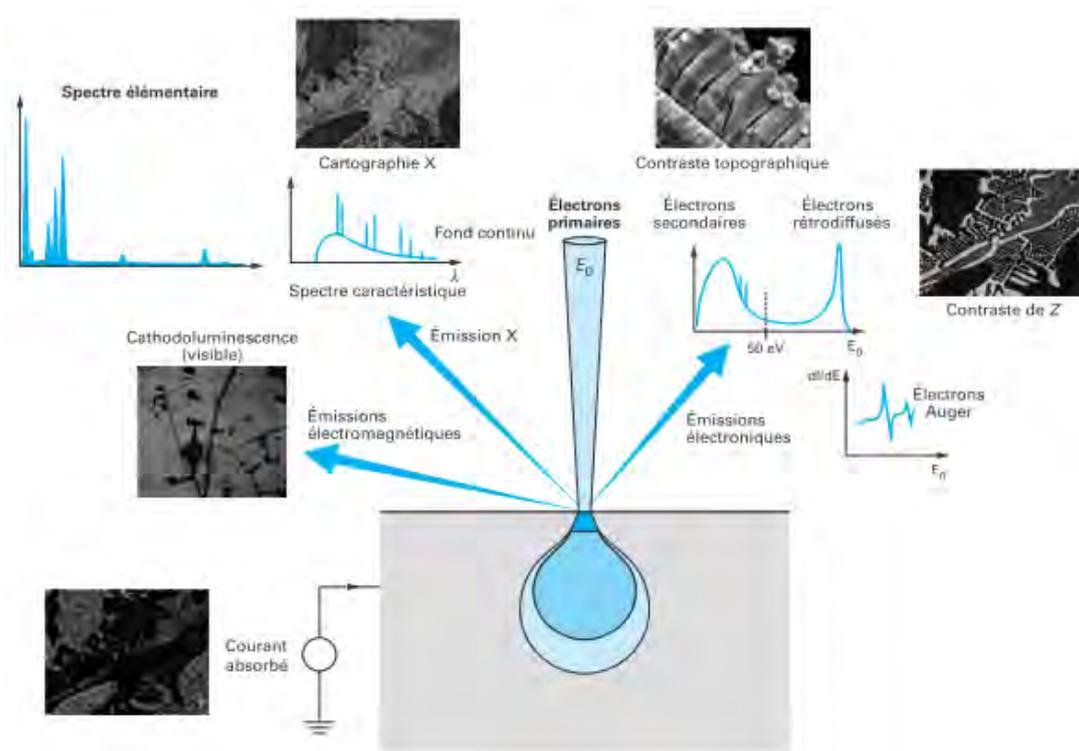


Figure 44 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [PAQUETON 2006]

L'analyse de la composition des dépôts par EDS ou WDS requiert une calibration de l'appareil à l'aide de matériaux de composition connue et contenant les mêmes éléments que les matériaux de l'étude, si possible sous la même forme chimique et avec des compositions proches de celles des échantillons analysés. Dans notre cas, des références de SiC CVD et de B<sub>4</sub>C fritté (de grande pureté) ont été utilisées.

La microsonde de Castaing utilisée est de type CAMECA SX100, tandis que la sonde EDX est une sonde Si/Li EDAX refroidie à l'azote liquide, associée au MEB FEI Quanta 400 FEG. Les matériaux étant composés majoritairement d'éléments légers, la tension d'accélération choisie pour les caractérisations MEB est de 5 kV et de 7 kV pour la microsonde X. Les compositions obtenues sont alors acquises sur une épaisseur environ 500 nanomètres.

#### **4.2. Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie en transmission est une technique de choix pour caractériser la structure des matériaux. Grâce à la diffraction électronique, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes au sein des matériaux. La distribution de la taille et l'orientation des grains les uns par rapport aux autres peuvent également être déterminées par imagerie directe.

Dans un microscope électronique en transmission, un système de lentilles magnétiques permet de projeter l'image de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Différents modes d'observations existent, ceux utilisés sont : le mode champ clair, champ noir, haute résolution et la diffraction. Le mode champ clair permet d'obtenir des images contrastées. Dans ce cas, seul le faisceau transmis traverse le diaphragme d'objectif. Le mode champ sombre permet de sélectionner le faisceau diffracté, c'est-à-dire qu'il permet de visualiser comment sont repartis les cristaux dans l'échantillon. Pour cela, le diaphragme d'objectif est déplacé sur une tache de diffraction, ce qui permet de choisir les cristaux observés. La résolution maximale obtenue pour ces deux modes est de l'ordre du nanomètre. L'obtention d'images à plus forte résolution nécessite de les réaliser en mode haute résolution. Pour cela, le diaphragme d'objectif est remplacé par un diaphragme de grand diamètre. Ainsi, plusieurs voire tous les faisceaux diffractés, participent à la formation de l'image et interfèrent dans le plan de l'écran. Enfin, le mode de diffraction d'aire sélectionnée (SAED) permet de limiter l'analyse à une zone de l'échantillon, puis de récupérer les faisceaux diffractés. Ainsi, un cliché de diffraction électronique est obtenu.

L'obtention d'images en microscopie électronique en transmission nécessite que les électrons émis par le canon traversent l'échantillon. Pour cela, il faut que celui-ci soit aminci pour atteindre une épaisseur comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Une épaisseur faible permet également d'éviter les phénomènes de moiré en mode haute résolution, dus à la superposition de différents grains.

Pour un échantillon massif ou pour des fibres, cet amincissement se déroule en plusieurs étapes, recensées Figure 45 :

- L'échantillon est placé en « sandwich » entre un wafer de silicium et une lame de verre et maintenu grâce à de la résine polymère
- La première étape est la découpe à la scie à fil. Elle permet d'obtenir un échantillon de taille 2,8 mm\*700 µm
- Un polissage mécanique est ensuite utilisé pour amincir la lame jusqu'à une épaisseur d'environ 120 µm
- Grâce à un Ion Slicer (Jeol, EM-09100 IS), l'échantillon est aminci par bombardement ionique d'argon, accéléré sous 6 kV, d'abord avec un angle d'incidence de 0,5° puis de 2,5°.

L'échantillon est ensuite prêt pour être analysé en microscopie électronique en transmission.

La préparation d'un échantillon sous forme de poudre se résume en une étape de broyage pour obtenir des grains de taille submicronique, puis la poudre est mise en suspension dans l'éthanol et déposée sur une grille de carbone amorphe.

Par la suite, l'échantillon aminci est placé sous le faisceau d'électrons pour analyse.

Le microscope électronique en transmission utilisé au cours de ces travaux est un TEM Philips CM30ST fonctionnant sous une tension d'accélération de 300 kV. Des images en mode fond clair, fond noir, haute résolution ainsi que des clichés de diffraction électronique ont été obtenus.

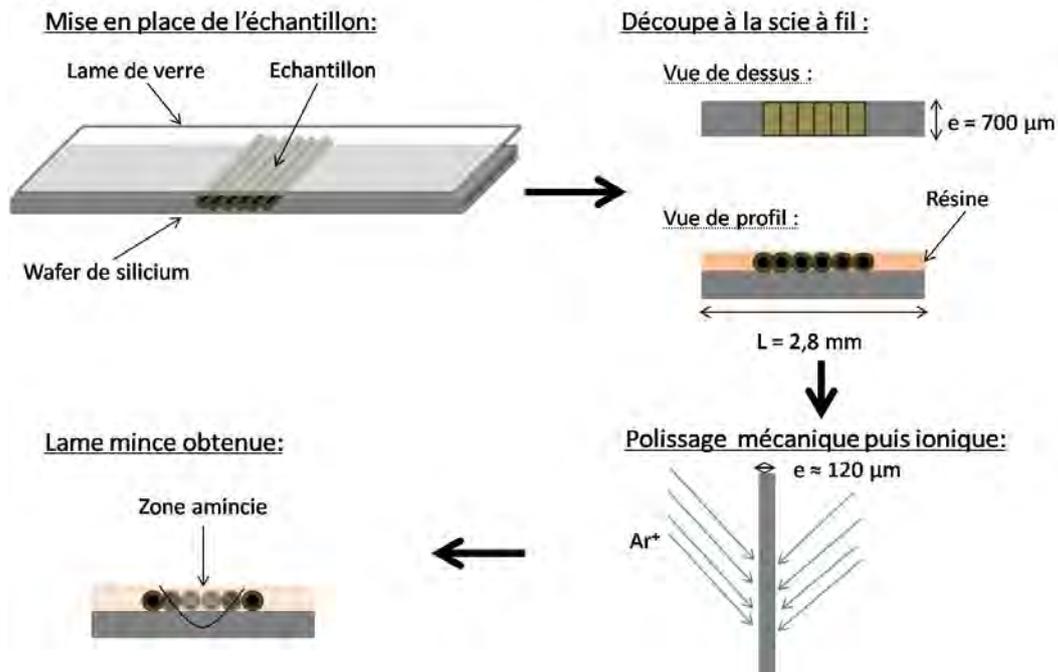


Figure 45 : Amincissement d'un échantillon composé de microcomposites pour observations par microscopie électronique en transmission

## 5. Moyens utilisés pour la sollicitation thermique et/ou mécanique des matériaux

Trois dispositifs ont été utilisés pour caractériser l'évolution structurale des matériaux (Si) - B - C :

- Un four à chauffage inductif pour le traitement thermique des matériaux sous forme de poudre à 1300 °C pendant deux heures sous balayage d'argon de haute pureté. Ce traitement thermique a été utilisé pour induire un réarrangement structural du matériau. Berjonneau a montré qu'à partir de 1300 °C,  $B_4C$  se forme au sein du matériau, signe d'une réorganisation structurale significative [BERJONNEAU 2006]. La durée de deux heures a été choisie pour que cette réorganisation soit à un stade bien avancé
- Un four à chauffage par effet Joule de très petite capacité volumique, qui a été utilisé pour réaliser des traitements thermiques d'une durée inférieure à 60 minutes pour des températures comprises entre 1100 °C et 1400 °C et fonctionnant sous vide secondaire

- Un dispositif de sollicitation micromécanique (traction monotone, cyclée, fluage, dilatation) fonctionnant sous vide poussé à haute température (chauffage par effet Joule direct au travers de l'échantillon) [SAUDER 2001].

Dans tous les cas, la priorité était de travailler sous atmosphère neutre afin d'éviter toute interaction chimique avec l'oxygène (l'oxydation des phases (Si)-B-C à haute température n'est pas le sujet de la présente étude).

### **5.1. Four à effet Joule**

Etudier l'influence de la température et du temps sur la réorganisation structurale se produisant au sein des céramiques (Si)-B-C nécessite un dispositif de chauffage permettant un bon contrôle de la température, y compris pour des durées brèves, ainsi qu'une montée et une redescende en température rapides. Pour cela, un four à effet Joule a été développé au sein du laboratoire. Il permet une montée en température à la vitesse de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , un palier pouvant durer de quelques secondes à deux heures et une redescende également rapide de la température de consigne à la température ambiante ( $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Ces post-traitements ont été réalisés sous vide poussé à l'aide de pompes primaire et turbomoléculaire, le vide atteint était alors de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa. Les substrats utilisés sont filamentaires. Le choix s'est porté sur des fils TC1 de carbone ex-cellulose. Le fil, constitué d'environ 500 fibres (diamètre d'environ  $10\ \mu\text{m}$ ), est ensuite inséré dans un tube d'alumine préalablement revêtu de pyrocarbone, pour éviter la réaction entre l'alumine et les céramiques). Ce tube est inséré dans une tresse de carbone, reliée à l'alimentation électrique qui assure le chauffage. Le chauffage des matériaux est donc externe et la température d'essai est contrôlée à l'aide d'un pyromètre bichromatique visant l'extérieur de la tresse de carbone (Figure 46).

Les analyses par spectroscopie Raman (profil réalisé sur un fil) ont par la suite permis de contrôler l'homogénéité de la surface le long du fil (les extrémités, correspondant aux zones de contact entre la tresse et le tube et où la température risque de s'écarter de celle de la partie centrale, n'ont pas été prises en compte).

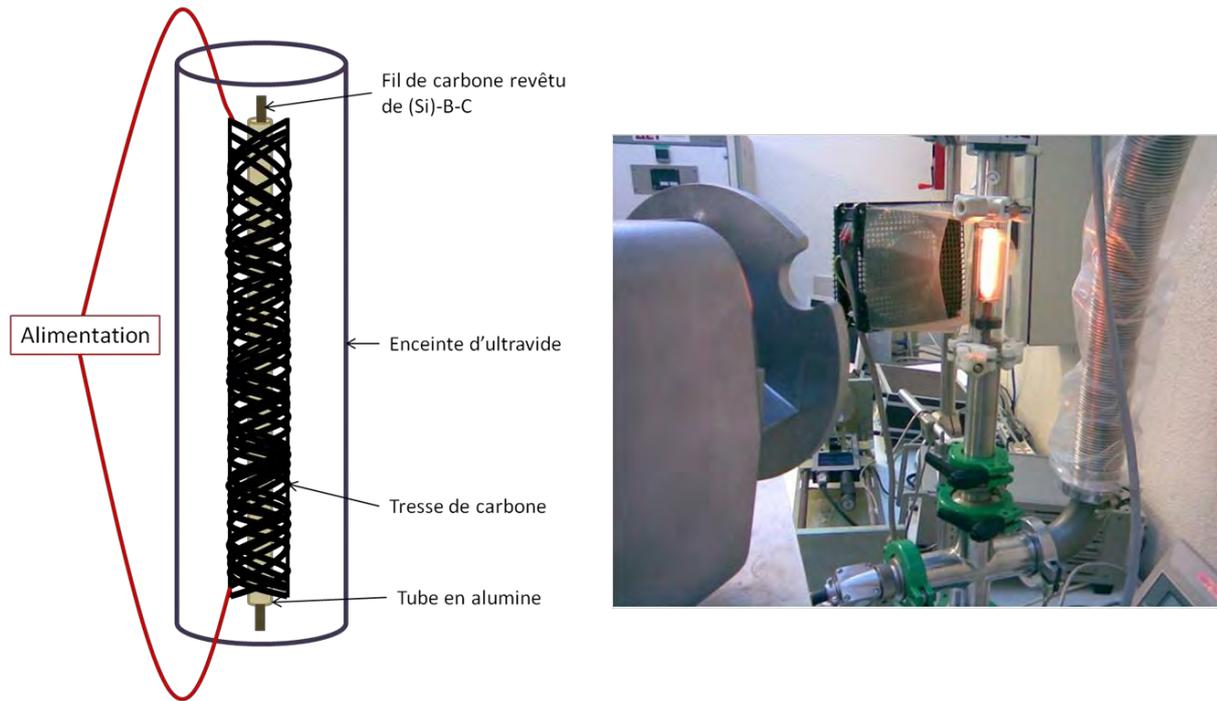


Figure 46 : Four à effet Joule

Les essais ont été réalisés sur quatre dépôts B-C et trois céramiques Si-B-C. La caractérisation de l'évolution structurale a été réalisée par DRX et spectroscopie Raman.

## 5.2. Dispositif d'essais micromécaniques à haute température

L'évolution structurale se produisant à haute température au sein des matériaux influence leurs propriétés mécaniques. Des essais mécaniques à haute température ( $T \geq T_{\text{élaboration}}$ ) et sous vide ont donc été entrepris pour mettre ce phénomène en évidence. Ces essais ont été réalisés sur un dispositif de microtraction en température mis au point par Cédric Sauder au cours de sa thèse [SAUDER 2001]. Au cours des essais, la température doit être maintenue homogène dans les fibres/microcomposites dans le sens longitudinal et radial. Sauder, qui s'est intéressé uniquement aux propriétés des fibres de carbone (conductrices de courant) s'est donc orienté vers un chauffage direct par effet Joule, qui permet l'emploi de mors froids, tout en conservant une zone isotherme longue et homogène (profil en créneau). L'appareil est décrit Figure 47.

Il est constitué d'un capteur de force HBM 5N intégré dans l'enceinte sous vide. Un passage de translation permet d'exercer le déplacement (sans rompre le vide) d'une tige d'acier reliée à une table de déplacement micrométrique à moteur à courant continu fixée sur le bâti. L'utilisation d'un tube de silice transparent permet de relier le passage à vide à

l'enceinte supérieure, de visualiser l'ensemble de la fibre et l'utilisation d'un pyromètre bi-chromatique pour contrôler et réguler la température sur des objets de très petite taille (diamètre de la fibre ou du microcomposite  $10 \leq \varphi \leq 18 \mu\text{m}$ ). Les essais à haute température sont réalisés sous vide poussé (pression résiduelle inférieure à  $10^{-3}$  Pa) obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire directement reliée à l'enceinte.

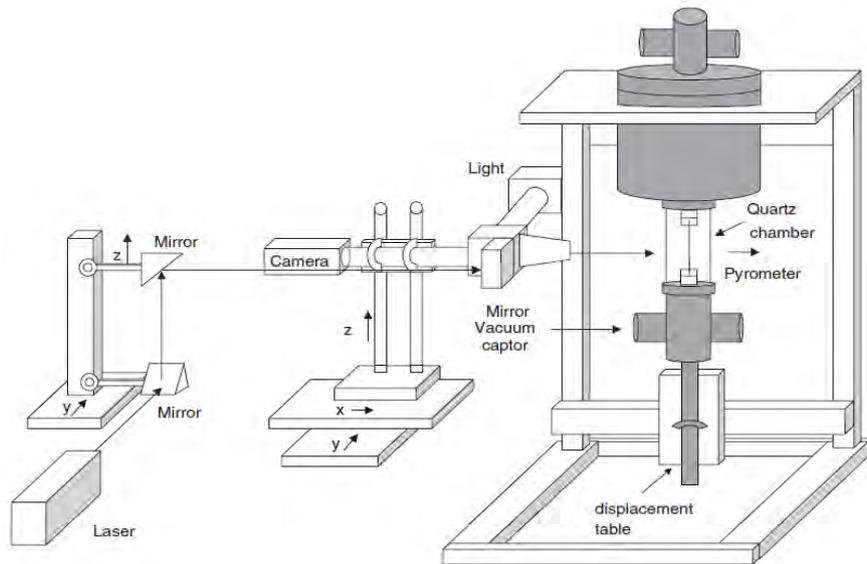


Figure 47 : Schéma de la machine de traction/fluage à haute température

La Figure 48 décrit le système de fixation des échantillons. Le filament est collé sur des mors en graphite grâce à de la colle carbone (mélange de résine phénolique et de carbone). Un des deux mors est percé, permettant ainsi de relier l'échantillon au capteur de force. Le deuxième mors est placé dans une tige en acier reliée à la table de déplacement. Le cadre de montage est enlevé une fois le positionnement de l'échantillon effectué dans la machine de traction.

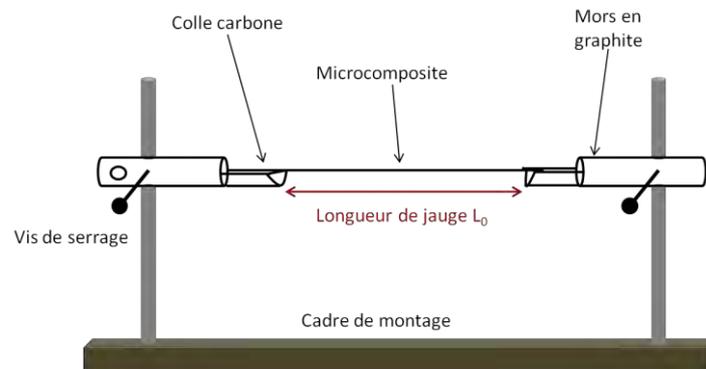


Figure 48 : Schéma du dispositif de montage d'un microcomposite [SAUDER 2001]

Le diamètre de l'échantillon est mesuré avant chaque essai par diffraction d'un laser de longueur d'onde 0,473  $\mu\text{m}$ , l'écran étant placé à 150 cm de l'échantillon.

Les modélisations réalisées par Sauder des profils de température dans la section de fibre XN05 utilisée comme substrat montrent que la différence de température entre le cœur du matériau et la surface est négligeable ( $\Delta T = 2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La fibre a donc été considérée comme isotherme dans le sens longitudinal et radial [SAUDER 2001]. Des essais et une modélisation thermique ont également été réalisés sur des microcomposites XN05/SiC au cours de la thèse de Michaux. Ils n'ont pas révélé de gradient de température significatif entre la surface du microcomposite et la fibre pour une température d'essai de 1200  $^\circ\text{C}$ . [MICHAX 2003].

Pour que les essais mécaniques soient représentatifs du comportement de la matrice céramique, un substrat filamentaire possédant des caractéristiques géométriques et mécaniques bien connues et constantes doit être employé. De plus, comme le chauffage du microcomposite se fait principalement par la fibre, celle-ci doit conduire suffisamment le courant. Les fibres de SiC ne sont donc pas envisageables. La fibre choisie est une fibre de carbone, de type XN05 (ex-brai isotrope) provenant de Nippon Graphite Fiber. Ses caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 8. Elle a été choisie pour son faible module, sa section régulière et circulaire permettant une mesure aisée par diffraction laser, et son caractère quasi isotrope.

La longueur de jauge des microcomposites a été fixée à 25 mm afin d'avoir un dépôt homogène sur toute la longueur du microcomposite.

<b>Diamètre moyen (<math>\mu\text{m}</math>) *</b>	<b>10</b>
<b>EL (GPa) **</b>	52 ( $\pm$ 2)
<b><math>\sigma_R</math> (MPa) pour <math>L_0 = 50 \text{ mm}</math> **</b>	1060 ( $\pm$ 175)
<b><math>\rho</math> (<math>\Omega\cdot\text{m}</math>) **</b>	26 ( $\pm$ 1)
<b><math>\lambda</math> (<math>\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}</math>) *</b>	4
<b><math>\alpha_L</math> (<math>\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}</math>) **</b>	0,87 à 22 $^\circ\text{C}$ [8,47.10 $^{-10}$ .T $^3$ - 3,33.10 $^{-6}$ .T $^2$ +7,61.10 $^{-1}$ ] de 22 à 1600 $^\circ\text{C}$
<b>Densité **</b>	1,61

Tableau 8 : Caractéristique de la fibre de carbone ex-brai XN05 (\*données fournisseur, \*\* [SAUDER 2001])

Différents essais sur microcomposites ont été réalisés au cours de cette étude. Des essais de traction ont été conduits à température ambiante. Ils ont été suivis d'essais de fluage à chaud sous très faible contrainte (20 MPa, cette contrainte est suffisante pour tendre la fibre

et mesurer ainsi son allongement) et à 200 MPa. Les températures choisies pour les essais sont 1000, 1100, 1200 et 1300 °C.

Les essais de traction ont permis de déterminer le module élastique de la matrice céramique (Si)-B-C à température ambiante avant et après les essais de fluage. Ils ont été menés jusqu'à une contrainte de 350 MPa (obtention d'un domaine linéaire conséquent mais la fibre ne se dégrade pas et ne se rompt pas à cette contrainte), à une vitesse de déformation de 1% par minute. Les déformations sont calculées à partir de la mesure de déplacement. Puis, le module de la matrice  $E_m$  est déterminé grâce à la loi des mélanges, le module de la fibre étant connu et les fractions volumiques de fibres et de matrice étant calculées précédemment :

$$E_C = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m$$

Avec :  $E_C$  : module du microcomposite (mesuré)

$V_f, V_m$  : fraction volumique respectivement de fibre et de matrice (mesurées)

$E_f$  : module élastique de la fibre (connu)

$E_m$  : module élastique de la matrice (à déterminer)

La complaisance de l'appareil a été négligée. En effet, la valeur moyenne du module élastique mesurée au cours de cette étude est de  $53 \pm 3$  GPa et la valeur moyenne déterminée expérimentalement par Sauder [SAUDER 2001] sur le même matériau est de  $52 \pm 2$  GPa.

Les essais de fluage permettent de déterminer le comportement visqueux à haute température du matériau, mais aussi l'évolution de ses dimensions (par exemple le retrait) consécutive à la réorganisation structurale.

Des mesures de dilatation thermique ont également été réalisées. Deux cycles de rampe en température ont été appliqués tandis que la force était maintenue à 20 MPa (Figure 49).

Ces mesures, combinées à des caractérisations structurales (Raman et MET principalement) fournissent des informations sur la réorganisation structurale se produisant au sein des matériaux (Si)-B-C sous l'effet de la température.

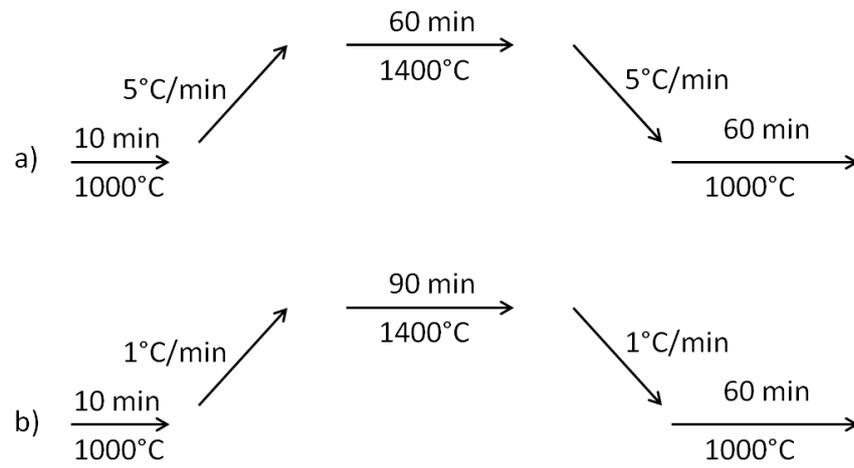


Figure 49 : Cycles de dilatation réalisés sur les microcomposites

## 6. Conclusion

L'élaboration par CVD permet la fabrication de céramiques (Si)-B-C de diverses compositions et exemptes de toute pollution. Peu d'études ont jusqu'à ce jour été consacrées à la fois à l'élaboration par CVD et aux caractérisations physicochimiques et mécaniques de dépôts à base de carbures de bore et silicium. Des moyens originaux sont utilisés au cours de ce travail pour établir les corrélations entre composition, structure et caractéristiques mécaniques des matériaux élaborés.

Une fois les conditions de dépôts et donc les matériaux choisis, diverses techniques de caractérisation sont sélectionnées pour identifier la structure des matériaux à diverses échelles et notamment caractériser la nature des liaisons atomiques et l'environnement chimique des atomes. Les informations obtenues par ces méthodes et leur qualité sont résumées dans le tableau suivant :

	<b>Informations obtenues</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>DRX</b>	Nature des phases présentes au sein du matériau	- Identification rapide des phases - Taille des cristallites	- Les phases doivent être cristallisées
<b>Spectroscopie Raman</b>	Liaisons chimiques	- Matériaux amorphes et cristallisés - État de surface peu important	- Méthode locale - Analyse de surface ( $\leq 1 \mu\text{m}$ )
<b>RMN du solide</b>	Environnement chimique	- Sélectif d'un noyau - Identification et quantifications des phases cristallisées et amorphes - Ordre structural - Analyse de volume	- Analyse longue - Dépend de l'abondance naturelle de l'atome - Nécessite une quantité de matière élevée
<b>Diffusion des neutrons</b>	Fonctions de distribution de paires (structure)	- Phases cristallisées et amorphes - Analyse de volume	- Analyse non sélective d'un élément - Modélisation nécessaire pour interpréter les résultats
<b>XANES</b>	Structure électronique de valence) Environnements chimiques	- Analyse sélective de chaque élément	- Analyse d'extrême surface - Méthode qualitative

Ainsi, grâce aux résultats obtenus par ces différentes caractérisations, la structure des céramiques (Si)-B-C brute d'élaboration est proposée à la fin du chapitre 3. Le chapitre 4 traite de l'évolution structurale des céramiques en fonction de la température et du temps, principalement au moyen de la RMN, de la spectroscopie Raman et de la DRX. Enfin, le chapitre 5 établit le lien entre l'évolution structurale des matériaux et leur comportement mécanique à haute température.



***Chapitre 3 :***  
***Structure des céramiques***  
***(Si)-B-C***



## **Chapitre 3 : Structure des matériaux (Si)-B-C**

1.	Etude de la structure des matériaux B-C .....	73
1.1.	Choix des matériaux .....	73
1.1.1.	Influence du paramètre $\delta$ sur la composition et vitesse de dépôt .....	74
1.1.2.	Influence du paramètre $\gamma$ sur la composition et la vitesse de dépôt.....	75
1.1.3.	Influence de la température sur la composition et la vitesse de dépôt.....	75
1.1.4.	Choix des conditions pour la suite de l'étude.....	76
1.2.	Caractérisations physico-chimiques des céramiques B-C .....	76
1.2.1.	Mesure de densité par pycnométrie hélium.....	76
1.2.2.	Quantification par sonde ionique (SIMS) de l'hydrogène dans les matériaux B-C mesuré .....	77
1.2.3.	Spectroscopie Raman .....	77
1.2.4.	Diffraction des rayons X .....	80
1.2.5.	RMN <sup>11</sup> B-MAS.....	80
1.2.6.	Diffusion des neutrons : détermination des fonctions de distribution de paires (PDF).....	83
1.2.7.	Spectroscopie photoélectronique :XPS .....	88
1.2.7.1.	Pic B 1s.....	88
1.2.7.2.	Pic C 1s.....	95
1.2.8.	Spectroscopie d'absorption X :XANES .....	97
1.2.8.1.	Etude bibliographique .....	98
1.2.8.2.	Résultats obtenus sur les matériaux B-C .....	101
1.3.	Confrontation des résultats expérimentaux avec la simulation .....	103
1.4.	Conclusion : structure des matériaux B-C.....	107
2.	Etude de la structure des matériaux Si-B-C.....	108
2.1.	Choix des matériaux.....	108
2.1.1.	Influence du paramètre $\alpha$ sur la composition du dépôt.....	109
2.1.2.	Influence du paramètre $\beta$ sur la composition du dépôt.....	109
2.1.3.	Influence de l'augmentation de la température sur la composition et la vitesse de dépôt. ....	110
2.1.4.	Choix des matériaux .....	110
2.2.	Caractérisations physico-chimiques des céramiques Si-B-C .....	112
2.2.1.	Mesure de densité par pycnométrie hélium.....	112
2.2.2.	Quantification de l'hydrogène dans les matériaux Si-B-C par analyse par sonde ionique (SIMS) .....	113
2.2.3.	Spectroscopie Raman .....	113

2.2.4.	Diffraction des rayons X .....	114
2.2.5.	RMN <sup>11</sup> B-MAS.....	116
2.2.6.	RMN <sup>29</sup> Si-MAS .....	117
2.2.7.	Diffusion des neutrons : détermination des fonctions de distribution de paires .....	120
2.2.8.	XANES.....	122
2.3.	Conclusion : structure des matériaux Si-B-C .....	125
3.	Conclusion.....	126

Dans ce chapitre, les résultats relatifs aux deux systèmes B-C et Si-B-C décrits précédemment sont présentés séparément. Conformément à des études antérieures [CARRERE 1996] [BERJONNEAU 2006], les céramiques Si-B-C peuvent être considérées comme étant constituées d'une matrice amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$ , de structure similaire à celle des dépôts B-C, et d'une phase SiC. C'est pourquoi, les résultats de certaines caractérisations (par exemple la RMN  $^{11}\text{B}$ -MAS) présentent de grandes similarités. Les observations réalisées sur les céramiques B-C permettent donc d'expliquer certains résultats obtenus pour les céramiques ternaires Si-B-C. En particulier, il est ainsi possible d'identifier l'influence de la présence de SiC sur la structure des matériaux.

Dans un premier temps, les résultats obtenus pour le système B-C sont présentés. Les paramètres d'élaboration par CVD des céramiques B-C sont précisés. Puis, ces conditions sont corrélées à la composition chimique des matériaux et à leur structure grâce à des caractérisations structurales (DRX, microspectroscopie Raman, RMN du solide, XPS, XANES et diffusion des neutrons). Ainsi, l'arrangement structural local et sur de grandes distances atomiques est obtenu. Un modèle de la structure est finalement présenté.

La deuxième partie du chapitre est consacrée aux matériaux Si-B-C. Une étude similaire à celle effectuée sur les matériaux B-C est réalisée. Elle établit les relations entre conditions d'élaboration CVD et la composition chimique ainsi qu'avec la structure des dépôts.

## **1. Etude de la structure des matériaux B-C**

Plusieurs travaux ont porté sur les matériaux B-C élaborés par CVD [GOUJARD 1994][MICHAUX 2003][BERJONNEAU 2006][LI 2010]. La majorité des auteurs a décrit le caractère amorphe des dépôts. Seul Li [LI 2010] a tenté d'identifier la nature des liaisons chimiques mais peu se sont intéressés à l'organisation du matériau à l'échelle atomique. De plus, ils n'ont pas cherché à établir les relations entre la structure du matériau et ses conditions d'élaboration.

### **1.1. Choix des matériaux**

Plusieurs conditions de dépôt par CVD ont été testées dans le but d'obtenir des dépôts B-C de compositions différentes. Les premiers dépôts ont été réalisés à partir du domaine d'étude présenté au chapitre 2 (II.1.2.1.1) et défini par :

$$2 \leq \delta = \frac{Q_{\text{BCl}_3}}{Q_{\text{CH}_4}} \leq 4 \text{ et } 2 \leq \gamma = \frac{Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{BCl}_3}} \leq 5$$

Les premières expériences ont été réalisées en modifiant seulement les ratios  $\delta$  et  $\gamma$ , la température et la pression étant maintenues respectivement à 900 °C et 10 kPa. Les vitesses de dépôts et les compositions élémentaires déterminées par microsonde X sont reportées dans le Tableau 9 :

$\delta$	$\gamma$	Vitesse de dépôt ( $\mu\text{m.h}^{-1}$ )	Composition élémentaire		
			B (% <sub>at</sub> )	C (% <sub>at</sub> )	O (% <sub>at</sub> )
2	2	0,9	68	31	1
2	5	0,4	71,5	28	0,5
4	2	1	70,5	29,5	0
4	5		74	25,5	0,5
3	2,5	0,8	71	28	1
3	3,5	0,35	78,5	21	0,5

Tableau 9 : vitesse de dépôt et composition des dépôts pour différentes valeurs de  $\delta$  et  $\gamma$  à  $p = 10$  kPa et  $T = 900^\circ\text{C}$

Exceptée pour la condition  $\{\delta = 3 ; \gamma = 3,5\}$ , où la composition est proche de  $\text{B}_4\text{C}$ , les compositions obtenues présentent un excès de carbone et comprennent environ 70-74 %<sub>at</sub> de bore et 30-26 %<sub>at</sub> de carbone (la teneur en oxygène demeure inférieure au pourcent) quelles que soient les valeurs de  $\delta$  et  $\gamma$  considérées. L'influence des paramètres  $\delta$ ,  $\gamma$ , de la température et de la pression totale est discutée dans les paragraphes qui suivent.

### 1.1.1. Influence du paramètre $\delta$ sur la composition et vitesse de dépôt

L'influence de ce paramètre a été étudiée afin notamment de vérifier si un enrichissement de la phase gazeuse en  $\text{BCl}_3$  par rapport à  $\text{CH}_4$  permet d'obtenir des dépôts dont la composition se rapproche de  $\text{B}_4\text{C}$ . Une valeur de  $\delta = 8$  est alors appliquée pour des valeurs de  $\gamma$ , T et p demeurant inchangées (Tableau 10).

$\delta$	$\gamma$	Vitesse de dépôt ( $\mu\text{m.h}^{-1}$ )	Composition élémentaire		
			B (% <sub>at</sub> )	C (% <sub>at</sub> )	O (% <sub>at</sub> )
8	2	0,075	72	26,5	1,5
8	4		73	26,5	0,5

Tableau 10: vitesse de dépôt et composition des dépôts quand le paramètres  $\delta$  est éloigné du domaine initial de composition de la phase gazeuse, à  $p = 10$  kPa et  $T = 900^\circ\text{C}$

L'augmentation du paramètre  $\delta$  semble avoir une influence aussi bien sur la vitesse que sur la composition des dépôts. En effet, lorsque le débit de méthane diminue fortement ( $\delta$  varie de 2 à 8), la vitesse de dépôt diminue également de façon marquée. Or, plus  $\delta$  est faible, plus la

pression d'hydrocarbure précurseur (i.e. le méthane) est élevée. L'effet du rapport des pressions partielles  $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{BCl}_3}$  est cohérent avec les ordres partiels de la vitesse de dépôt pour ces deux espèces (i.e. environ 1 pour  $\text{CH}_4$  et environ -0,5 pour  $\text{BCl}_3$ ) [BERJONNEAU 2006]. Les analyses WDS révèlent que lorsque  $\delta$  augmente, le dépôt s'appauvrit en carbone en raison de la diminution de la concentration en  $\text{CH}_4$ .

### 1.1.2. Influence du paramètre $\gamma$ sur la composition et la vitesse de dépôt

Lorsque  $\delta$  est fixé (à 2, 3 ou 4), une augmentation de la valeur de  $\gamma$  engendre un enrichissement en bore du matériau qui s'accompagne d'une diminution de la vitesse de dépôt. Ce phénomène est sans doute la conséquence de l'augmentation de la quantité de dihydrogène qui a tendance à favoriser la réduction de  $\text{BCl}_3$  et de  $\text{HBCl}_2$  et donc le dépôt de bore, alors qu'il stabilise le méthane en phase gazeuse au détriment du dépôt de carbone.

### 1.1.3. Influence de la température sur la composition et la vitesse de dépôt

L'étude de l'influence de la température a été réalisée en fixant les valeurs de  $\delta$  et  $\gamma$  à respectivement 2 et 5, tandis que la pression est maintenue à 10 kPa. Des dépôts ont été réalisés à trois températures, 850, 900 et 1000 °C. Les résultats obtenus pour les valeurs de  $\delta$  et  $\gamma$  choisies ( $\delta = 2$ ,  $\gamma = 5$ ) montrent que quelle que soit la température de dépôt, les compositions des dépôts sont voisines. En revanche, augmenter la température contribue à augmenter la vitesse de dépôt (Tableau 11).

Température (°C)	Vitesse de dépôt ( $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Composition élémentaire		
		B (% <sub>at</sub> )	C (% <sub>at</sub> )	O (% <sub>at</sub> )
<b>850</b>	0,2	71	28	1
<b>900</b>	0,4	71,5	28	0,5
<b>1000</b>	1,5	70,5	28,5	1

Tableau 11 : Effet de la température sur la vitesse et la composition de dépôts obtenus pour  $\delta = 2$ ,  $\gamma = 5$  et  $P = 10$  kPa

Bien que les résultats ne soient pas montrés ici, l'augmentation de la température pour la condition  $\{\delta = 2, \gamma = 2\}$  contribue à augmenter fortement la vitesse de dépôt ainsi que la teneur en carbone du matériau. Ce phénomène est vraisemblablement lié à la décomposition du méthane à haute température, au profit d'autres espèces plus réactives telles que  $\text{C}_2\text{H}_2$  [BERJONNEAU 2006].

#### 1.1.4. Choix des conditions pour la suite de l'étude

Quatre conditions de dépôt ont été sélectionnées et correspondent aux compositions suivantes des dépôts B-C :

- B<sub>2,20</sub>C associé à la condition 1 { $\delta = 2$ ,  $\gamma = 2$ ,  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $p = 10 \text{ kPa}$ }
- B<sub>2,46</sub>C associé à la condition 2 { $\delta = 2$ ,  $\gamma = 5$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $p = 10 \text{ kPa}$ }
- B<sub>2,53</sub>C associé à la condition 3 { $\delta = 3$ ,  $\gamma = 2,5$ ,  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $p = 10 \text{ kPa}$ }
- B<sub>3,81</sub>C associé à la condition 4 { $\delta = 3$ ,  $\gamma = 3,5$ ,  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $p = 10 \text{ kPa}$ }

Notons que les dépôts sur mousses, effectués afin d'obtenir une grande quantité de matière, n'ont été réalisés que selon les conditions 1, 2 et 3 car la vitesse de dépôt est trop faible pour la condition 4. Les caractérisations par RMN du solide, DRX et diffusion des neutrons n'ont donc pu être réalisées que pour les matériaux B<sub>2,20</sub>C, B<sub>2,46</sub>C et B<sub>2,53</sub>C.

### 1.2. Caractérisations physico-chimiques des céramiques B-C

Différentes caractérisations physico-chimiques des matériaux bruts ont été réalisées : spectroscopie Raman, DRX, RMN du solide mais aussi XANES ou encore XPS. L'ensemble de ces résultats doit permettre de caractériser la nature des liaisons chimiques et des environnements atomiques du bore et du carbone.

#### 1.2.1. Mesure de densité par pycnométrie hélium

La densité des matériaux est en relation directe avec la compacité atomique. Celle-ci dépend de la nature des liaisons chimiques et de la coordinence des atomes. Elle a été mesurée par pycnométrie Hélium pour les matériaux B<sub>2,46</sub>C et B<sub>2,20</sub>C. A titre de comparaison, une valeur de densité « référence » a été calculée en considérant un matériau de composition identique et constitué de B<sub>4</sub>C et d'un excès de carbone libre sous forme graphitique (phases présentes à l'équilibre thermodynamique). Les valeurs calculées pour nos matériaux sont voisines de 2,40, alors que les densités mesurées pour B<sub>2,20</sub>C et B<sub>2,46</sub>C sont voisines de 2,45 (Tableau 12). Les densités mesurées se rapprochent de la valeur de B<sub>4</sub>C cristallisé. Or, la densité d'un carbure de bore amorphe élaboré par PVD est de 2,20. Les densités élevées des matériaux B-C<sub>CVD</sub> confirment donc que le carbone n'est pas présent sous forme graphitique. L'absence de diamant cristallisé ( $d = 3,5$ ) est quasiment certaine dans des dépôts activés

thermiquement, en revanche, la présence d'environnements C-sp<sup>3</sup> isolés au sein d'un carbure de bore désordonné pourrait expliquer la densité élevée des matériaux B-C<sub>CVD</sub>.

Matériau	Densité « référence »	Densité mesurée
B <sub>4</sub> C	2,52	2,51
B <sub>2,46</sub> C	2,42	2,47
B <sub>2,20</sub> C	2,39	2,45

Tableau 12 : Densité des matériaux B<sub>2,46</sub>C et B<sub>2,20</sub>C mesurée par pycnométrie Hélium et valeur « référence » (dans l'hypothèse d'un mélange B<sub>4</sub>C + graphite)

### 1.2.2. Quantification par sonde ionique (SIMS) de l'hydrogène dans les matériaux B-C mesuré

La présence d'hydrogène résiduel pourrait affecter légèrement la structure et la densité des matériaux B-C et doit donc être mesurée. Il peut provenir soit de la décomposition des hydrocarbures précurseurs de carbone lors de réactions hétérogènes, soit du dihydrogène utilisé comme gaz diluant et réducteur. Une analyse SIMS de B<sub>2,46</sub>C a révélé que ce matériau ne contient que 0,1 %<sub>at</sub> d'hydrogène, ce qui est extrêmement faible. Dans la suite de ce travail, nous considérerons donc que les matériaux ne contiennent pas d'hydrogène.

### 1.2.3. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman d'un échantillon standard de B<sub>4</sub>C (fritté sous haute pression, 99,5%, Good Fellow) présente plusieurs bandes de vibration (Figure 52) : deux bandes assez larges entre 200 et 400 cm<sup>-1</sup>, deux bandes étroites situées à 480 et 535 cm<sup>-1</sup>, ainsi que plusieurs autres bandes larges pour des nombres d'onde supérieurs à 600 cm<sup>-1</sup> (dont une particulièrement intense à 1050 cm<sup>-1</sup>). Tallant a comparé les spectres de monocristaux de B<sub>4</sub>C et de bore rhomboédrique [TALLANT 1989]. Ainsi, il a pu attribuer les bandes larges situées à haut nombre d'onde aux vibrations des icosaèdres B<sub>11</sub>C (positions similaires à celles des modes de respiration des icosaèdres du  $\alpha$ -bore rhomboédrique). La largeur des bandes serait, selon lui, induite par la présence d'un atome de carbone dans les icosaèdres de B<sub>4</sub>C ce qui génère un désordre substitutionnel dans ces structures. Les deux bandes étroites à 481 et 534 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées aux chaînes C-B-C qui relient les icosaèdres entre eux. Tallant a également analysé divers carbures de bore polycristallins de composition soit stœchiométrique (B/C)<sub>at</sub>= 80/20, soit excédentaire en carbone ou en bore. Pour la composition stœchiométrique, il observe les mêmes bandes que celles du monocristal ainsi que deux bandes larges vers 300 cm<sup>-1</sup>, identiques à celles de la référence de la présente étude. Ces bandes ont été attribuées à des substitutions dans les chaînes C-B-C (C-B-B ou C-C-C)).

Il a également constaté la disparition progressive des modes situés à 481 et 534  $\text{cm}^{-1}$  lorsque la quantité de bore augmente au sein du matériau. Ceci a été expliqué par la disparition des chaînes C-B-C au profit des chaînes C-B-B. Certains résultats expérimentaux ont été confirmés ultérieurement par Lazzari et Vast grâce à des simulations fondées sur la théorie de la densité fonctionnelle (density-functional theory – DFT) et de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle. Vast [VAST 2009] a comparé trois modèles : le premier est constitué d'une structure  $(B_{12})\text{CCC}$ , c'est-à-dire constituée de chaînes linéaires CCC et d'icosaèdres  $B_{12}$  ; le deuxième d'une structure polaire  $(B_{11}\text{C})\text{CBC}$  c'est-à-dire constitué de chaînes linéaires CBC et d'icosaèdres  $B_{11}\text{C}$  dans lesquels le carbone est en position polaire (Figure 51), et enfin le dernier d'une structure équatoriale  $(B_{11}\text{C})\text{CBC}$  qui ne diffère de la précédente que par la position équatoriale du carbone dans les icosaèdres  $B_{11}\text{C}$ . Les bandes présentes à des fréquences supérieures à 600  $\text{cm}^{-1}$  sont trop larges pour être attribuées avec certitude à l'un ou à l'autre des modèles. En revanche, les deux bandes étroites à 481 et 534  $\text{cm}^{-1}$  ne correspondent qu'au modèle polaire  $(B_{11}\text{C})\text{CBC}$  (Figure 51). La première a été attribuée à la rotation de la chaîne CBC autour d'un axe perpendiculaire à la direction [111] tandis que la seconde a été attribuée au mode d'oscillation des icosaèdres également identifié dans le bore  $\alpha$  [LAZZARI 1999] [VAST 2009]. Contrairement à Tallant, Lazzari [LAZZARI 1999] attribue les deux bandes à basse fréquence (vers 250 et 320  $\text{cm}^{-1}$ ), visibles pour  $\text{B}_4\text{C}$  polycristallin, à des phonons acoustiques activés par des défauts structuraux (fautes d'empilement ou macles).

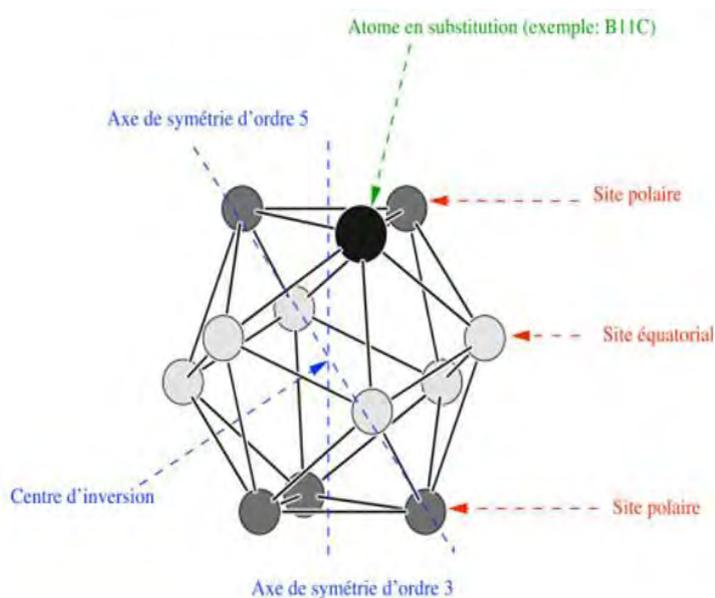


Figure 50 : Les sites cristallographiques du bore  $\alpha$ . L'axe rhomboédrique [111] est l'axe d'ordre 3 indiqué sur la figure [VAST 1998]

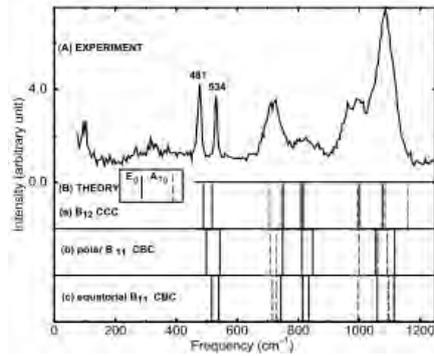


Figure 51 : Spectres Raman du monocristal  $B_4C$  (A) expérimental, (B) théoriques [LAZZARI 1999]

Les spectres Raman des matériaux B-C sont complètement différents de celui de  $B_4C$ . La Figure 52 révèle que les spectres ne contiennent que deux bandes très larges, la première centrée autour de  $600\text{ cm}^{-1}$  et la deuxième autour de  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Une telle largeur de bande révèle que le matériau est très désorganisé voire amorphe. La position de la bande située à  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspond approximativement aux modes de respiration des icosaèdres dans  $B_4C$ . Des environnements de coordination 6 du bore, similaires à ceux des icosaèdres  $B_{11}C$  dans  $B_4C$ , pourraient donc exister au sein des matériaux B-C bruts. Bien que l'analyse élémentaire de ces matériaux indique un excès de carbone par rapport à la stœchiométrie  $B_4C$ , les bandes caractéristiques du carbone (D à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et G à  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) sont absentes des spectres, sauf peut-être pour  $B_{2,20}C$  et  $B_{2,46}C$  (Figure 52 - épaulement très faible vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , également présent sur la référence de  $B_4C$ ). Ce résultat permet de conclure à l'absence de carbone libre de nature  $sp^2$  dans les matériaux B-C bruts.

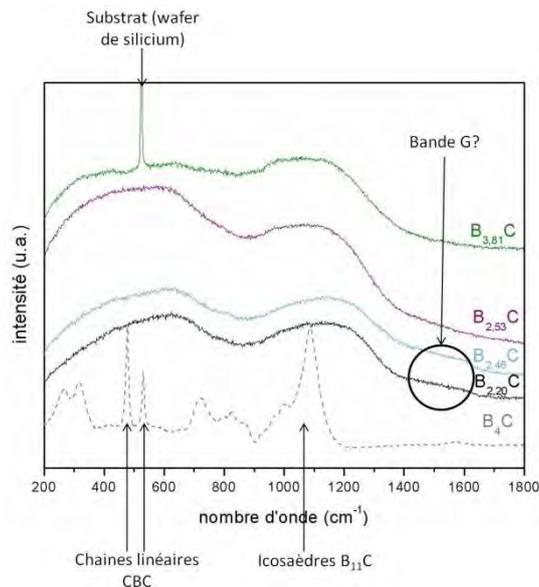


Figure 52 : Spectres Raman de la référence  $B_4C$  polycristallin et des échantillons B-C déposés selon les conditions 1, 2, 3 et 4 sur des substrats plans de type plaquette de silicium

#### 1.2.4. Diffraction des rayons X

Seuls  $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,46}C$  et  $B_{2,53}C$  ont été caractérisés par DRX car  $B_{3,81}C$  n'a pu être obtenu sous forme de poudre en assez grande quantité.

Les diffractogrammes RX des matériaux B-C révèlent qu'ils sont amorphes quelle que soit leur composition. En revanche,  $B_{2,46}C$ , synthétisé à 1000 °C, semble légèrement mieux organisé que les deux autres matériaux élaborés à 900 °C (Figure 53). Une bande large apparaît, centrée entre les pics de  $B_4C$  à 34,8 ° et 37,6 °, signalant dans ce cas une meilleure organisation du matériau lors de sa synthèse.

La DRX permet de confirmer le caractère amorphe des matériaux B-C après élaboration mais ne renseigne pas sur la structure à courte distance. Pour cela, d'autres techniques ont été utilisées, la première d'entre elle étant la RMN du solide.

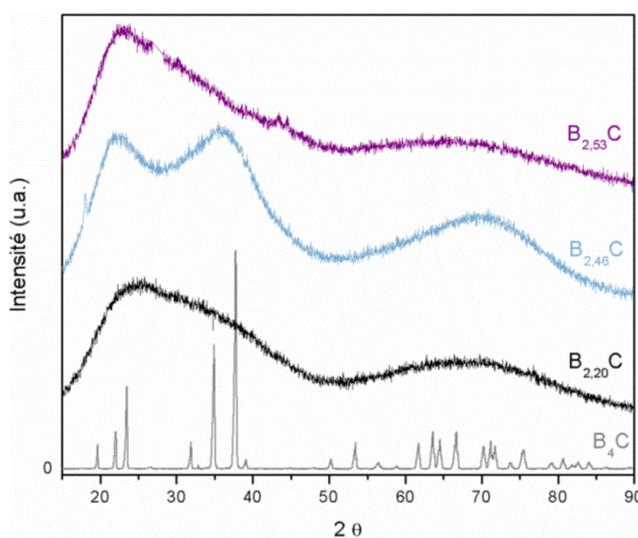


Figure 53 : Diffractogrammes RX de  $B_4C$ ,  $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,46}C$  et  $B_{2,53}C$

#### 1.2.5. $RMN^{11}B$ -MAS

Les trois matériaux étudiés par diffraction des rayons X l'ont également été par RMN du solide. Seule une étude  $RMN^{11}B$ -MAS a été réalisée. L'analyse  $RMN^{13}C$ -MAS a été tentée, mais la faible abondance du  $^{13}C$  (1,1 %) induit des temps d'acquisition longs et un faible rapport signal/bruit. De plus, du fait probablement d'une large distribution d'environnements chimiques au sein de la matrice amorphe, ils n'ont pas pu être exploités.

La Figure 54 présente les spectres  $RMN^{11}B$ -MAS de la référence  $B_4C$  et des échantillons B-C.  $B_4C$  présente un unique pic centré à -5 ppm tandis que deux pics bien

distincts sont visibles pour les matériaux B-C : un très intense à 0 ppm et le second à 53 ppm, le rapport d'intensité de ces deux pics dépendant de la composition du dépôt.

Le pic principal situé à 0 ppm est très proche en déplacement chimique du pic principal de  $B_4C$ . Dans le cas de  $B_4C$ , cette bande est attribuée aux atomes de bore dans les icosaèdres  $B_{11}C$  [HARAZONO 1996]. Ce résultat a été confirmé par Mauri [MAURI 2001] grâce à une simulation DFT du spectre de  $B_4C$  qui conclut que  $B_4C$  est très majoritairement constitué de chaînes linéaires CBC qui relient entre eux des icosaèdres  $B_{11}C$ , dans lesquels l'atome de carbone est en position polaire. La simulation d'un spectre d'un échantillon particulier révèle qu'il est constitué à 95% de la structure décrite ci-dessus, à 2,5% d'une structure comportant des icosaèdres  $B_{12}$  et à 2,5% d'une structure comprenant des icosaèdres  $B_{10}C_2$  où les deux atomes de carbone sont situés dans les sites polaires opposés [MAURI 2001]. L'étude menée par Lee [LEE 1999] a montré une similarité entre le(s) pic(s) de  $B_4C$  et ceux des bores rhomboédriques  $\alpha$  et  $\beta$ , suggérant ainsi que la présence de carbone dans les icosaèdres ne perturbe pas la réponse des atomes de bore dans les icosaèdres.

Le pic principal des matériaux B-C est légèrement décalé par rapport à celui de  $B_4C$  et sa largeur est plus élevée, quel que soit le matériau considéré (la largeur à mi-hauteur du pic est d'environ 17 ppm pour  $B_4C$  et de 28 ppm pour les matériaux B-C). Cet élargissement et le décalage de sa position, dans le cas des matériaux B-C, traduisent vraisemblablement que les environnements de coordinence 6 sont moins bien organisés que ceux de  $B_4C$ .

Le deuxième pic identifié à 53 ppm n'existe pas dans  $B_4C$ , il n'est donc pas dû à un environnement de type icosaédrique ou linéaire. Or, les matériaux B-C sont plus riches en carbone que la phase  $B_4C$  et ne comportent pas de phase carbone libre séparée de la phase carbure. Ce pic pourrait donc correspondre à un atome de bore environné d'un nombre d'atomes de carbone et de bore différents de deux ou six comme dans  $B_4C$ . Shirazaki [SHIRAZAKI 2000] a comparé les spectres  $RMN^{11}B$ -MAS de revêtements de carbone enrichis en bore en différentes proportions et du  $B_4C$ . Il a observé un épaulement entre 0 et 150 ppm dans le pic principal, caractéristique de  $B_4C$ . Cet épaulement est d'autant plus marqué que le taux de carbone est faible (Figure 55). Cette composante a alors été attribuée à des atomes de bore isolés et en substitution d'atomes de carbone. Plusieurs études ont été consacrées à la caractérisation par RMN de céramiques Si-B-C-N élaborées à partir de précurseurs polymériques [GERVAIS 2003] [SCHUMACHER 2001] [BERGER 2005]. Ces céramiques contiennent des environnements trivalents du bore  $\underline{BN}_3$ ,  $\underline{BN}_{3-x}C_x$  et  $\underline{BC}_3$ . Le

déplacement chimique du pic de  $\underline{BC}_3$  est compris entre 65 et 85 ppm [NOTH 1974]. Il est cohérent avec celui observé par Shirazaki [SHIRAZAKI 2000]. A partir de ces différentes études, le pic situé à 53 ppm dans le spectre  $RMN^{11}B$ -MAS des matériaux B-C peut raisonnablement être attribué à un environnement  $\underline{BC}_3$  isolé dans une structure amorphe. L'intensité de ce pic dépend de la composition des dépôts et croît avec la teneur en carbone (Figure 54). Comme, les unités de type icosaédrique ne peuvent contenir qu'un nombre limité d'atomes de carbone et que les entités  $B_{10}C_2$  sont de surcroît très peu nombreuses dans  $B_4C$ , ces environnements  $\underline{BC}_3$  peuvent expliquer comment les matériaux B-C accommodent l'excès de carbone par rapport à  $B_4C$ , sans que le carbone  $Csp^2$  n'apparaisse.

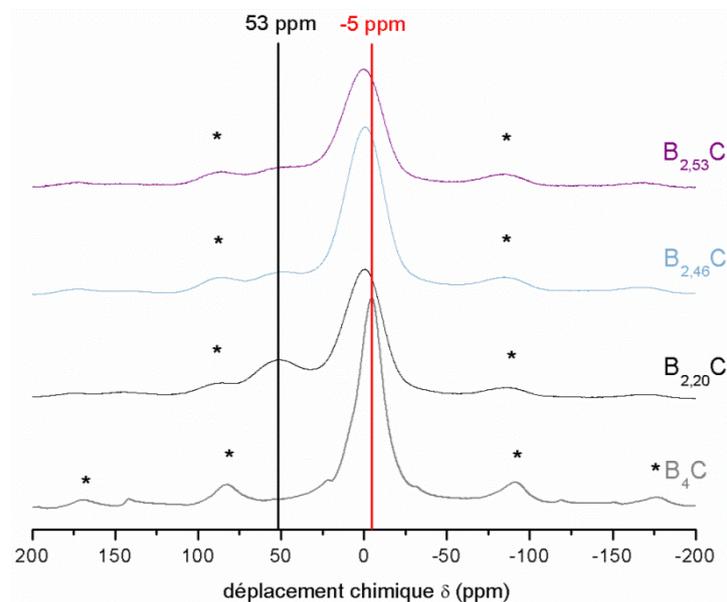


Figure 54 : Spectres  $RMN^{11}B$ -MAS de  $B_4C$  et de  $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,46}C$ ,  $B_{2,53}C$  (\* correspondent aux bandes de rotation)

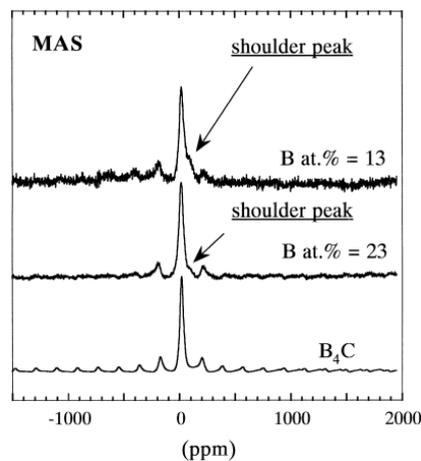


Figure 55 : Spectres  $RMN^{11}B$ -MAS de  $B_xC_{1-x}$  déposés à 1140°C et de  $B_4C$  [SHIRAZAKI 2000]

### 1.2.6. Diffusion des neutrons : détermination des fonctions de distribution de paires (PDF)

Des expériences de diffusion des neutrons ont été conduites sur deux matériaux :  $B_{2,20}C$  et  $B_{2,46}C$ , afin d'établir les fonctions de distribution de paires (PDF) ( $G(r)$ ).

Peu d'études ont été consacrées à la caractérisation de l'arrangement structurale de carbures de bore amorphes à partir de leur PDF. Mais, l'étude bibliographique permet d'identifier quelques travaux portant sur la détermination de PDF de carbures de bore amorphes élaborés par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Ces données ont été obtenues à partir de clichés de diffraction électronique. Zhou a mené une étude sur la structure de films de  $B_4C$  déposés par pulvérisation par faisceau d'ions [ZHOU 2007] pour différentes températures de substrat (100, 350, 600 et 750 °C). Les fonctions de distribution de paires ont été obtenues à partir des diagrammes de diffraction électronique par sélection d'aire (SAED). Les  $g(r)$  des matériaux élaborés à 350, 600 et 750 °C sont similaires, et seules les  $g(r)$  des matériaux élaborés à 100 et 600 °C sont présentées sur la Figure 56. Elles sont de mauvaise qualité car la fonction  $g(r)$  doit avoir une valeur de 0 jusqu'à 1 Å, ce qui n'est clairement pas le cas ici. La  $g(r)$  du matériau déposé à 100 °C présente deux premières bandes centrées à 1,4 et 2,9 Å, tandis que les premières bandes de la  $g(r)$  du matériau élaboré à 600 °C sont situées respectivement à 1,7 et 2,9 Å, le premier pic présentant un léger épaulement à 1,4 Å. Or, la distance de 1,4 Å correspond à l'écart entre les atomes de bore et de carbone dans la chaîne linéaire C-B-C [MOROSIN 1995]. Celle de 2,9 Å correspondrait, d'après Zhou, seulement à la distance entre les deux atomes de carbone des chaînes linéaires, qui seraient alors présentes au sein de ces deux matériaux. Or, des liaisons de longueur équivalente existent également au sein des icosaèdres, la présence de chaînes linéaires ne peut donc pas être confirmée. Par ailleurs, Zhou suggère que le matériau élaboré à 100 °C ne contient que des chaînes linéaires. Dans ce cas, aucune conclusion sur sa structure n'est envisageable, le matériau ne présente aucune organisation structurale marquée. La distance de 1,7 Å suggère, quant à elle, l'existence d'unités icosaédriques au sein des matériaux élaborés à 600 °C car elle correspond aux distances intra-icosaédriques. Ces résultats ne sont toutefois pas suffisants pour distinguer les différentes liaisons présentes au sein de ces matériaux.

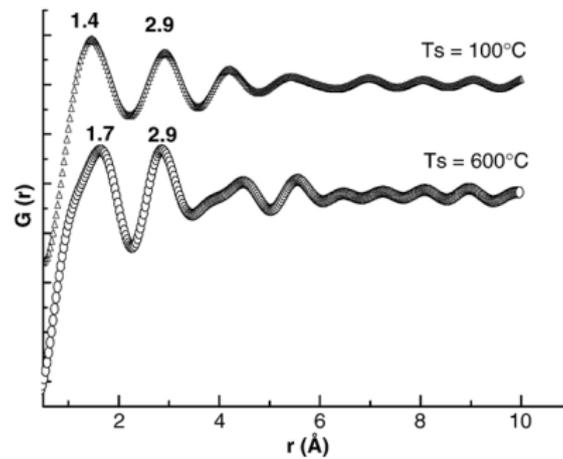


Figure 56 : PDF des couches minces de  $B_4C$  élaborés à 100 et 600°C [ZHOU 2007]

Bao a également mené une étude sur l'ordre à courte distance dans les carbures de bore amorphes déposés par pulvérisation magnétron radiofréquence [BAO 2011]. L'étude a comparé la fonction de distribution de paires de  $B_4C$  amorphe élaboré à 350 °C et obtenue à partir des diagrammes SAED, aux modèles structuraux du bore cristallin et de  $B_4C$  cristallisé. La première distance de  $B_4C$  amorphe correspond aux trois premiers pics de la PDF de  $B_{11}C(CBC)$  dans  $B_4C$  cristallisé (même dénomination que Vast [VAST 1998]) révélant la présence de liaisons de type C-B (chaîne linéaire), C (chaîne linéaire)-B (équatorial-icosaèdre) et des liaisons intraicosaédriques. Mais, à plus grande distance, les PDF sont différentes, le pic d notamment sur la Figure 57. La PDF de  $B_4C$  amorphe est plus proche de celle du bore  $\beta$  rhomboédrique. Elle présente toutefois quelques différences, en particulier un léger décalage par rapport aux pics du bore  $\beta$ . Ceci peut être la conséquence de la présence de carbone, qui distord le réseau d'icosaèdres.

Ces deux études prouvent que les PDF obtenues à partir des diagrammes SAED présentent des bandes très larges qu'il est difficile d'interpréter. Le traitement des clichés de diffraction électronique est délicat et engendre des erreurs significatives (intensité non nulle pour  $r \leq 1$  Å). C'est pour cette raison que la diffusion des neutrons a été privilégiée dans le cas des matériaux B-C de notre étude.

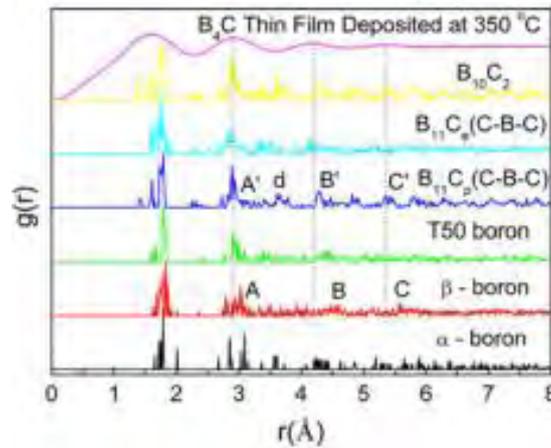


Figure 57 : PDF de modèles structuraux de bore cristallin et de carbure de bore cristallisé comparées à la PDF d'un  $B_4C$  amorphe [BAO 2011]

Les fonctions de distribution de paires réduites ont été obtenues pour deux matériaux :  $B_{2,20}C$  pour un matériau élaboré selon la condition 1 et  $B_{2,46}C$  pour un matériau élaboré selon la condition 2. Leurs PDF sont présentées Figure 58.

Cette fonction, qui est calculée à partir des facteurs de structure  $S(Q)$ , est décrite par l'équation suivante :

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q S(Q) \sin(Qr) dQ$$

Les résultats obtenus ne sont correctement exploitables que sur une courte distance, seules les trois premières bandes peuvent réellement être attribuées. Toutefois, la quantité élevée de liaisons différentes au sein de  $B_4C$ , et sans doute plus encore au sein des matériaux B-C désordonnés et plus riches en carbone, ne permet pas d'attribuer explicitement une bande à une distance interatomique et à un type de liaison particulier.

Les deux matériaux analysés ne présentent aucune bande centrée à 1,4 Å, distance correspondant aux distances interatomiques au sein de la chaîne linéaire [KIERFEL 1979] mais aussi aux distances interatomiques du graphite (1,418 Å) (Figure 58). Ce résultat confirme les résultats de spectroscopie Raman, qui mettaient en exergue l'absence de chaîne linéaire et de carbone libre au sein des matériaux B-C (II.1.2.3).

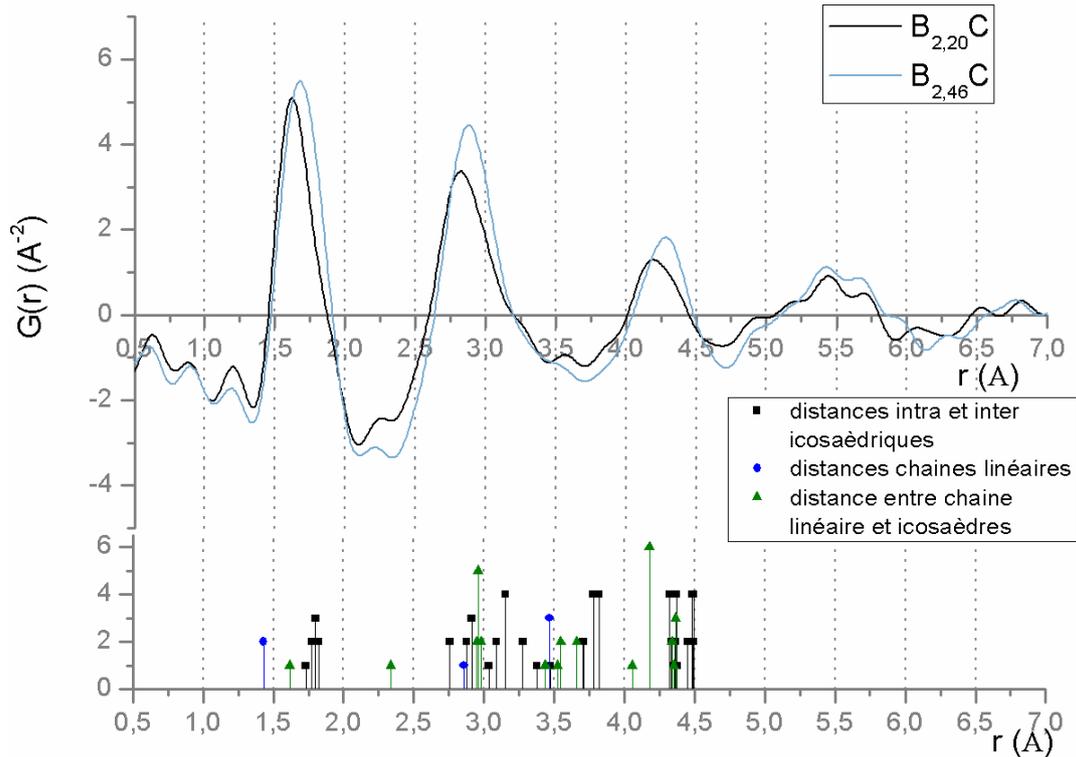


Figure 58 : Fonction de distribution de paires réduite  $G(r)$  de  $B_{2,20}C$  et de  $B_{2,46}C$  et distances interatomiques présentes au sein de  $B_4C$  cristallisé [KIERFEL 1979]

L'attribution des bandes présentes sur la PDF des matériaux B-C s'est révélée complexe. Une première bande est située à 1,6 Å pour  $B_{2,20}C$  et à 1,7 Å pour  $B_{2,46}C$ . Elle pourrait correspondre à de nombreuses liaisons de  $B_4C$  car la maille est complexe (Figure 59). Si l'on excepte les distances B-C de la chaîne linéaire, de nombreuses autres liaisons mesurent entre 1,6 et 1,8 Å dans  $B_4C$ . Citons notamment, les liaisons inter et intraicosédriques (comprises entre 1,73 et 1,82 Å) mais aussi les liaisons C(chaine linéaire)-B(icosédre, en position équatoriale), de longueur 1,62 Å (Figure 58). Par ailleurs, les liaisons intra- et inter-icosédriques sont plus nombreuses que celles reliant les chaînes linéaires aux icosédres (nombre et intensité plus élevés). Une supposition serait alors d'attribuer majoritairement la première bande aux liaisons inter et intra icosédriques, c'est-à-dire à des environnements hexacoordonnés du bore. Augmenter la proportion de carbone au sein du matériau engendre un décalage du sommet de la bande vers les faibles distances (i.e. vers la distance correspondant aux liaisons C(chaine)-B(icosédre)). Or, les chaînes linéaires n'existent pas dans les matériaux B-C brut d'élaboration. Cependant, les densités élevées des matériaux (proche de celle de  $B_4C$ ) permettent de supposer l'existence de carbone  $sp^3$  isolé au sein de la matrice amorphe  $a-B_xC$ . Le décalage du sommet de la bande pourrait alors signifier que la quantité de carbone  $sp^3$  augmente au sein du matériau.

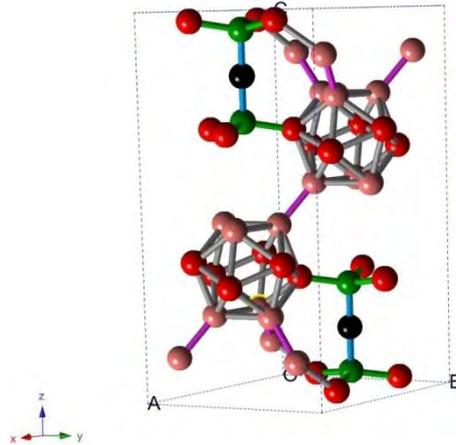


Figure 59 : Premières distances interatomiques existantes dans la maille  $B_{13}C_2$  en considérant que les icososaèdres ne sont constitués que d'atomes de bore [KIERFEL 1979] (atomes rouges :  $B_{\text{equatorial}}$ , rose :  $B_{\text{polaire}}$ , noirs :  $B_{\text{chaîne}}$ , vert :  $C_{\text{chaîne}}$  ; liaisons grises : intra-icosaedriques, rose : inter-icosaedriques, bleu : chaîne linéaire, vert : chaîne linéaire- icosaedres)

L'attribution de la deuxième bande, correspondant à la deuxième sphère de coordination, s'est révélée encore plus complexe. Celle de  $B_{2,20}C$  est située à 2,82 Å tandis que celle de  $B_{2,46}C$  est située à 2,88 Å. Or, un nombre élevé de liaisons interatomiques présentent des longueurs de cet ordre. Ce sont des distances C-C (chaîne linéaire), C-B ou encore B-B (Figure 60). Aucune attribution ne peut être effectuée dans ce cas, car toutes les distances interatomiques présentent des longueurs trop proches les unes des autres.

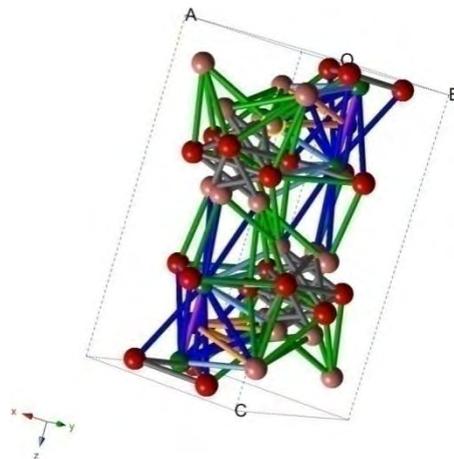


Figure 60 : Deuxièmes distances interatomiques existantes dans la maille  $B_{13}C_2$  en considérant que les icososaèdres ne sont constitués que d'atomes de bore [KIERFEL 1979] (atomes rouges :  $B_{\text{equatorial}}$ , rose :  $B_{\text{polaire}}$ , noirs :  $B_{\text{chaîne}}$ , vert :  $C_{\text{chaîne}}$  ; liaisons bleu ciel : B-C, bleu B-C (plus longue), orange : B-C, grises : intra-icosaedriques, vert :  $B_{\text{eq}}-B_{\text{eq}}$ )

En résumé, la détermination des fonctions de distribution de paires de  $B_{2,20}C$  et  $B_{2,46}C$  révèlent :

- L'absence de liaisons de type C-C de type graphitique, confirmant ainsi l'absence de carbone libre au sein des matériaux
- L'absence de distances interatomiques correspondant à la chaîne linéaire C-B-C, confirmant ainsi l'absence des chaînes linéaires
- La présence probable d'environnements de type C-sp<sup>3</sup> (reliés à des atomes de bore)
- La présence de distances correspondant à des liaisons intra-icosaédriques qui permet de supposer l'existence d'environnements de coordinence 6
- Le léger décalage de la position des bandes vers les faibles distances lorsque le matériau s'enrichit en carbone, suggérant un accroissement de la quantité de Csp<sup>3</sup> au sein du matériau.

Pour confirmer les résultats obtenus par les techniques d'analyse volumique employées, des caractérisations physicochimiques de surface complémentaires ont été réalisées. Leur but est en particulier de valider l'existence d'environnements du bore tricoordonné  $\underline{BC}_3$  ou encore du carbone de coordinence 4  $\underline{CC}_x\text{B}_{4-x}$ , comme le suggèrent la RMN<sup>11</sup>B-MAS et la diffusion des neutrons.

### 1.2.7. Spectroscopie photoélectronique :XPS

#### 1.2.7.1. Pic B1s

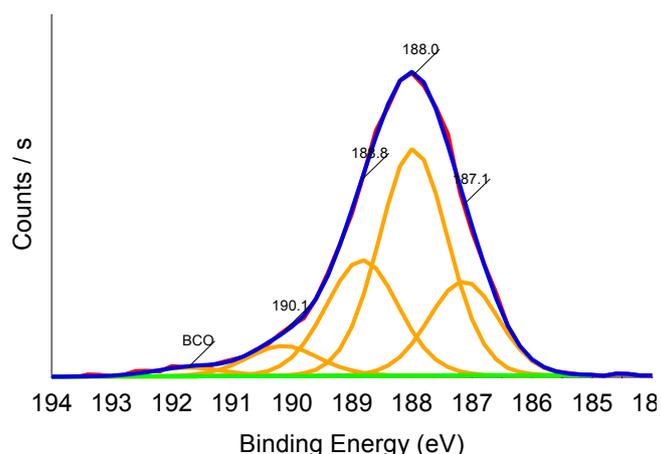
L'étude XPS du pic B1s des matériaux B-C requiert de connaître les énergies de liaison des photoélectrons préalablement acquises sur des composés standards. Le carbure de bore rhomboédrique  $B_4C$  a été dans un premier temps étudié car sa structure complexe donne lieu à de nombreux environnements du bore, caractérisés chacun par une énergie sur le spectre XPS. Un morceau de  $B_4C$  pressé à chaud (GoodFellow) a été fracturé et inséré très rapidement (en moins d'une minute) dans la chambre de préparation de l'XPS afin d'en minimiser le contact avec l'air, et ainsi former le moins d'oxyde de surface possible.

La décomposition du pic B1s (Figure 61) révèle cinq composantes signifiant qu'au minimum cinq environnements coexistent au sein de  $B_4C$  (Tableau 13).

Composante	Position (eV)
Composante 1	187,1
Composante 2	188,0
Composante 3	188,8
Composante 4	190,1
Composante 5	191,7

Tableau 13 : Position des composantes du pic B1s de B<sub>4</sub>C

Du point de vue de l'électronégativité des atomes voisins du bore, les composantes présentes à haute énergie devraient correspondre à des liaisons B-O et celles à basse énergie à des liaisons B-B ou B-C. Plusieurs équipes ont étudié l'environnement du bore au sein de divers matériaux par dessommation des composantes XPS. Les matériaux étudiés sont le carbone de type graphitique enrichi en bore ([JACQUES 1995], [CERMIGNANI 1995], [LIU 2009], [SHIRAZAKI 2000]) et le carbure de bore élaboré par diverses méthodes ([AHN 2005], [KOKAI 2001], [HU 1998], [SALIMIJAZI 2004], [ZENG 2001]). Bien que les positions des composantes varient légèrement d'une étude à l'autre, dans la plupart des cas, les interprétations sont similaires.

Figure 61 : Composantes du pic B1s de B<sub>4</sub>C

Si l'on excepte les travaux de Ahn [AHN 2005] qui attribuent la composante la plus électronégative à des liaisons B-C et la composante suivante à des liaisons B-B, l'attribution des composantes du pic B1s de B<sub>4</sub>C est la même pour tous les auteurs. Elle est résumée dans le Tableau 14.

Auteur	Energie (eV)	attribution	Auteur	Energie (eV)	attribution
[KOKAI 2001]	188,6	B-B	[SALIMIJAZI 2004]	187,8	B-C dans B <sub>4</sub> C
	190,6	B-C		189,5	B-C dans B <sub>4</sub> - <sub>x</sub> C
	193	B-O		191,6	B-O
[ZENG 2001]	187,8	B-C dans B <sub>4</sub> C	[HU 1998]	188,4	B-C dans B <sub>4</sub> C
	190,3	B-C <sub>x</sub>		191,4	B-O <sub>x</sub> C <sub>y</sub>
	192,3	B-C <sub>x</sub>			

Tableau 14 : Composantes du pic B1s de B<sub>4</sub>C issues de la littérature

Ces données sont cependant insuffisantes pour différencier les environnements présents au sein de B<sub>4</sub>C : le bore en position icosaédrique (deux positions coexistent : équatoriale et polaire, les atomes dans ces positions étant liés à un nombre différent d'atomes de carbone) et l'atome de bore en position centrale dans la chaîne linéaire CBC.

Le recours à des travaux portant sur d'autres familles de matériaux se révèle alors nécessaire pour progresser dans cette compréhension. L'étude servant de référence à de nombreux auteurs est celle menée par Cermignani *et al.* sur les carbones enrichis en bore [CERMIGNANI 1995]. En utilisant les différences d'électronégativité et les différents environnements présents au sein de matériaux de référence (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et B<sub>4</sub>C), il a identifié les composantes présentées dans la Figure 62. Concernant les pyrocarbones enrichis en bore, l'attribution des composantes a été réalisée en considérant le bore trivalent. Les matériaux synthétisés contiennent 5 environnements, attribués en fonction de l'électronégativité des atomes associés et en considérant que le pic principal de B<sub>4</sub>C est situé à 187,5 eV (Tableau 15). Les composantes successives, à plus haute énergie, sont attribuées aux différents degrés d'oxydation du bore dans un environnement trivalent.

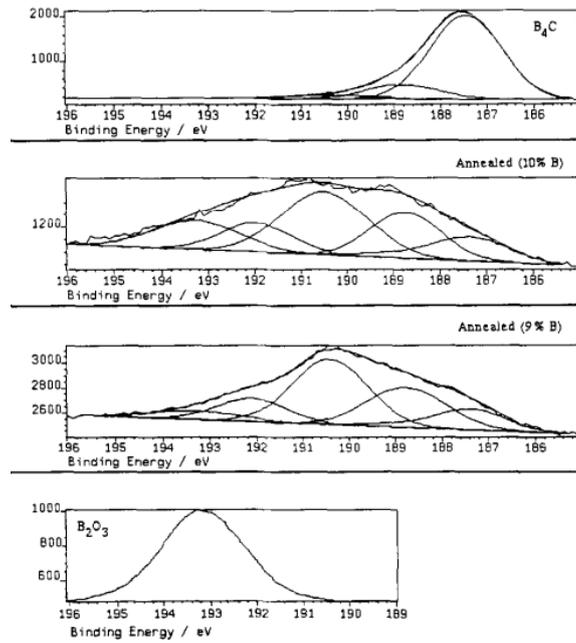


Figure 62 : Dessommation du pic B1s de B<sub>4</sub>C, des carbones riche en bore et de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon Cermignani [CERMIGNANI 1995]

Energie (eV)	187,5 eV	188,5 eV	190,5 eV	192,2 eV	193,2 eV
Environnement	Pic principal de B <sub>4</sub> C				BO <sub>3</sub>

Tableau 15 : Attribution des environnements aux composantes du pic B1s des carbones dopés bore de Cermignani [CERMIGNANI 1995]

Par la suite, les revêtements de pyrocarbone enrichis par différents taux de bore et élaborés par CVD ont été étudiés par Jacques [JACQUES 1995] pour des applications de type interphases dans les composites SiC/SiC. Les attributions proposées sont similaires à celles de Cermignani (Tableau 16) et ont été confirmées par Li *et al.* [LI 2009] qui ont également analysé ce type de matériaux.

Energie (eV)	193,2 eV	192 eV	190 eV	188,8 eV	187,8 eV	187 eV
Environnement	BO <sub>3</sub>				« B <sub>4</sub> C » (liaisons B-C)	Bore massif, liaisons B-B

Tableau 16 : Attribution des composantes du pic B1s aux environnements présents au sein de pyrocarbures enrichis en bore [JACQUES 1995]

Shirazaki *et al.* [SHIRAZAKI 2000] ont proposé des attributions légèrement différentes. Trois composantes B1s (Figure 63) correspondant à trois environnements ont été identifiées :

- Une liaison B-C à 188,6 eV qui correspond à un épaulement à plus haute énergie du pic principal de B<sub>4</sub>C
- Un environnement de type B<sub>4</sub>C à 187,1 eV (atomes de bore liés à des atomes de bore)
- Un environnement de type bore substitué au carbone dans le pyrocarbone (environnement tricoordonné BC<sub>3</sub>) à 188,1 eV (liaison B-C)

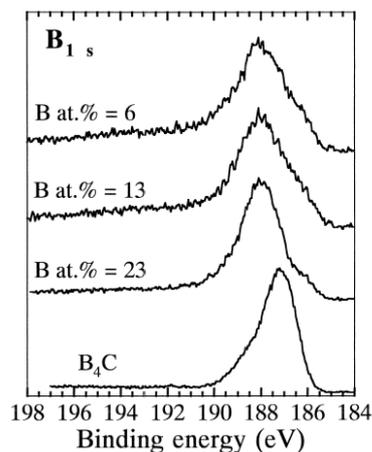


Figure 63 : Spectres XPS B1s de B<sub>4</sub>C et de pyrocarbones dopés à différents taux de bore [SHIRAZAKI 2000]

En conclusion, les attributions des diverses composantes réalisées sur carbone enrichi en bore sont voisines quels que soient les auteurs de l'étude. Par soucis de cohérence, les résultats obtenus par Jacques [JACQUES 1995], sur le même spectromètre que celui utilisé au cours de ces travaux, serviront de référence dans cette étude.

Les attributions de B<sub>4</sub>C de référence ont été réalisées à partir des informations provenant de la littérature. Elles permettent d'attribuer directement deux composantes B1s : la composante à 191,7 eV à un environnement BCO<sub>2</sub> et la composante à 190,1 eV à un environnement de type BC<sub>2</sub>O. L'attribution des autres composantes se révèle plus complexe.

D'après les travaux de Jacques, la composante située à 188,8 eV correspond à un environnement de type BC<sub>3</sub> présent dans les matériaux de type pyrocarbone enrichis en bore, où les atomes de bore sont en substitution d'atomes de carbone. Cependant, B<sub>4</sub>C ne contient pas d'environnements BC<sub>3</sub> mais les environnements BC<sub>2</sub> des chaînes linéaires, ainsi que les environnements BB<sub>6</sub> et BB<sub>5</sub>C des icosaèdres. Dans le cas de B<sub>4</sub>C, la différence d'énergie de photoélectrons entre BC<sub>2</sub> et BC<sub>3</sub> étant probablement trop faible pour les distinguer, la

composante située à 188,8 eV est attribuée au bore de la chaîne linéaire  $\underline{C}BC$  (environnement  $\underline{BC}_2$ ).

Les deux dernières composantes à 188 et 187,1 eV ont des énergies plus faibles. La composante à 188 eV est usuellement associée à  $B_4C$  par les auteurs sans préciser les environnements atomiques concernés [CERMIGNANI 1995] [JACQUES 1995] ; tandis que la composante à 187,1 eV est très proche en énergie de la composante principale du bore pur cristallisé. Ces deux composantes peuvent être associées à des environnements du bore dans les icosaèdres. La composante à 188 eV peut être attribuée à un environnement plus riche en carbone (i.e.  $\underline{BB}_5C$ ) que celui correspondant à la composante située à 187,1 eV (i.e.  $\underline{BB}_6$ ). Ces éléments sont résumés dans le Tableau 17 :

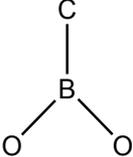
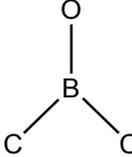
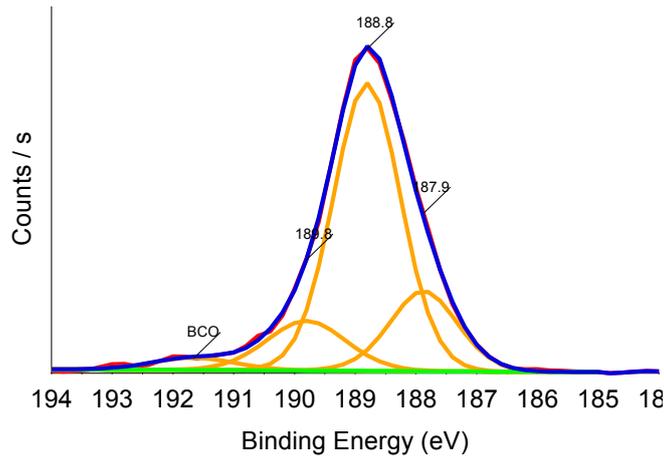
Energie (eV)	191,7 eV	190,1 eV	188,8 eV	188,0 eV - 187,1 eV
Environnement			$\underline{C}BC$	$\underline{BB}_6, \underline{BB}_5C, \underline{BB}_4C_2$

Tableau 17 : Attribution des composantes du pic B1s de  $B_4C$

En se fondant sur cette distribution de composantes, un matériau de composition  $B_{3,81}C$  (déterminée par microsonde électronique WDS) proche de  $B_4C$ , a tout d'abord été analysé. La composition de surface de  $B_{3,81}C$  déterminée par XPS est 42%<sub>at</sub> C + 37%<sub>at</sub> B + 18%<sub>at</sub> O + 2%<sub>at</sub> N + 1%<sub>at</sub> Si (contamination). La dessommation du pic B1s de  $B_{3,81}C$  révèle 4 composantes correspondant à 4 environnements du bore (Figure 64). La composante à 187,1 eV n'est pas présente, signifiant qu'il n'y a pas d'environnement proche de celui des clusters de bore élémentaires.

D'après les caractérisations réalisées par spectroscopie Raman et RMN, des motifs désordonnés apparentés aux icosaèdres sont présents dans les matériaux B-C bruts. La composante située à 187,9 eV pourrait alors être associée aux environnements hexacoordonnés du bore riche en carbone (par exemple  $\underline{BB}_5C$  ou  $\underline{BB}_4C_2$ ).


 Figure 64 : Spectre XPS du pic B1s de  $B_{3,81}C$ 

La composante à 188,8 eV correspond dans  $B_4C$  au bore en position centrale dans la chaîne linéaire C-B-C. Or la spectroscopie Raman et la diffusion des neutrons ont montré que les chaînes linéaires n'existent pas dans ces matériaux. Par ailleurs, les analyses par RMN du solide ont révélé la présence d'environnements  $\underline{BC}_3$ . Dans les matériaux B-C, il est probable que cette composante corresponde à un environnement  $\underline{BC}_3$  [JACQUES 1995] car la différence d'énergie de liaison est sans doute trop faible entre les configurations  $\underline{BC}_2$  et  $\underline{BC}_3$ .

Les composantes situées à plus haute énergie, à 189,8 et 191,6 eV, correspondent à des environnements trivalents oxydés du bore.

L'attribution des différentes composantes du spectre du dépôt  $B_{3,81}C$  est résumée Tableau 18.

Environnement	Bicosaédrique dans un environnement riche en carbone					
	$B_{3,81}C$	$B_{2,20}C$	187,9 eV	188,8 eV	189,8 eV	191,6 eV
<b>Energie (eV)</b>	$B_{3,81}C$	$B_{2,20}C$	187,9 eV	188,8 eV	189,8 eV	191,6 eV
			187,8 eV	188,8 eV	189,8 eV	190,8 eV

 Tableau 18 : Attribution des composantes du pic B1s de  $B_{3,81}C$  et de  $B_{2,20}C$ 

Un second matériau plus riche en carbone ( $B_{2,20}C$ ) a également été analysé. En surface, il est composé de : 46 %<sub>at</sub> C + 36 %<sub>at</sub> B + 15 %<sub>at</sub> O + 2 %<sub>at</sub> N + 1 %<sub>at</sub> Si. Les composantes identifiées lors de la dessommation du pic B1s sont les mêmes que celles de  $B_{3,81}C$  (Figure 65), l'attribution des composantes, qui a donc été réalisée de façon similaire, est résumée Tableau 18. Par ailleurs, le rapport d'intensité  $I_{\underline{BC}_3}/I_{\underline{Bico}}$  augmente lorsque le matériau s'enrichit en carbone. Ceci confirme les résultats de RMN<sup>11</sup>B-MAS qui avaient déjà

montré que lorsque la proportion de carbone augmente au sein des matériaux B-C, l'intensité du pic  $\underline{BC}_3$  augmente, signifiant une présence accrue de ces environnements.

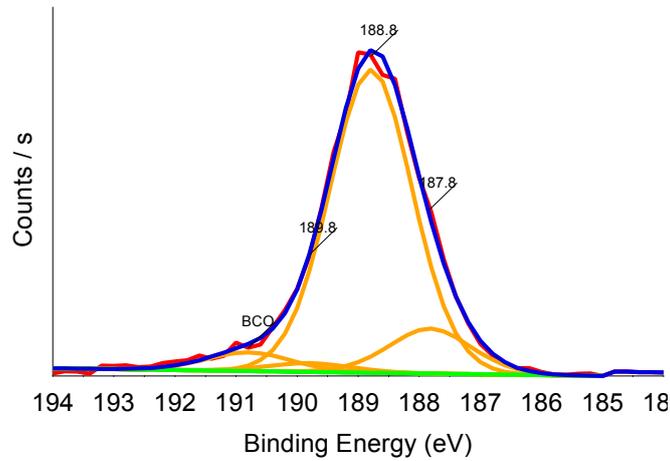


Figure 65 : Spectre XPS du pic B1s de  $B_{2,20}C$

1.2.7.2. Pic C1s

Les pics C1s de  $B_4C$  et des matériaux B-C ont également été étudiés. Les environnements du carbone sont plus nombreux que ceux du bore. En effet, sept composantes sont visibles sur le spectre de l'échantillon de  $B_4C$ .

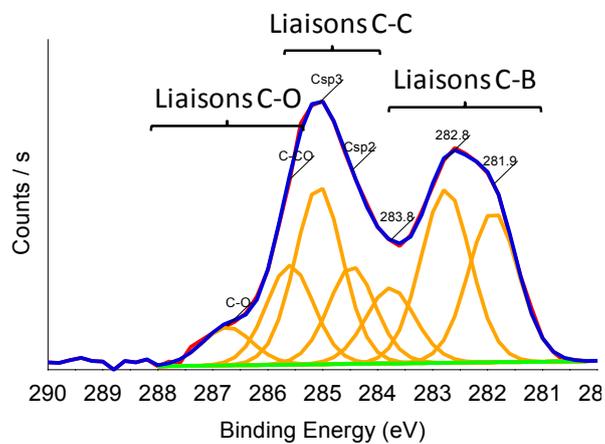


Figure 66 : Spectre XPS du pic C1s de  $B_4C$  et attribution

Composante	Energie (eV)
1	286,7
2	285,6
3	285,1
4	284,5
5	283,8
6	282,8
7	281,9

Tableau 19 : Position des composantes du pic C1s de  $B_4C$

Dans les travaux cités en référence pour les spectres B1s de matériaux contenant également du carbone, le pic C1s a été peu étudié. Citons notamment Salimijazi *et al.* [SALIMIJAZI 2005], Hu *et al.* [HU 1998] ou encore Kokai *et al.* [KOKAI 2001] qui ont décomposé le pic C1s en trois composantes (Tableau 20).

Ces attributions ne permettent toutefois pas d'associer une composante XPS à chacun des environnements du carbone, car, dans notre cas, B<sub>4</sub>C rhomboédrique contient au minimum sept environnements différents.

On observe également, sur le spectre C1s de B<sub>4</sub>C, une composante qui correspond à la même énergie (284,5 eV) que celle relative à Csp<sup>2</sup>. Cependant, nous avons montré que les environnements Csp<sup>2</sup> n'existent ni dans B<sub>4</sub>C ni dans les dépôts B-C. Nous n'avons en conséquence pas indexé cette composante.

	Energie (eV)	attribution		Energie (eV)	attribution
[KOKAI 2001]	282,9	C-B	[SALIMIJAZI 2004]-B <sub>4</sub> C de référence	281,2	C-B dans B <sub>4</sub> C
	285,5	C-C		284,4	Carbone amorphe
	286,2	C-O		288	C-O
[HU 1998]	283,5	Carbure (B <sub>4</sub> C)	[SALIMIJAZI 2004]-B <sub>4</sub> C étudié	282,5	C-B de B <sub>4</sub> C
	284,5	Carbone aliphatique (C-sp <sup>3</sup> )		284,4	Carbone amorphe
	286-288	C-O		286,2	C-O

Tableau 20 : Attribution des composantes du pic C1s de B<sub>4</sub>C d'après la bibliographie

La complexité du spectre et de la structure de B<sub>4</sub>C rend l'attribution des nombreuses composantes du pic C1s peu réaliste. Par conséquent, l'étude du pic C1s ne sera que peu développée dans le cas des matériaux B-C. Malgré tout, l'analyse XPS confirme la présence de C-sp<sup>3</sup> dans B<sub>4</sub>C (carbone des chaînes linéaire C-B-C) et un nombre significatif de liaisons C-B qui seraient situées, aussi bien dans les icosaèdres que dans les chaînes linéaires C-B-C.

La comparaison du pic C1s de B<sub>4</sub>C avec ceux de B<sub>2,20</sub>C et B<sub>3,81</sub>C (Figure 67 et Figure 68) ne révèle qu'une seule composante correspond aux environnements CC<sub>6-x</sub>B<sub>x</sub>. En revanche, la composante correspondant à un environnement C-sp<sup>3</sup> est toujours présente. Cet environnement semble présent même dans les matériaux amorphes, bien qu'il ne soit sans

doute pas attribué au carbone C-sp<sup>3</sup> des chaînes linéaires car elles ne sont pas encore formées. La dessommation doit également inclure une composante correspondant à l'hybridation C-sp<sup>2</sup> pour représenter correctement le spectre expérimental, alors que cet environnement n'est pas présent dans nos matériaux.

Ces résultats montrent les limitations de cette technique, liées parfois à l'ambiguïté des attributions des énergies des liaisons, mais aussi au fait qu'il s'agit d'une analyse d'extrême surface.

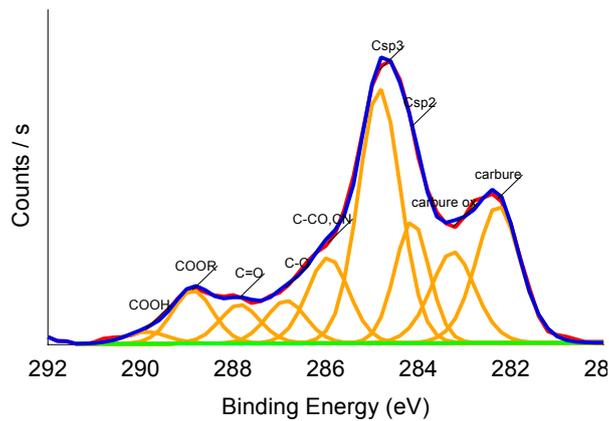


Figure 67 : Spectre XPS du pic C1s de B<sub>3,81</sub>C

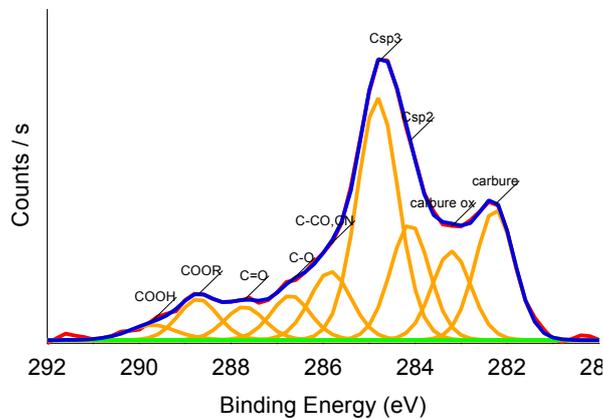


Figure 68 : Spectre XPS du pic C1s de B<sub>2,20</sub>C

### 1.2.8. Spectroscopie d'absorption X : XANES

En complément des résultats XPS, des analyses XANES ont été réalisées sur les matériaux B-C. Même si cette analyse est également de surface (la profondeur d'analyse est toutefois plus élevée : 10 nm contre 3-5 nm pour l'XPS), les résultats obtenus devraient contribuer à différencier les environnements chimiques du bore et du carbone au sein des matériaux. La présence d'environnements  $\underline{BC}_3$  et l'absence de carbone sp<sup>2</sup> dans les céramiques B-C

amorphes, révélées respectivement par RMN<sup>11</sup>B-MAS et spectroscopie Raman mais pas totalement validées par XPS, pourraient être ainsi confirmées.

### 1.2.8.1. Etude bibliographique

Pour analyser les résultats XANES, il est nécessaire de disposer de composés de référence. Dans le cas des matériaux B-C, B<sub>4</sub>C et le graphite ont notamment été analysés et les travaux de deux équipes ont servis de base de données expérimentales :

- Les travaux de Jimenez *et al.* ayant comme thème l'analyse XANES du carbure de bore B<sub>4</sub>C [JIMENEZ 1999]
- Les travaux de Caretti *et al.* qui ont caractérisé par XANES un carbure de bore B<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> amorphe obtenu par co-évaporation [CARETTI 2008]

Jiménez *et al.* ont utilisé la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et l'absorption des rayons X (XANES) d'échantillons B<sub>4</sub>C de grande pureté (cible de PVD). Ces auteurs ont ainsi pu identifier plusieurs pics des spectres XANES aux seuils B1s et C1s de B<sub>4</sub>C brut et traité thermiquement entre 1273 et 2173 °C. Des références de graphite, diamant et nitrure de bore hexagonal et cubique (h-BN et c-BN) ont également été analysées.

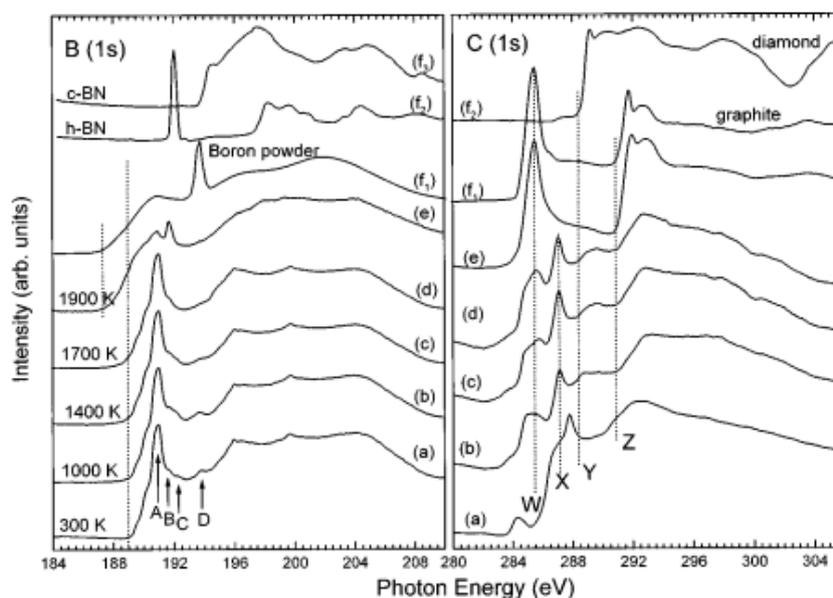


Figure 69 : Spectres XANES aux seuils B1s et C1s du carbure de bore en fonction de la température de traitement thermique [JIMENEZ 1998]

Les spectres au seuil du bore (Figure 69) ne présentent pas de différences majeures quant à la nature des liaisons avec les atomes de bore jusqu'à une température de traitement de 1773 °C.

Le seuil apparaît à 189 eV, l'intensité augmentant fortement jusqu'à former un pic, nommé A, à 190,9 eV, et attribué aux états  $\pi^*$ . Des composantes moins intenses sont ensuite visibles respectivement à 191,7 eV (B), 192,3 eV (C) et 193,7 eV (D), D étant la plus intense des trois. Pour une température de traitement de 1973 °C, seul le pic B apparaît. L'origine des pics est encore peu claire sauf pour le pic D qui semble être associé à l'environnement  $\text{BO}_3$  de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Les pics B et C sont sans doute eux aussi la conséquence de l'oxydation de surface, car le spectre du matériau traité à 1973 °C ne présente plus ces pics. A 2173 °C, la modification du spectre révèle une décomposition du carbure de bore et la formation par ségrégation de deux nouvelles phases (une riche en carbone et l'autre riche en bore). Par comparaison des spectres avec des molécules de carborane  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  [HITCHCOCK 1997], formées d'icosaèdres  $\text{B}_{10}\text{C}_2$  terminés par des hydrogènes (absence de chaîne C-B-C), il a été déduit que le premier pic à 190,9 eV (A) ne correspond pas à des liaisons intericosaédriques mais plutôt à des liaisons entre un atome de bore des icosaèdres et un atome de carbone des chaînes C-B-C ou aux liaisons à l'intérieur même de la chaîne C-B-C.

Les spectres au seuil du carbone établis par Jimenez *et al.* sont également représentés sur la Figure 69. Leur échantillon traité à 2173 °C est similaire à un échantillon de graphite et ils ont donc supposé qu'à haute température, une ségrégation du carbone par décomposition de  $\text{B}_4\text{C}$  se produit à la surface. Les deux composantes visibles sur le spectre brut, à 286,7 et 287,7 eV, qui correspondent à une liaison  $\pi^*$  C=O dans les matériaux traités à basse température, disparaissent au-dessus de 1273 °C. A cette température, on observe un double pic à 284,9 et 285,6 eV (nommé W), associé aux liaisons  $\pi$  graphitiques ( $E_{\text{liaisons } \pi \text{ graphite}} = 285,4 \text{ eV}$ ), un pic à 287,1 eV (nommé X) et deux seuils, l'un à 288 eV (nommé Y), correspondant à un carbone  $\text{sp}^3$  (type diamant), et l'autre à 291 eV (nommé Z), correspondant aux niveaux  $\sigma^*$  d'un carbone  $\text{sp}^2$  (type graphite). Un tel spectre traduit que les atomes de carbone d'un carbure de bore présentent une hybridation mixte  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ . Plus précisément, d'après Jimenez et par comparaison avec les closo-carboranes, les pics X, Y, Z correspondraient à des atomes de carbone présents au sein des icosaèdres tandis que le pic W correspondrait aux atomes de carbone de la chaîne linéaire CBC.

Caretti *et al.* ont étudié la structure de carbures de bore  $\text{B}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0,1 < x < 0,95$ ) formés par PVD à température ambiante, à partir de la co-évaporation d'atomes de bore et de carbone [CARETTI 2008]. Les spectres XANES aux seuils du bore et du carbone en fonction du taux de carbone au sein du matériau sont présentés dans la Figure 70 (les pourcentages indiqués correspondent au taux atomique de carbone au sein du matériau). Sur les spectres XANES

B1s, quatre pics apparaissent,  $B_0$  à 189,7 eV,  $B_1$  à 191 eV,  $B_3$  à 192,4 eV et  $B_4$  à 194 eV. Ces composantes ont été attribuées essentiellement à des environnements tricoordonnés du bore :

- $B_0$  à un environnement  $\underline{BC}_3$  (dédduit par comparaison avec les spectres B1s de h-BN et les spectres EXELFS obtenus sur des films du composé hypothétique  $BC_3$  [KRISHNAN 1991])
- $B_1$  à un environnement  $\underline{BC}_2$  ( [ ] correspondant à une lacune ou un atome d'oxygène)
- $B_3$  à un environnement  $\underline{BC}$  [ ]<sub>2</sub>
- $B_4$  à un environnement  $\underline{BO}_3$ , identique à celui du bore dans  $B_2O_3$ .

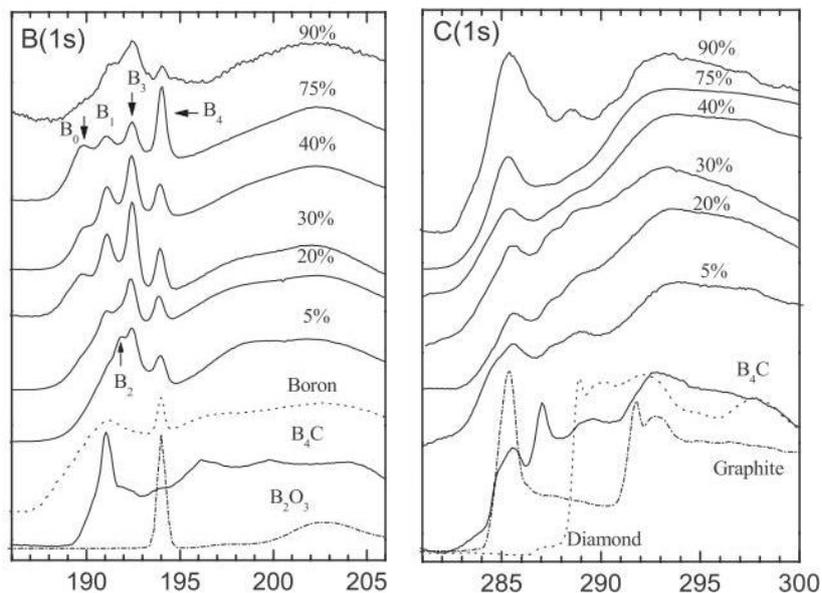


Figure 70 : Spectres XANES B1s et C1s des matériaux  $B_xC_{1-x}$  en fonction du taux de carbone au sein du matériau [CARETTI 2008]

Pour un taux de carbone allant jusqu'à 50% dans les matériaux, les spectres XANES C1s des matériaux  $B_xC_{1-x}$  ressemblent à celui du carbure de bore de référence. Trois épaulements à 285,6, 287,2 et 288,7 eV sont visibles, le premier correspondant aux carbones de la chaîne linéaire CBC, le second est observé dans les différentes phases de carbure de bore cristallisé et le dernier est associé au premier niveau  $\sigma^*$  dans  $B_4C$ , présent aussi dans les carbures de bore non stœchiométriques. Quand la quantité de carbone augmente, les pics correspondant au carbure de bore disparaissent au profit d'un seul pic très intense présent à 285,4 eV, associé à la transition  $\pi^*$  du graphite.

### 1.2.8.2. Résultats obtenus sur les matériaux B-C

Les quatre matériaux B-C présentés précédemment,  $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,46}C$ ,  $B_{2,53}C$  et  $B_{3,81}C$ , ont été analysés par XANES aux seuils B1s et C1s. Des caractérisations par XPS ont préalablement été réalisées dans la même chambre d'analyse afin de déterminer la composition de surface de ces matériaux. Ces analyses ont révélé la présence d'oxygène en surface : par exemple, environ 8,8 %<sub>at</sub> d'oxygène est présent à la surface de  $B_{2,46}C$  alors qu'en volume, cette quantité est inférieure au pourcent. Tout comme l'XPS, le XANES est une analyse d'extrême-surface qui révèle donc des environnements oxydés du bore, dus à la contamination de surface et qui n'existent pas à cœur du matériau.

Comme l'on fait les auteurs des travaux décrits précédemment, une référence  $B_4C$  ainsi qu'un graphite (HOPG) ont été analysés dans les mêmes conditions que les céramiques (Si)-B-C. Les spectres ont également été comparés à ceux des dépôts de Caretti *et al.* [CARETTI 2008] de composition  $B_{0,25}C_{0,75}$  pour le seuil du bore et  $B_{0,95}C_{0,05}$  pour celui du carbone ainsi qu'aux références  $B_2O_3$  et diamant de Jimenez *et al.* [JIMENEZ 1998].

#### ➤ Seuil B1s

Les spectres XANES au seuil B1s des matériaux B-C présentent tous quatre bandes situées à 189,9, 191,4, 192,5 et 194,1 eV (dans le domaine des transitions  $\pi^*$ ), dont les intensités dépendent de l'échantillon, et une bande large centrée à environ 202 eV (transition  $\sigma^*$ ) (Figure 71).

La bande large centrée à 202 eV est similaire à celle observée pour  $B_4C$ . Cette bande est associée aux icosaèdres de  $B_4C$  par Jimenez *et al.* [JIMENEZ 1998]. Nous avons vu précédemment que les matériaux B-C ne contiennent pas d'icosaèdres  $B_{11}C$  parfaits mais des motifs irréguliers où les atomes de bore sont situés dans des environnements de coordinence 6, proches de ceux présents dans les icosaèdres de  $B_4C$ , comme cela avait déjà été suggéré par la spectroscopie Raman et la RMN  $^{11}B$ -MAS.

La bande située à 194,1 eV est également présente dans le spectre de  $B_2O_3$  et dans le revêtement  $B_{0,25}C_{0,75}$  de Caretti *et al.*. Dans  $B_4C$ , elle a été attribuée à des environnements de type  $\underline{B}O_3$  qui résultent de l'oxydation de surface des matériaux B-C et non de leur structure à cœur.

Dans ses matériaux, Caretti *et al.* a associé la bande située à 192,5 eV à des environnements tricoordonnés  $\underline{BC}[\ ]_2$  ( $[\ ] = \text{lacune}$ ), principalement de type oxyde mixte  $\underline{BCO}_2$ . Les spectres des dépôts B-C de la présente étude ressemblent fortement à ceux des matériaux étudiés par Caretti *et al.* Par comparaison, le pic situé à 192,5 eV des matériaux B-C a donc été attribué à un environnement de type  $\underline{BC}[\ ]_2$  ou  $\underline{BCO}_2$  qui provient lui aussi de l'oxydation de surface des matériaux.

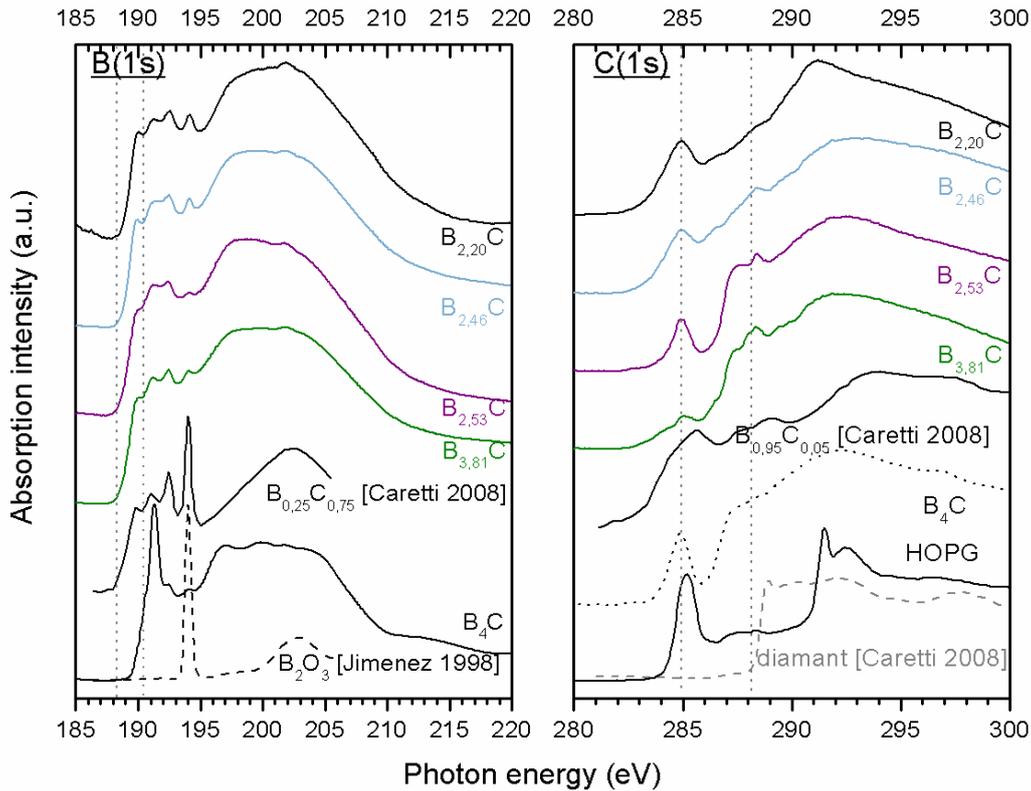


Figure 71 : Spectres XANES aux seuils B1s et C1s de quatre matériaux B-C et de références [CARETTI 2008] [JIMENEZ 1998]

La bande située à 191,4 eV correspond à la bande principale du carbure de bore. D'après Jimenez *et al.*, elle correspondrait à un atome de bore hexacoordonné entouré d'un ou deux atomes de carbone dans les icosaèdres. Ce pic témoignerait donc de la présence d'environnements hexacoordonnés du bore similaires à ceux des icosaèdres dans  $B_4C$ .

La bande présentant la plus faible énergie est située à 189,9 eV. Elle n'est pas présente sur le spectre B1s de  $B_4C$ , mais une bande similaire existe au sein du spectre B1s du revêtement  $B_{0,25}C_{0,75}$ , riche en carbone, étudié par Caretti *et al.*. Ces derniers l'ont attribué à des environnements trivalents  $\underline{BC}_3$ . Une telle similitude entre les spectres des matériaux B-C et ceux des revêtements  $B_{1-x}C_x$  de Caretti confirme que des environnements  $\underline{BC}_3$  existent bien au sein des dépôts B-C, comme l'avait déjà suggéré les spectres RMN<sup>11</sup>B-MAS.

➤ Seuil C1s

Les spectres XANES au seuil C1s présentent une bande principale située à 284,9 eV, suivie d'un seuil (éventuellement accompagné d'une bande selon la composition), à 288,2 eV et enfin une bande large centrée à 292 eV (Figure 71).

La bande située à 284,9 eV peut être attribuée aussi bien aux transitions  $\pi^*$  d'un carbure de bore qu'à celles du graphite. La bande large à 292 eV est plus proche de celle du spectre de  $B_4C$  que de la transition  $\sigma^*$  du graphite, beaucoup plus étroite. Elle semble toutefois s'affiner pour le dépôt  $B_{2,20}C$ , matériau le plus riche en carbone (Figure 71). Or, quelle que soit la composition des matériaux B-C, la spectroscopie Raman (II.1.2.2.1) n'a pas mis en évidence la présence de carbone  $Csp^2$  de type graphitique. La bande située à 284,9 eV correspond donc vraisemblablement aux transitions  $\pi^*$  d'un carbure de bore. Jimenez *et al.* ont attribué cette bande aux atomes de carbone  $Csp^3$  situés entre les icosaèdres, aux extrémités de la chaîne linéaire dans le cas de  $B_4C$ . Or, nous avons vu précédemment que les matériaux B-C bruts ne contiennent pas de chaînes linéaires CBC entre les motifs icosaédriques distordus, mais plutôt des environnements  $\underline{BC}_3$ . La bande à 284,9 eV serait alors attribuée, dans le cas des dépôts B-C, à des carbones  $Csp^3$ , dans un environnement  $\underline{CB}_4$ , reliant les icosaèdres distordus entre eux. Quant à la bande large des transitions  $\sigma^*$ , elle pourrait être dans ce cas attribuée aux atomes de carbone présents au sein des icosaèdres distordus.

Le seuil accompagné d'une bande à 288,2 eV est situé au même endroit que le seuil principal du diamant, étayant là encore l'hypothèse de la présence d'environnements tétraédriques du carbone  $Csp^3$ . La présence d'atome de carbone  $Csp^3$  isolés dans le réseau amorphe, plutôt que de carbone libre  $Csp^2$  (comme attendu par l'équilibre thermodynamique) expliquerait la valeur élevée de la densité des matériaux B-C qui est proche de la valeur de  $B_4C$  cristallisé alors que les matériaux B-C sont totalement amorphes.

### 1.3. Confrontation des résultats expérimentaux avec la simulation

Les simulations de trempe de liquide par dynamique moléculaire *ab initio* sont de plus en plus utilisées pour étudier la structure de matériaux amorphes préparés dans la plupart des cas par PVD (Physical vapor deposition). Parmi les matériaux étudiés, on compte par exemple, des carbones amorphes (a-C) et carbones amorphes tétraédriques (ta-C) [MARKS 1996] ou encore des céramiques amorphes Si-B-C-N [HOUSKA 2005]. Récemment, cette méthode a également été appliquée au cas du carbure de bore amorphe [IVASHCHENKO 2009].

Ivashchenko *et al.* ont simulé la trempe de liquide composé de 120 (maille rhomboédrique) et 135 atomes (maille cubique) à la densité du cristal et avec une vitesse de trempe de  $0,840 \text{ K.fs}^{-1}$ . Ils ont montré que ni les chaînes linéaires CBC ni les icosaédres complets  $B_{11}C$  ne sont présents dans ces matériaux. Par ailleurs, ils observent la présence d'atomes en coordinence 3 (par exemple  $\underline{BC}_3$ ), comme nous l'avons déterminé dans les matériaux de la présente étude.

Afin de contribuer à interpréter les résultats expérimentaux et d'avoir une représentation plus globale de la structure des céramiques B-C, une simulation similaire a été réalisée par Jean-Marc Leyssale chercheur au LCTS, à partir de la composition  $B_{2,46}C$  et pour une densité correspondant à la densité expérimentale de ce matériau. Le calcul a été effectué à partir de 216 atomes (i.e. 154 atomes de bore et 62 atomes de carbone), c'est-à-dire à peu près le double du système choisi par Ivashchenko *et al.*.

La température de départ de la trempe est de 4000 K afin que les atomes de bore et de carbone diffusent librement dans le système. La trempe est réalisée jusqu'à une température de 0 K à des vitesses de  $0,165 \text{ K.fs}^{-1}$  entre 4000 et 2500 K,  $0,041 \text{ K.fs}^{-1}$  entre 2500 et 1500 K et  $0,165 \text{ K.fs}^{-1}$  entre 1500 et 0 K (c'est-à-dire entre 5 et 20 fois plus lentement que celle utilisée par Ivashchenko *et al.*).

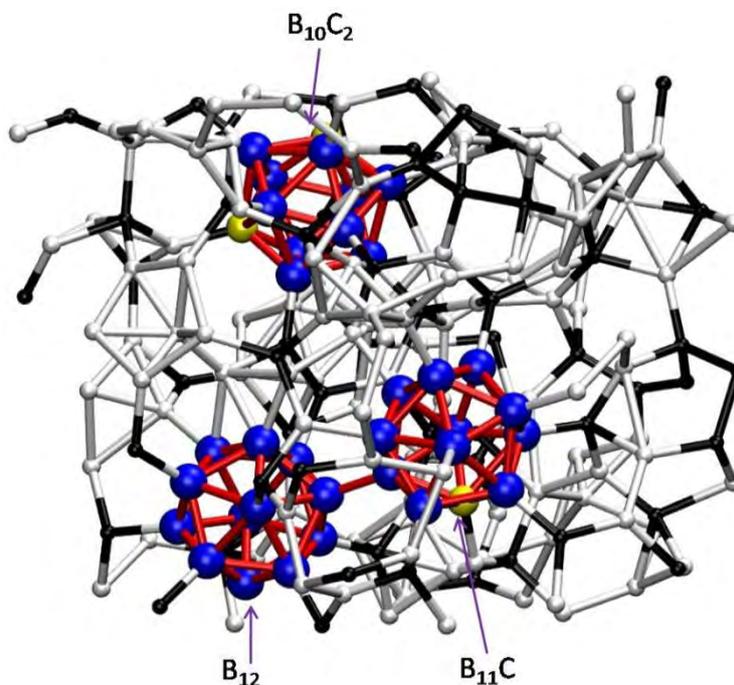


Figure 72 : Représentation de la structure de  $B_{2,46}C$  obtenue par trempe moléculaire (les atomes blancs et bleus dans les icosaédres correspondent aux atomes de bore et les noires ou jaunes dans les icosaédres à ceux de carbone)

Le modèle obtenu est représentée Figure 72. On constate la présence :

- De quelques unités icosaédriques complètes. En effet, trois icosaèdres sont visibles, mais tous ne sont pas de type  $B_{11}C$ , comme cela est le cas dans  $B_4C$  [MAURI 2001]. Un icosaèdre  $B_{11}C$ , un  $B_{10}C_2$  et un  $B_{12}$  sont visibles (Figure 72).
- D'atomes de bore et de carbone en coordination 6 qui correspondent à des motifs de type icosaédriques incomplets
- D'atomes de bore tricoordonnés ( $\underline{BC}_2B$  ou  $\underline{BC}_3$ ) (Figure 73)
- D'atomes de carbone  $sp^3$  ( $\underline{CB}_4$  principalement) (Figure 73).

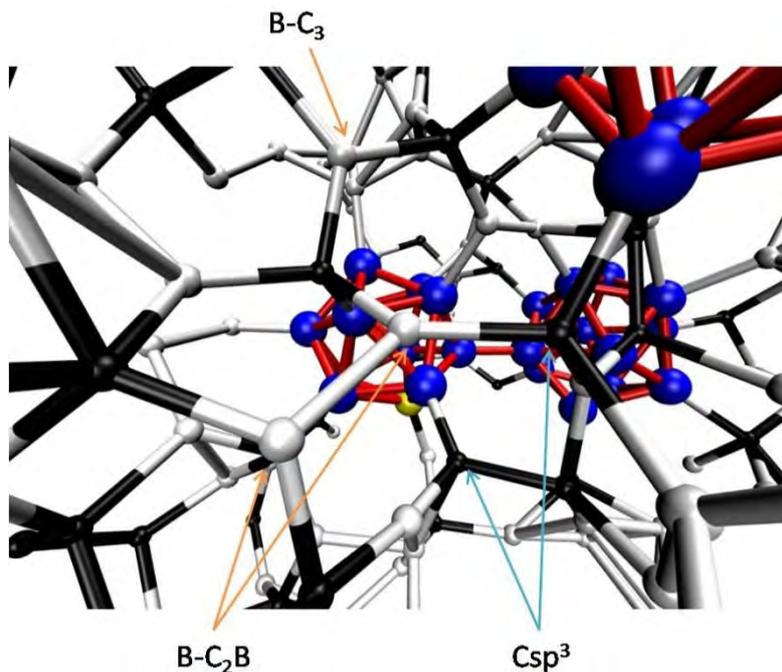


Figure 73 : Zoom de la structure de  $B_{2,46}C$  montrant les différents environnements du bore et du carbone (les atomes blancs et bleus dans les icosaèdres correspondent aux atomes de bore et les noirs ou jaunes dans les icosaèdres à ceux de carbone)

Les proportions des différents environnements ont été calculées (Tableau 21). Concernant les atomes de bore, les environnements tricoordonnés les plus fréquents sont  $\underline{BC}_3$  (9 atomes) et  $\underline{BC}_2B$  (10 atomes) (en bleu dans le Tableau 21). La majorité des atomes de bore sont engagés dans des environnements hexacoordonnés (en orange dans le Tableau 21), 32 dans des environnements  $\underline{BB}_5C$ , 11 dans  $\underline{BB}_6$  et 15 dans  $\underline{BB}_4C_2$ . Par ailleurs, une forte proportion d'environnements désordonnés existent, tels que quelques atomes de bore en site tétraédrique

( $\underline{BB}_2C_2$ ) et surtout des atomes de bore pentacoordonnés ( $\underline{BB}_3C_2$ ,  $\underline{BB}_4C$  et  $\underline{BB}_2C_3$ ), correspondant sans doute à des motifs icosaédriques défectueux.

NC\NB	0	1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	1	6	11	3
1	0	0	4	5	11	32	1	0
2	0	10	11	17	15	1	0	0
3	9	6	5	4	0	0	0	0
4	2	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 21 : Nombre d'atomes de bore lié à des atomes de bore et de carbone (154 atomes ont été considérés)

Trois atomes de carbones (Tableau 22) sont situés dans des environnements  $\underline{CB}_6$ , ce sont ceux appartenant aux trois icosaoédres formés lors de la trempe (Figure 72). Une grande majorité des atomes de carbone (38 atomes sur 62 considérés) sont dans des environnements tétraédriques ( $sp^3$ ) (écrits en vert dans le Tableau 22), principalement dans des sites  $\underline{CB}_4$ . Seulement deux atomes de carbone sont dans des environnements trivalents ( $\underline{CBC}_2$  et  $\underline{CC}_3$ ). Une proportion non négligeable d'atomes de carbone pentavalents existe. Ils peuvent probablement être considérés comme des environnements  $sp^3$  ou  $\underline{CB}_{6-x}C_x$  défectueux.

NC\NB	0	1	2	3	4	5	6
0	0	0	0	3	24	16	3
1	0	0	0	10	1	0	0
2	0	1	4	0	0	0	0
3	1	0	0	0	0	0	0

Tableau 22 : Nombre d'atomes de carbone liés à des atomes de bore et de carbone (62 atomes ont été considérés)

La présence d'atomes de bore et de carbone hexacoordonnés et d'unités icosaoédriques est en accord avec les résultats obtenus par RMN<sup>11</sup>B-MAS et par spectroscopie Raman (II.2.3 et II.2.5).

La présence d'atomes de bore tricoordonnés dans ce modèle avait également été montrée expérimentalement grâce notamment aux résultats de RMN<sup>11</sup>B-MAS et de XANES au seuil du bore B(1s). En revanche, les résultats expérimentaux ne permettent pas d'identifier la présence d'environnements mixtes tels que  $\underline{BC}_2B$ , alors qu'ils existent d'après le modèle. Les différents travaux de la littérature ne font état que d'environnements de type  $\underline{BC}_3$  [GERVAIS 2003] [CARETTI 2008], mais la différence d'électronégativité trop faible rend la distinction expérimentale entre  $\underline{BC}_2B$  et  $\underline{BC}_3$  très difficile et peut justifier qu'aucun travail antérieur ne mentionne l'existence des environnements  $\underline{BC}_2B$ .

La présence d'environnements C-sp<sup>3</sup> était suggérée par la densité élevée du matériau et par la présence d'un épaulement caractéristique sur le spectre XANES au seuil C(1s). Elle est validée grâce à la simulation, qui montre par ailleurs que ces sites sont principalement de type  $\underline{\text{CB}}_4$ .

Le facteur de structure  $S(Q)$  et la PDF obtenus par diffusion des neutrons ont été comparés à ceux calculés à partir du modèle (Figure 74).  $S(Q)_{\text{exp}}$  présente cinq bandes localisées entre 2 et 10  $\text{\AA}^{-1}$ . Si l'on excepte quelques différences d'intensité, le facteur de structure calculé est très proche de celui déterminé expérimentalement. La même conclusion peut être déduite de la comparaison des PDF calculée et expérimentale. Un bon accord existe donc entre les résultats expérimentaux et la simulation, qui semble représenter fidèlement la structure locale du matériau.

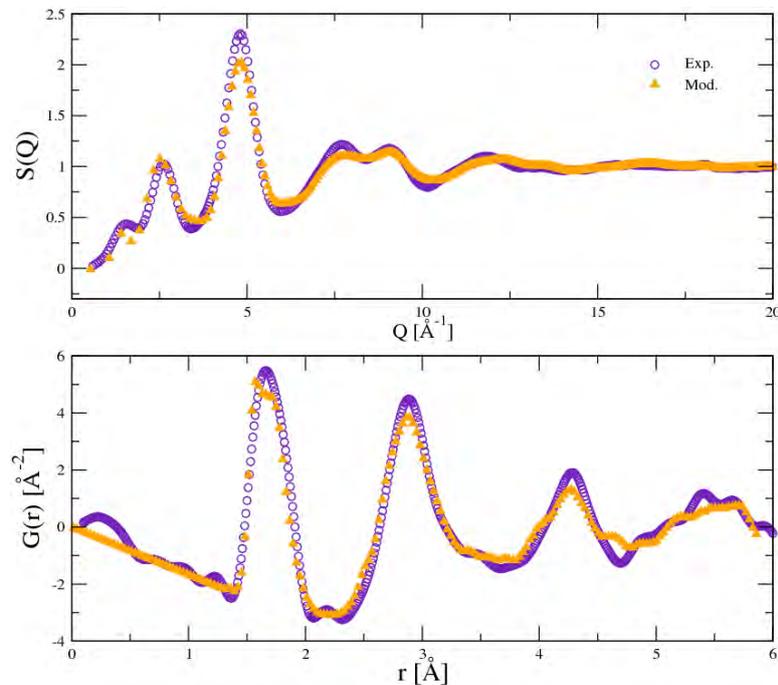


Figure 74 : Facteurs de structures  $S(Q)$  et PDF de  $\text{B}_{2,46}\text{C}$  déterminé expérimentalement par diffusion des neutrons et calculé

#### 1.4. Conclusion : structure des matériaux B-C

L'utilisation de multiples techniques de caractérisation a permis de déterminer précisément la structure des céramiques B-C.

Ces céramiques sont constituées d'une phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  qui contient quelques unités icosaédriques complètes, ces motifs étant reliés entre eux par des sites tricoordonnés  $\underline{\text{BC}}_3$  du bore et tétracoordonnés  $\underline{\text{CB}}_4$  du carbone, expliquant ainsi la densité élevée de ces matériaux.

Les matériaux B-C bruts ne présentent pas de chaîne linéaire CBC, contrairement à B<sub>4</sub>C. Aucune technique de caractérisation n'a révélé la présence de carbone sp<sup>2</sup>, bien que ces matériaux soient excédentaires en carbone par rapport à la stœchiométrie de B<sub>4</sub>C. La présence de sites BC<sub>3</sub> et de motifs icosaédriques riches en carbone pourrait permettre d'accommoder cet excès sans qu'il apparaisse sous la forme d'une phase indépendante.

Ces résultats expérimentaux sont en excellent accord avec un modèle structural obtenu par dynamique moléculaire ab initio.

Enrichir le matériau en carbone engendre peu de modifications de la structure du matériau brut, même s'il y a vraisemblablement une évolution de la proportion des différents sites. La seule conséquence visible expérimentalement est l'augmentation de la quantité d'environnements BC<sub>3</sub> au sein du matériau.

## 2. Etude de la structure des matériaux Si-B-C

### 2.1. Choix des matériaux

De nombreux dépôts Si-B-C ont été réalisés afin d'obtenir des matériaux présentant des compositions significativement différentes. Le domaine de composition initiale de la phase gazeuse étudiée est une extension du domaine étudié par Berjonneau [BERJONNEAU 2006] :

$$8 \leq \alpha = \frac{Q_{H_2}}{Q_{MTS}} \leq 25 \text{ et } 0,2 \leq \beta = \frac{Q_{MTS}}{Q_{BCl_3}} \leq 3,3$$

La pression totale a été maintenue dans tous les cas à 5 kPa. Les premiers dépôts ont été réalisés à 900°C. La composition élémentaire des matériaux obtenus et leur vitesse de dépôt sont présentées dans le Tableau 23. Une large gamme de composition des dépôts a été obtenue en faisant varier  $\alpha$  et  $\beta$ . Il est à remarquer que les rapports (Si/C)<sub>at</sub> et (B/C)<sub>at</sub> des dépôts varient fortement, bien que le silicium et le carbone soient apportés dans les mêmes proportions dans la phase gazeuse ((Si/C)<sub>at</sub> = 1 dans CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (MTS)). Ceci traduit le fait que les précurseurs effectifs de Si et de C sont en réalité des espèces indépendantes issues de la décomposition en phase gazeuse du MTS (par exemple SiCl<sub>3</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub><sup>•</sup>, CH<sub>4</sub>) et de réactivités potentiellement très différentes [BERJONNEAU 2007]. Pour l'ensemble des conditions étudiées, la concentration en silicium varie entre 5 et 36 %<sub>at</sub>, alors que le taux de carbone varie entre 26 et 39 %<sub>at</sub>.

$\alpha$	$\beta$	Vitesse de dépôt ( $\mu\text{m.h}^{-1}$ )	Composition élémentaire			
			B (% <sub>at</sub> )	C (% <sub>at</sub> )	Si (% <sub>at</sub> )	O (% <sub>at</sub> )
8	1	0,6	44,3*	36,8*	17,6*	1,3*
12	1	1,8	46,7*	34,2*	16,7*	2,4*
25	1	0,6	47,9*	35,8*	14,5*	1,8*
12	0,2	0,9	56,7*	36,4*	5,4*	1,6*
12	0,3	0,4	68,7*	26,4*	4,5*	0,4*
16	0,6	0,9	66*	26,3*	7,5*	0,2*
12	3,3	0,5	33,8*	37,4*	28,4*	0,4*
20	3,3	0,4	24,2*	38,2*	36,3*	1,3*

Tableau 23 : Compositions élémentaires et vitesse de dépôt des matériaux Si-B-C en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$   
 (\* composition déterminée par spectroscopie d'électrons Auger, \* composition déterminée par microsonde X), T = 900°C et p=5 kPa

### 2.1.1. Influence du paramètre $\alpha$ sur la composition du dépôt

Pour cette étude,  $\beta$  a été fixé à une valeur de 1. Pour cette valeur, seules des variations très faibles de la composition sont observables lorsque  $\alpha$  varie entre 8 et 25. La variation du paramètre  $\alpha$  a pour effet de faire varier simultanément la dilution du MTS et de  $\text{BCl}_3$ , le rapport entre ces deux gaz ( $\beta$ ) restant constant. L'effet de l'augmentation de la concentration en hydrogène est complexe car il a tendance à favoriser la réduction des espèces borées et siliciées et donc le dépôt de bore et de silicium au détriment de celui de carbone. A cette température, c'est la réactivité des espèces borées (par exemple  $\text{HBCl}_2$ ) qui prédomine sur celles des espèces siliciées et impose la composition du dépôt. [BERJONNEAU 2007].

### 2.1.2. Influence du paramètre $\beta$ sur la composition du dépôt

Pour cette étude,  $\beta$  varie entre 0,3 et 3,3, alors qu' $\alpha$  est fixé à la valeur de 12. D'après l'étude thermodynamique menée par Goujard [GOUJARD 1994], lorsque  $\beta$  augmente (la proportion de MTS augmente par rapport à celle de  $\text{BCl}_3$ ), la concentration en SiC augmente alors dans le solide à l'équilibre au détriment de la concentration en carbure de bore. Du point de vue de la réactivité chimique, l'augmentation de  $\beta$  conduit à une concentration plus élevée en MTS et  $\text{H}_2$  dans la phase gazeuse, ce qui engendre la formation et la consommation des intermédiaires réactionnels siliciés, alors qu'elle contribue à diminuer la quantité des espèces borées au sein de la phase gazeuse, et donc la quantité de bore au sein du dépôt. Ces constatations sont issues des travaux de Berjonneau [BERJONNEAU 2006], et sont confirmées dans le cadre de cette étude : les concentrations en silicium et en carbone augmentent de façon significative lorsque  $\beta$  augmente (Tableau 23).

### 2.1.3. Influence de l'augmentation de la température sur la composition et la vitesse de dépôt

Une augmentation de la température de 900 à 1000 °C engendre une augmentation de la vitesse de dépôt des céramiques Si-B-C. Pour les rapports de débit des précurseurs  $\{\alpha = 12, \beta = 1\}$ , l'augmentation de la température a moins d'influence sur la composition et la vitesse du dépôt que dans le cas de la condition  $\{\alpha = 12, \beta = 3,3\}$ . L'augmentation de la température conduit à une augmentation notable de la quantité de silicium et à une forte diminution de la concentration en bore au sein du dépôt (Tableau 24). Berjonneau explique ce phénomène par un changement de mécanisme de dépôt. En dessous de 900 °C, la vitesse de dépôt est contrôlée par la réaction des précurseurs borés et des hydrocarbures, avec une énergie d'activation modérée. En revanche, au dessus de 900 °C, la réactivité des espèces siliciées devient prépondérante, cette transition se traduisant par une augmentation de la vitesse de dépôt et de l'énergie d'activation. De plus, un suivi par spectroscopie IRTF a montré qu'augmenter la température de dépôt engendre une consommation plus forte des chlorosilanes et conduit ainsi à une augmentation de la concentration en silicium au sein du dépôt [BERJONNEAU 2006].

L'accroissement de la vitesse de dépôt et l'enrichissement du dépôt en silicium lorsque la température varie de 900 à 1000 °C est d'autant plus marqué que la phase gazeuse est riche en MTS (i.e. lorsque  $\beta$  augmente).

$\alpha$	$\beta$	Température (°C)	Vitesse de dépôt ( $\mu\text{m.h}^{-1}$ )	Composition élémentaire			
				B (% <sub>at</sub> )	C (% <sub>at</sub> )	Si (% <sub>at</sub> )	O (% <sub>at</sub> )
12	1	900	1,8	46,7*	34,2*	16,7*	2,4*
12	1	1000	3	38,6*	41,6*	18,7*	1,1*
12	3,3	900	0,5	33,8*	37,4*	28,4*	0,4*
12	3,3	1000	2,9	18,7*	40,5*	40,4*	0,3*

Tableau 24 : Influence de la température sur la composition des dépôts pour  $p = 5$  kPa (\* composition déterminée par spectroscopie d'électrons Auger, \* composition déterminée par microsonde X)

### 2.1.4. Choix des matériaux

Etudier l'influence de la composition des dépôts sur la structure du matériau nécessite non seulement de choisir des dépôts de compositions différentes, mais également des conditions qui conduisent à des vitesses de dépôts suffisamment élevées pour que les matériaux soient obtenus en quantité suffisante pour la réalisation de certaines caractérisations en volume (DRX, RMN ou encore diffusion des neutrons).

Quatre conditions de dépôts ont été choisies (Figure 75) :

- Condition 1 :  $\{\alpha = 16, \beta = 0,6, T = 900^\circ\text{C}, p = 5 \text{ kPa}\}$  conduisant à un dépôt riche en bore et contenant peu de silicium ( $66\%_{\text{at}} \text{ B} + 26,3\%_{\text{at}} \text{ C} + 7,5\%_{\text{at}} \text{ Si} + 0,2\%_{\text{at}} \text{ O}$ ). Dans la suite du mémoire, ce matériau sera nommé  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$ .
- Condition 2 :  $\{\alpha = 12, \beta = 1, T = 1000^\circ\text{C}, p = 5 \text{ kPa}\}$  conduisant à un dépôt plus riche en silicium ( $38,6\%_{\text{at}} \text{ B} + 42,1\%_{\text{at}} \text{ C} + 18,7\%_{\text{at}} \text{ Si} + 1,1\%_{\text{at}} \text{ O}$ ). Le matériau associé sera nommé  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ .
- Condition 3 :  $\{\alpha = 12, \beta = 3,3, T = 900^\circ\text{C}, p = 5 \text{ kPa}\}$  conduisant à un dépôt de composition ( $33,8\%_{\text{at}} \text{ B} + 37,4\%_{\text{at}} \text{ C} + 28,4\%_{\text{at}} \text{ Si} + 0,4\%_{\text{at}} \text{ O}$ ). Le matériau associé sera nommé  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$ .
- Condition 4 :  $\{\alpha = 12, \beta = 3,3, T = 1000^\circ\text{C}, p = 5 \text{ kPa}\}$  conduisant à un dépôt de composition ( $18,7\%_{\text{at}} \text{ B} + 40,5\%_{\text{at}} \text{ C} + 40,4\%_{\text{at}} \text{ Si} + 0,3\%_{\text{at}} \text{ O}$ ). Le matériau associé sera nommé  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$ .

Les quatre compositions sont très proches du quasi-binaire  $\text{SiC} + \text{B}_4\text{C}$ . Excepté la composition  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$ , qui se situe dans le domaine ternaire  $\text{B}_4\text{C} + \text{Si} + \text{SiC}$ , toutes les compositions appartiennent au domaine triphasé  $\text{B}_4\text{C} + \text{C} + \text{SiC}$  du diagramme de phase. Comme pour les céramiques B-C, un excès de carbone est attendu à l'équilibre thermodynamique pour les trois premières compositions. Un très léger excès de silicium pourrait être présent dans le dépôt 4, l'incertitude sur la composition du dépôt rend cependant l'écart en composition avec le quasi-binaire difficilement quantifiable.

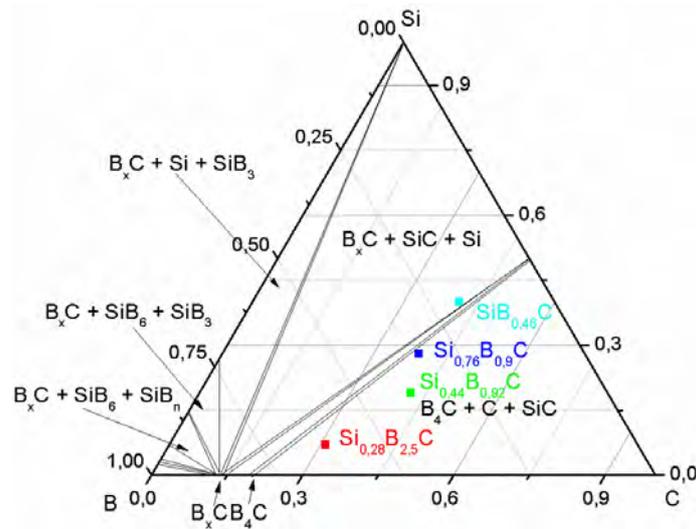


Figure 75 : Composition des dépôts Si-B-C dans le diagramme ternaire Si-B-C

## 2.2. Caractérisations physico-chimiques des céramiques Si-B-C

Les caractérisations employées pour déterminer la structure des céramiques Si-B-C sont les mêmes que celles employées pour la caractérisation des matériaux B-C et complétées par d'autres spécifiques au silicium (RMN<sup>29</sup>Si-MAS). Ainsi, l'influence du taux de silicium sur la structure des céramiques peut être déterminée.

### 2.2.1. Mesure de densité par pycnométrie hélium

La densité des matériaux Si-B-C a été mesurée par pycnométrie Hélium et comparée à une densité de référence calculée en appliquant une loi de mélange aux phases à l'équilibre : SiC, B<sub>4</sub>C, C<sub>graphitique</sub> et éventuellement Si pour SiB<sub>0,46</sub>C. D'après les calculs, une augmentation significative de la densité théorique avec la quantité de silicium est attendue au sein du dépôt (Tableau 25). Ceci s'explique par la densité du carbure de silicium (i.e. 3,21) qui est relativement élevée par comparaison avec celle des autres constituants.

Conformément à ce qui est attendu à l'équilibre thermodynamique, la littérature rapporte que les matériaux Si-B-C élaborés à haute température incluent des cristallites de SiC [CARRERE 1996] [BERJONNEAU 2006]. Les densités mesurées devraient pour cette raison être nettement supérieures à celles des matériaux B-C.

Les trois matériaux contenant du carbone en excès par rapport à la composition du quasi-binaire B<sub>4</sub>C + SiC présentent des valeurs de densité expérimentale voisines. La densité mesurée est supérieure à la valeur théorique pour Si<sub>0,28</sub>B<sub>2,5</sub>C, très proche de cette valeur pour

$\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  et inférieure à la valeur théorique pour  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$ . Le fait que la densité mesurée de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  soit très proche de la valeur théorique pourrait être le résultat de la température d'élaboration particulière de ce matériau (1000 °C), qui conduit à une organisation structurale plus aboutie. Cette hypothèse est à confirmer par des caractérisations structurales, notamment par diffraction des rayons X.

Le matériau  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  devrait contenir une grande quantité de carbure de silicium et même théoriquement du silicium libre, ce qui explique la valeur élevée des densités théorique et mesurée. L'écart important entre la densité de  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  et celles des autres matériaux suggère également une organisation structurale différente. Cette hypothèse sera vérifiée lors des caractérisations structurales.

	Densité « référence »	Densité mesurée
$\text{B}_{2,46}\text{C}$	2,42	2,47
$\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$	2,68	2,74
$\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$	2,74	2,73
$\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$	3,04	2,84
$\text{SiB}_{0,46}\text{C}$	3,05	3,13

Tableau 25 : Densités des matériaux Si-B-C mesurées par pycnométrie hélium et valeur « référence »

### 2.2.2. Quantification de l'hydrogène dans les matériaux Si-B-C par analyse par sonde ionique (SIMS)

Comme pour le dépôt CVD de céramiques B-C, le dihydrogène est utilisé en grande quantité lors de la synthèse de matériaux Si-B-C. La quantité d'hydrogène a été mesurée dans le seul matériau  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ . Son pourcentage atomique d'hydrogène est très faible : 0,1 %<sub>at</sub> et sera négligé dans la suite de l'étude.

### 2.2.3. Spectroscopie Raman

Les spectres des matériaux Si-B-C ont été comparés à celui de  $\text{B}_4\text{C}$  et du matériau  $\text{B}_{2,46}\text{C}$  afin de déterminer l'influence de la présence de silicium sur la signature Raman des matériaux Si-B-C.

Les spectres Raman de  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$ ,  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  sont globalement semblables à celui de  $\text{B}_{2,46}\text{C}$  : aucun pic fin et bien défini n'est visible. Ces trois matériaux peuvent donc être considérés comme globalement amorphes. De façon similaire aux matériaux B-C, la bande centrée à 1050  $\text{cm}^{-1}$  peut être associée à la présence d'unités icosaédriques dans les matériaux (III.1.2.1) [TALLANT 1989] [BERJONNEAU 2006].

L'intensité du signal autour de  $800\text{ cm}^{-1}$ , minimale dans les matériaux B-C, augmente avec la concentration en silicium dans le dépôt et pourrait être associée au carbure de silicium. En effet, SiC est habituellement identifié en spectroscopie Raman par au moins deux bandes comprises entre  $700$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux phonons optiques des diverses phases cristallines de SiC [FELDMAN 1968]. Plus ces bandes sont larges, plus la taille des grains de SiC est faible. Pour des tailles de cristallites nanométriques, les deux bandes deviennent extrêmement larges et fusionnent en une seule autour de  $800\text{ cm}^{-1}$  [SASAKI 1987]. La bande centrée à  $800\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres Raman peut donc raisonnablement être associée à la présence de SiC nanométrique dans les matériaux Si-B-C.

Le spectre Raman de  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  est très différent des spectres des autres matériaux Si-B-C et témoigne d'un matériau mieux cristallisé. Deux larges bandes comprises entre  $700$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  sont clairement visibles (indiquées par la flèche sur la Figure 76), signalant la présence de SiC bien cristallisé au sein du matériau. Les bandes plus étroites situées à  $670$  et  $730\text{ cm}^{-1}$  pourraient provenir de la présence de carbure de bore cristallisé riche en bore ( $\text{B}_x\text{C}$  avec  $x > 4$ ).

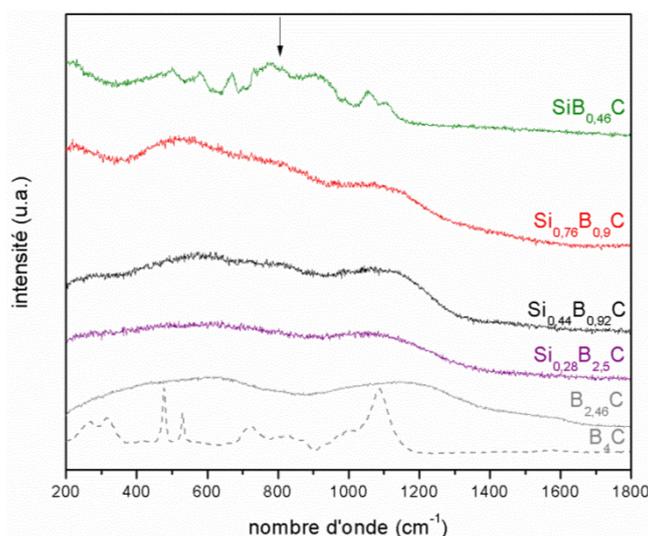


Figure 76 : Spectres Raman des matériaux Si-B-C

#### 2.2.4. Diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X révèle la réflexion (111) du SiC-3C qui s'affine lorsque le matériau s'enrichit en silicium. La spectroscopie Raman ne permet pas de distinguer nettement le SiC lorsque le matériau est brut car sa contribution en volume et son efficacité Raman [SASAKI 1987] sont trop faibles par rapport à ceux de la phase carbure de

bore amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$ . La caractérisation par DRX démontre la présence de la phase SiC-3C organisée dans tous les matériaux étudiés, y compris dans le matériau  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$ , le moins riche en silicium et ayant vraisemblablement les cristallites les plus petites.

Comme le suggère la spectroscopie Raman,  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  présente un diffractogramme très différent de celui des autres matériaux Si-B-C. En effet, toutes les réflexions du SiC-3C sont visibles et particulièrement étroites, c'est-à-dire caractéristiques de cristallites de grande dimension.

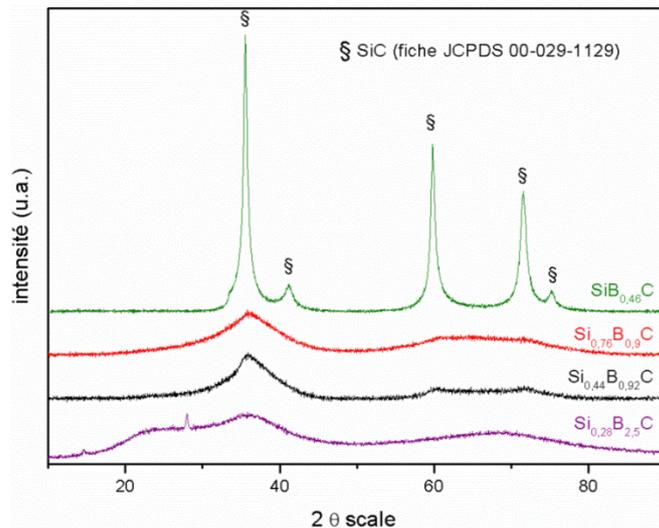


Figure 77 : Diffractogrammes RX des matériaux Si-B-C bruts

La taille apparente des cristallites de SiC a également été évaluée à partir des diffractogrammes. Pour cela, la méthode des paramètres fondamentaux et le logiciel TOPAS ont été utilisés. La taille des cristallites de SiC est très faible pour les matériaux Si-B-C, exceptée pour  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  dans lequel elle atteint 15 nanomètres. Cette taille apparente dépend donc de la composition des dépôts et croît globalement avec la teneur en silicium. Cependant, les cristallites de SiC ont des tailles voisines dans les matériaux  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  alors que la quantité de silicium est nettement supérieure dans  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$ . Ce paradoxe est sans doute la conséquence de la différence de température d'élaboration entre ces deux matériaux. En effet,  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  est élaboré à 1000 °C alors que  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  n'est élaboré qu'à 900 °C : la température de dépôt plus élevée favorise la croissance des cristallites de SiC (réduction de l'énergie de surface). Cette différence de structure expliquerait également la valeur de densité de  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  plus faible que la valeur théorique et très proche de celle de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ .

Matériau	Taille des cristallites (nm)
$\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$	$\leq 1$
$\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$	1-2
$\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$	1-2
$\text{SiB}_{0,46}\text{C}$	15

Tableau 26: Estimation de la taille apparente des cristallites de SiC présents au sein des matériaux Si-B-C par la méthode des paramètres fondamentaux

La diffraction des rayons X est une méthode complémentaire de la spectroscopie Raman, car elle permet de détecter sans ambiguïté la présence de nanocristallites de SiC et d'apprécier la taille des nanocristallites. En revanche, la phase de carbure de bore amorphe  $\text{B}_x\text{C}$  n'est révélée que par une ligne de base non linéaire et des bandes très larges.

### 2.2.5. RMN<sup>11</sup>B-MAS

Seuls les deux échantillons les plus riches en bore,  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ , ont été analysés par RMN<sup>11</sup>B-MAS. Deux pics sont visibles sur les spectres, l'un situé à 0 ppm et l'autre, moins intense, centré à 53 ppm. Ces deux pics étaient déjà observés dans les matériaux B-C et sont donc associés aux mêmes environnements. L'absence de pic supplémentaire prouve qu'il n'y a pas d'atomes de silicium directement liés à des atomes de bore [KANEHASHI 2002].

Comme dans les spectres des matériaux B-C, la majorité des atomes de bore des dépôts Si-B-C est dans des environnements hexacoordonnés  $\text{BB}_{6-x}\text{C}_x$ , similaires à ceux des bores situés dans les icosaèdres de  $\text{B}_4\text{C}$ .

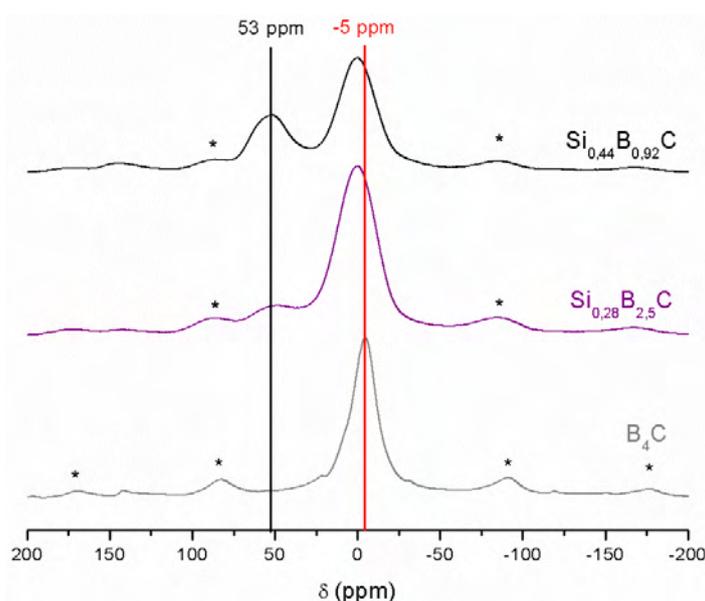


Figure 78: Spectres RMN<sup>11</sup>B-MAS de  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  (\* : bande de rotation)

Tout comme pour les matériaux B-C, le pic situé à 53 ppm peut être associé à des environnements  $\underline{BC}_3$  [GERVAIS 2003] [SCHUHMACHER 2001]. Il est observé que l'intensité de ce pic augmente lors de l'enrichissement du dépôt en silicium. Le nombre d'environnements trivalents du bore  $\underline{BC}_3$  pourrait alors être associé à l'augmentation de l'interface entre les cristallites de SiC et le carbure de bore amorphe  $a-B_xC$ .

### 2.2.6. $RMN^{29}Si-MAS$

La caractérisation des échantillons Si-B-C par DRX a révélé la présence de cristallites nanométriques de SiC-3C, dont la taille varie en fonction de la composition du dépôt et de la température d'élaboration. L'étude par  $RMN^{29}Si-MAS$  devrait permettre de vérifier cette information et de mieux identifier l'environnement local des atomes de silicium au sein des matériaux Si-B-C.

Les spectres  $RMN^{29}Si$  des matériaux Si-B-C présentent de nombreuses différences, conséquence probable d'une organisation structurale qui varie selon la composition des matériaux (Figure 79). En effet,  $Si_{0,28}B_{2,5}C$  présente un pic très large (environ 50 ppm) centré à 3 ppm tandis que  $Si_{0,40}BC$  présente un pic étroit centré à -17 ppm et des épaulements à faible déplacement chimique.

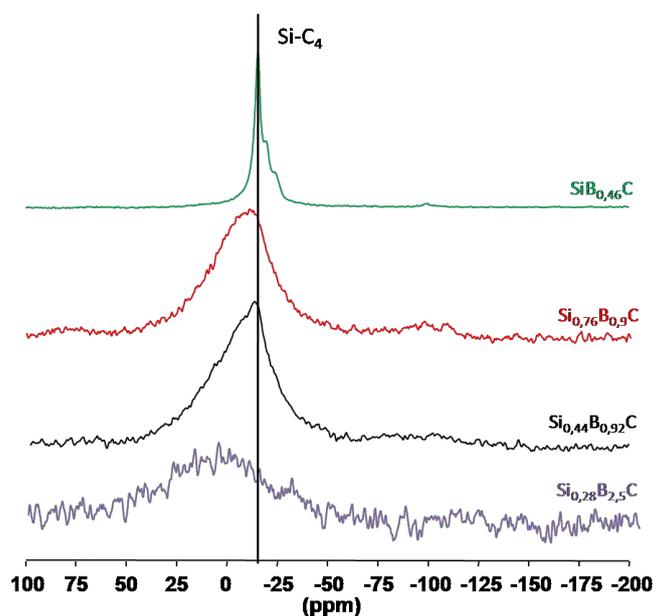


Figure 79 : Spectres  $RMN^{29}Si-MAS$  des matériaux Si-B-C

La littérature montre qu'une distinction entre les différents polytypes de SiC par  $RMN^{29}Si-MAS$  est possible. Elle est obtenue par identification des différents environnements locaux du silicium caractéristiques des polytypes et identifiés par des pics étroits et distincts.

Le nombre de pics sur les spectres révèle le nombre d'environnements du silicium, qui diffère en fonction de la symétrie des sites. Par exemple, le spectre de SiC-3C présente un seul pic, centré à -18 ppm alors que celui de SiC-6H en présente trois (Figure 80) (Tableau 27)[APPERLEY 1991] [HARTMANN 1986] [DAND0 1990]. Trois environnements du silicium coexistent donc au sein d'un SiC-6H alors qu'il n'y en a qu'un au sein d'un SiC-3C. Ces différents environnements, tous tétraédriques  $\text{SiC}_4$ , se distinguent par des orientations différentes dans la succession de tétraèdres (Figure 81).

Bien que  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  présente un pic principal avec deux épaulements, la forme de ce pic suggère que le polytype majoritaire est SiC-3C, les épaulements correspondant uniquement à des défauts d'empilement aléatoires au sein du matériau et non à de véritables polytypes [APPERLEY 1991]. La faible largeur du pic permet également de conclure que la phase SiC-3C de ce matériau est bien cristallisée [HATFIELD 1989].

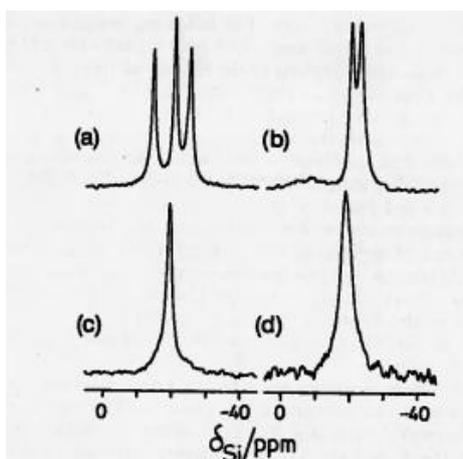


Figure 80 : Spectres RMN des polytypes de SiC (a) 6H, (b) 4H, (c) 2H, (d) 3C [APPERLEY 1991]

Polytype	Pic site A (ppm)	Pic site B (ppm)	Pic site C (ppm)
SiC – 6H	-14,7	-25,4	-20,9
SiC – 3C	-18,4		

Tableau 27: Déplacements chimiques des pics des différents environnements chimiques du silicium en fonction du polytype de SiC (la référence est le TMS) [APPERLEY 1991]

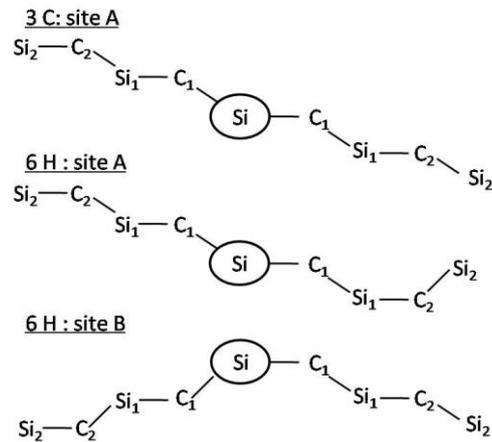


Figure 81: Environnement à grande distance du silicium dans SiC dans un plan contenant l'axe cristallographique c [APPERLEY 1991]

Lorsque l'ordre structural à longue et moyenne distances (deuxième sphère de coordination et plus) est très faible, plusieurs pics se superposent et aboutissent à la formation d'un pic large [HATFIELD 1989]. C'est ce qui s'est produit pour  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$ ,  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$ . Les pics de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  sont tout de même légèrement moins larges que ceux de  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  et par ailleurs celui de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  est asymétrique. Il comporte une composante étroite à -18 ppm et une autre plus large à un déplacement chimique plus élevé. Cette forme de pic suggère la présence, au sein du matériau, d'au minimum deux environnements, l'un des deux correspondant à une première phase SiC organisée sous forme SiC-3C et l'autre à une seconde phase SiC beaucoup plus désordonnée. Or, d'après l'étude DRX,  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  possèdent effectivement des nanocristallites de SiC-3C dont la taille est comprise entre 1 et 2 nanomètres, tandis que ceux de  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  ont une taille inférieure au nanomètre. La faible taille des cristallites entraîne une forte contribution des atomes de surface et donc, s'il y a continuité entre les deux phases, des interfaces entre les nanocristallites de SiC et la phase amorphe a- $\text{B}_x\text{C}$ . Les atomes de silicium à l'interface entre les deux phases sont supposés occuper un environnement bien plus irrégulier que celui des atomes au cœur des cristallites (avec des liaisons Si-C probablement distordues). De plus, à l'interface, le deuxième voisin de l'atome de silicium peut tout aussi bien être un atome de silicium que de bore, ce qui est aussi susceptible de modifier le déplacement chimique du pic correspondant à cet environnement. Le pic « composite » de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  peut donc être attribué au minimum à deux environnements tétraédriques, le premier  $\text{SiC}_4$  correspond aux nanocristallites de SiC, et le deuxième, moins bien défini, pouvant résulter des interfaces entre la phase amorphe a- $\text{B}_x\text{C}$  et les nanocristallites de SiC. Dans le cas de  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$ , en raison de la faible taille des clusters de SiC dans ce matériau, le décalage du pic

vers 3 ppm s'explique par la très faible contribution des environnements intrinsèques aux clusters de SiC (probablement formés que d'un petit nombre d'unités tétraédriques) par rapport à la contribution des interfaces SiC/a-B<sub>x</sub>C (Figure 81).

### 2.2.7. Diffusion des neutrons : détermination des fonctions de distribution de paires

Les résultats obtenus par DRX, spectroscopie Raman et RMN<sup>11</sup>B-MAS (II.2.2.3,4,5) montrent que les céramiques Si-B-C sont probablement composées d'une phase amorphe a-B<sub>x</sub>C et de clusters de SiC. En termes de distances interatomiques, les fonctions de distribution radiale doivent être représentatives de cette organisation, c'est-à-dire correspondre à des distances interatomiques caractéristiques de SiC, de la phase amorphe B<sub>x</sub>C, voire aussi des interfaces.

L'analyse de deux matériaux, Si<sub>0,44</sub>B<sub>0,92</sub>C et Si<sub>0,76</sub>B<sub>0,9</sub>C, doit renseigner sur l'influence de la quantité de SiC sur les sphères de coordinations des différents atomes.

Comme dans le cas des céramiques B-C, les deux fonctions de distribution de paires réduites ne présentent pas de bande à 1,4 Å, révélant ainsi l'absence de carbone sp<sup>2</sup> et de chaîne linéaire au sein des matériaux Si-B-C (II.1.2.7 [KIERFEL 1979] [MOROSIN 1990]). Ceci confirme les résultats expérimentaux précédents et prouvent que la présence de SiC dans le matériau ne favorise pas l'organisation structurale de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C.

La comparaison des G(r) de ces deux matériaux avec la G(r) calculée pour les nanocristaux de SiC (taille de l'ordre du nanomètre) révèle la présence d'environnements semblables à ceux du SiC-3C dans les matériaux Si-B-C. La présence d'une bande centrée à 1,8-1,9 Å correspond en effet aux liaisons Si-C du carbure de silicium [Li 1986]. L'intensité de cette bande variant en fonction de la composition. En effet, l'intensité de la bande localisée à 1,9 Å pour Si<sub>0,76</sub>B<sub>0,9</sub>C, qui est plus riche en SiC, est supérieure à l'intensité de celle correspondant à Si<sub>0,44</sub>B<sub>0,92</sub>C.

La deuxième bande des matériaux Si-B-C est très large et pourrait alors correspondre à deux distances, dont l'une située à environ 3,1 Å correspond à la deuxième sphère de coordination du silicium ou du carbone dans le cristal de SiC. La bande centrée à 2,9 Å dans le cas de Si<sub>0,44</sub>B<sub>0,92</sub>C se décale vers les grandes distances pour Si<sub>0,76</sub>B<sub>0,9</sub>C en se rapprochant de la position de la bande de SiC.

Les deux bandes restantes (la première centrée à 1,6-1,7 Å et la deuxième à 2,8 Å) correspondent à des distances de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C. L'analyse des PDF des matériaux B-C avait révélé que l'attribution de ces bandes n'était pas facile car de nombreuses liaisons différentes de B<sub>4</sub>C présentent des longueurs similaires. La bande centrée à 1,6-1,7 Å peut correspondre aussi bien aux liaisons C-B où le carbone est dans un environnement  $\underline{CB}_4$  et aux liaisons C-B et B-B inter- et intra-icosaédriques dans des cages distordues.

La bande située à 2,8 Å peut correspondre à de nombreuses liaisons présentes dans la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C, comme cela a été vu lors de la partie II.1.2.6 et sur la Figure 60. Aucune attribution ne peut donc être effectuée.

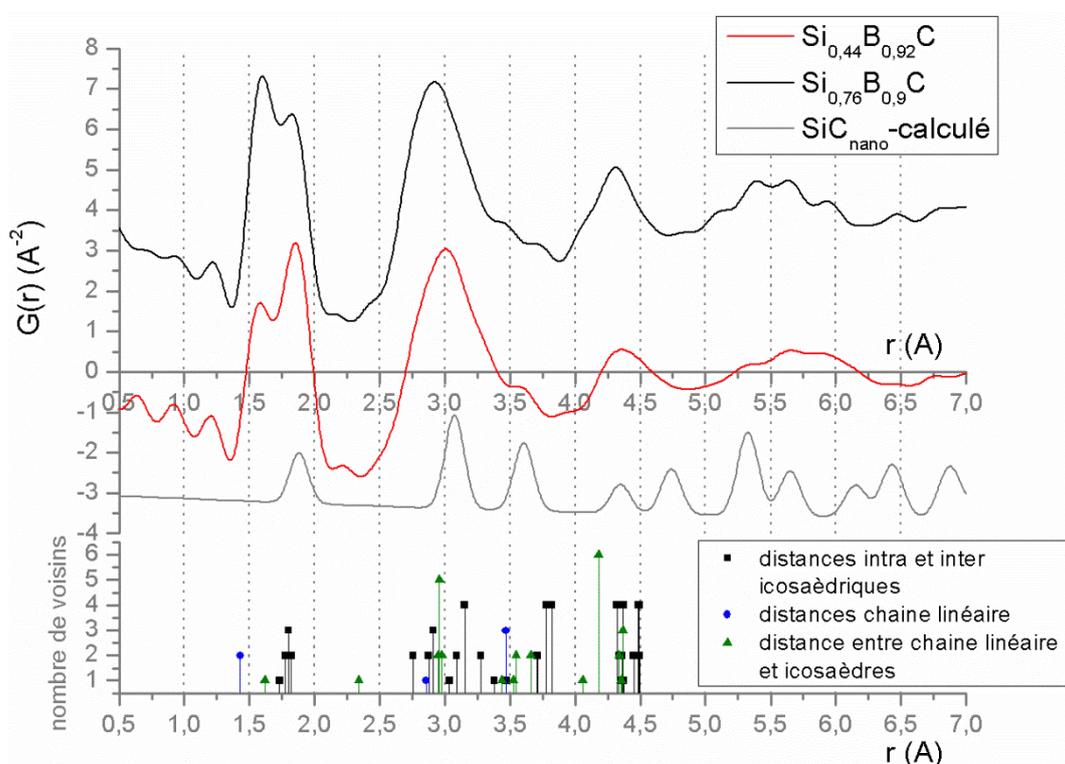


Figure 82 : PDF des matériaux  $Si_{0,19}BC$  et  $Si_{0,28}BC$  comparées à la PDF calculé du  $SiC$  nanométrique et aux distances interatomiques de  $B_{13}C_2$  (relation entre le nombre de distances et leur position)

La synthèse des informations relatives à la diffusion des neutrons et au calcul des fonctions de distribution de paires permet de résumer de la manière suivante les environnements atomiques présents au sein des matériaux Si-B-C :

- L'absence de carbone libre  $Csp^2$  et de chaîne linéaire  $CBC$
- La présence de clusters ou nanocristaux de  $SiC$ , caractérisée par les distances des liaisons Si-C et Si-C-Si

- La présence de liaisons appartenant à la maille de  $B_{13}C_2$ , permettant alors de supposer que certaines liaisons du carbure de bore cristallisé existent dans la phase amorphe  $B_xC$ .

Les informations recueillies par la diffusion des neutrons n'ont pas permis de confirmer la présence d'environnements  $\underline{BC}_3$ . Pour cela, une autre technique a été employée, le XANES.

#### 2.2.8. XANES

Les analyses précédentes des matériaux Si-B-C révèlent de nombreuses similitudes entre les structures des matériaux B-C et Si-B-C. La RMN<sup>11</sup>B-MAS a par exemple permis de montrer qu'un environnement  $\underline{BC}_3$  existe au sein des deux familles de matériaux. Les analyses XANES sont destinées à identifier l'influence possible du silicium sur la structure de la phase amorphe.

##### ➤ Seuil B1s

La caractérisation des matériaux par RMN du solide a révélé l'absence de liaisons Si-B (II.2.2.3 et II.2.2.4). L'environnement du bore dans Si-B-C devrait donc être similaire à celui du bore dans les matériaux B-C.

Comme pour les matériaux B-C, quatre pics peuvent être distingués sur les spectres B1s des matériaux Si-B-C, les mêmes transitions peuvent leur être associées. L'intensité des bandes situées à 189,9, 191,4, 192,5 et 194,1 eV dépend de la composition de l'échantillon. Une bande large centrée à 202 eV est également visible dans le domaine des transitions  $\sigma^*$ .

La bande à 194,1 eV qui est présente dans le spectre B(1s) de  $B_2O_3$  est attribuée à des environnements de type  $\underline{BO}_3$  résultant de l'oxydation de surface des matériaux et non pas de leur structure à cœur.

De même, la bande située à 192,5 eV est associée à des environnements mixtes  $\underline{BCO}_2$ , eux aussi résultant de la contamination de surface [CARETTI 2008].

Les bandes situées à 191,4 eV et à 202 eV valident toutes les deux la présence de bore dans un environnement hexacoordonné au sein d'icosaèdres distordus, comme ce fut démontré en RMN<sup>11</sup>B-MAS (II.2.3)).

Enfin, par comparaison avec les résultats de Caretti [CARETTI 2008] et les résultats obtenus sur les dépôts B-C, la bande centrée à 189,9 eV a été attribuée aux environnements  $\underline{BC}_3$ , présents également dans les matériaux B-C.

La ressemblance entre les spectres B1s des matériaux B-C et Si-B-C permet de confirmer que les environnements du bore sont similaires au sein des deux classes de matériaux.

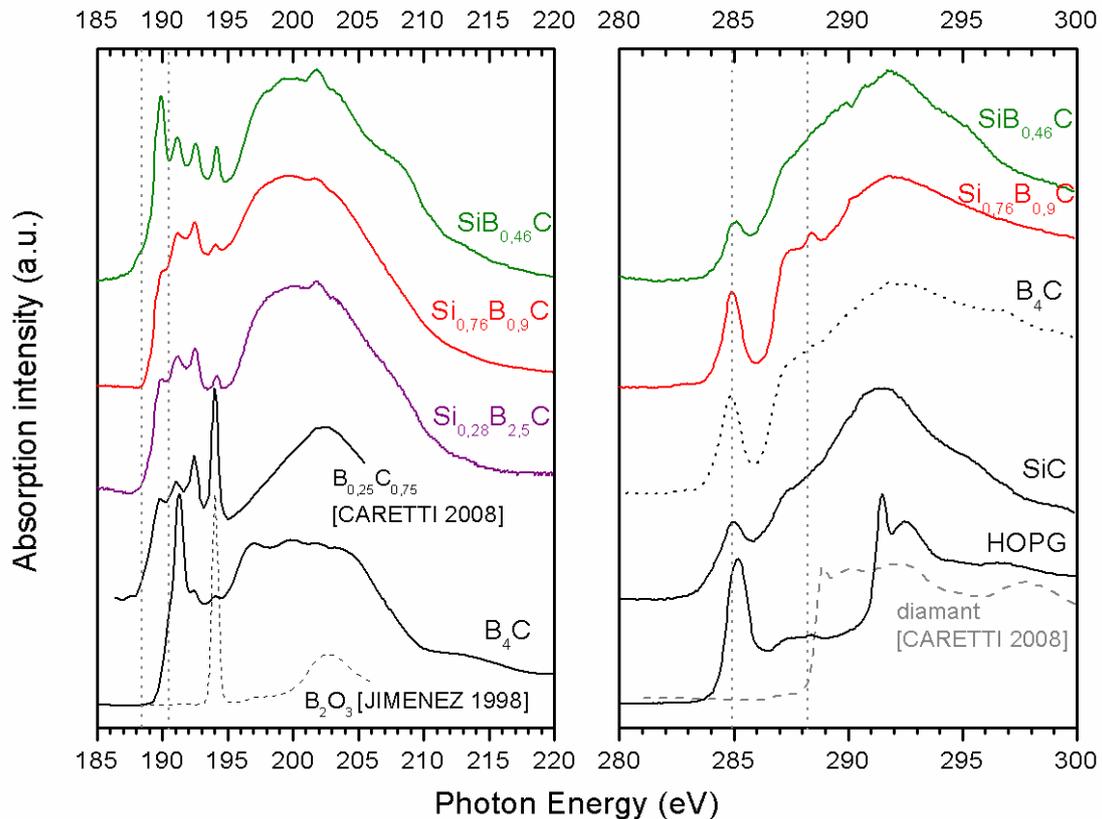


Figure 83 : Spectres XANES aux seuils B(1s) et C(1s) des matériaux Si-B-C et de références [CARETTI 2008] [JIMENEZ 1998]

L'intensité relative de la bande  $\underline{BC}_3$ , située à 188,9 eV, varie peu lorsque la quantité de silicium au sein des matériaux passe de 7%<sub>at</sub> à 28%<sub>at</sub>. En revanche, elle est plus élevée pour le matériau  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$ . Par ailleurs, la caractérisation par RMN<sup>11</sup>B-MAS avait révélé que l'intensité de la bande  $\underline{BC}_3$  augmentait lorsque le matériau s'enrichissait en silicium. Ce phénomène avait été attribué à une contribution des zones interfaciales SiC/a-B<sub>x</sub>C plus élevée et à la localisation majoritaire des environnements  $\underline{BC}_3$  au niveau de ces zones. Or,  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  présente des cristallites de SiC de grande taille (environ 15 nm, III.2.2.4), la phase SiC y est donc majoritaire.

➤ Seuil C1s

L'attribution des différentes bandes au seuil C1s ne peut pas être réalisée de façon strictement identique à celle des matériaux B-C car la présence de silicium et donc de carbure de silicium (II.2.2.4) introduit un nouvel environnement chimique et modifie la nature des bandes.

Peu d'études ont été consacrées à l'analyse XANES du carbure de silicium au seuil C1s, comparativement au seuil du silicium car l'analyse des spectres Si1s est plus aisée et permet de surcroît une exploitation quantitative de l'EXAFS. Toutefois, le XANES permet d'obtenir des informations qualitatives sur les environnements chimiques présents au sein du SiC et par exemple, de distinguer ses différents polytypes [PEDIO 2005] [TALLARIDA 2006]. Pour interpréter les résultats relatifs aux matériaux Si-B-C, une référence de SiC polycristallin de grande pureté a été analysée. Son spectre présente une bande localisée à 285 eV correspondant aux transitions  $\pi^*$  et une bande très large centrée à 297 eV correspondant aux transitions  $\sigma^*$ .

La forme générale (transitions  $\sigma^*$  principalement) des spectres au seuil C1s révèle une grande différence entre les matériaux  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  et  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  et donc des environnements chimiques différents. En effet, la forme du spectre de  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  semble plus proche de celle du spectre de  $\text{B}_4\text{C}$  tandis que pour  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$ , elle est davantage apparentée à celle de SiC. La ressemblance entre les seuils C1s de  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$  et SiC s'explique par la grande quantité de SiC et la taille élevée des cristallites au sein de ces matériaux.

Les composantes présentes dans la région des transitions  $\pi^*$  sont encore plus difficilement interprétables car celles de  $\text{B}_4\text{C}$ , SiC et du graphite sont situées pratiquement à la même énergie. Les céramiques Si-B-C ne contenant pas de graphite, cette transition correspond plus vraisemblablement à la superposition des contributions du carbure de bore et du carbure de silicium.

Enfin, la présence d'un pic peu intense à 288 eV dans le spectre du matériau  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$ , à l'emplacement du seuil des transitions du diamant  $\pi^*$  [CARRETTI 2008] suggère la présence d'environnements  $\underline{\text{C}}\text{B}_4$ , présents également dans la phase amorphe a- $\text{B}_x\text{C}$  des matériaux B-C (II.1.2.8). Ce type de site semble présent en plus faible quantité dans  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$ , du fait de la diminution de la quantité de phase a- $\text{B}_x\text{C}$ . Lorsque la proportion de silicium augmente, la

quantité de site  $\underline{\text{SiC}}_4$  de la phase SiC-3C croît aux dépens de celle des sites de  $\underline{\text{CB}}_4$  de la phase a- $\text{B}_x\text{C}$ .

L'intensité de la bande à 285 eV diminue lorsque la quantité de silicium augmente et sa forme se rapproche de celle du spectre du SiC-3C. Cette évolution peut s'expliquer par la quantité très élevée de SiC au sein de  $\text{SiB}_{0,46}\text{C}$ .

### 2.3. Conclusion : structure des matériaux Si-B-C

La structure des matériaux Si-B-C est plus complexe que celle des matériaux B-C. Les deux matériaux présentent néanmoins beaucoup de points communs. En effet, ils sont tous les deux constitués d'une phase amorphe a- $\text{B}_x\text{C}$  contenant un grand nombre d'environnements hexacoordonnés du bore ( $\underline{\text{BB}}_{6-x}\text{C}_x$ ) et du carbone ( $\underline{\text{CB}}_6$ ) et tricoordonnés du bore ( $\underline{\text{BC}}_3$ ) ainsi que de sites tétracoordonnés du carbone ( $\text{C-sp}^3$ ) (Figure 84). Cette phase inclut des clusters voire des cristallites de SiC, dont la taille apparente (de l'ordre du nanomètre) dépend de la concentration en silicium et donc des conditions d'élaboration.

Comme pour les céramiques B-C, aucune caractérisation n'a révélé d'environnements du bore de coordinence 2 (comme dans les chaînes linéaires CBC) et de carbone  $\text{sp}^2$  de type graphitique. Les atomes de silicium ne sont vraisemblablement liés qu'à des atomes de carbone sous forme d'environnements tétracoordonnés  $\underline{\text{SiC}}_4$ .

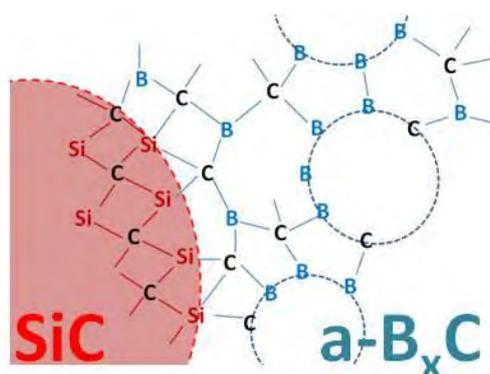


Figure 84 : Modélisation de la structure probable d'un matériau Si-B-C

Enrichir le matériau en silicium et donc en carbure de silicium conduit à une meilleure organisation structurale de la céramique avec notamment des cristallites de SiC-3C de plus grande taille. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'environnements  $\underline{\text{BC}}_3$  par rapport à celle des sites hexacoordonnés  $\underline{\text{BB}}_{6-x}\text{C}_x$ .

### 3. Conclusion

Différents matériaux B-C ont été élaborés par CVD. L'influence des différents paramètres d'élaboration sur la vitesse de dépôt et sa composition a été déterminée. Pour cela nous avons fait varier la température et les paramètres  $\gamma$  et  $\delta$  qui fixent les débits relatifs des différents précurseurs. Il a été observé que le rapport  $(B/C)_{at}$  des dépôts élaborés varie entre 2,2 et 3,8 mais que la structure des céramiques B-C demeure inchangée quelle que soit la composition des dépôts. Elle est constituée d'unités apparentées à des icosaèdres, pour la plupart incomplètes et constituées d'atomes de bore hexacoordonnés  $\underline{B}B_{6-x}C_x$  et tricoordonnés  $\underline{B}C_3$  ainsi que d'atomes de carbone tétracoordonnés  $\underline{C}B_4$  qui établissent des liaisons entre les icosaèdres. Ces matériaux sont exempts de carbone libre  $C_{sp^2}$  malgré leur composition excédentaire en carbone par rapport à  $B_4C$ . Cette structure a été confirmée pour un matériau de composition  $B_{2,46}C$  et de densité 2,47 par dynamique moléculaire ab initio en simulant une trempe thermique des atomes depuis l'état liquide.

Enrichir le matériau en carbone ne modifie pas significativement sa structure locale. Seules les proportions des différents environnements varient.

L'influence sur la structure de l'augmentation de la proportion de silicium dans les céramiques Si-B-C est plus forte, notamment du fait de la formation de cristallites de SiC. Plus la phase gazeuse est pauvre en  $BCl_3$ , plus le dépôt obtenu est riche en silicium et pauvre en bore. Lorsque la température augmente, les dépôts ont tendance à contenir davantage de silicium et à être mieux organisés. Ceci se traduit par une proportion de SiC et une taille des cristallites de SiC plus élevées. La phase amorphe  $a-B_xC$  de Si-B-C est très proche de celle des matériaux B-C et se compose également d'unités icosaédriques incomplètes, d'environnements  $\underline{B}B_{6-x}C_x$ ,  $\underline{B}C_3$  ( $sp^2$ ) et  $\underline{C}B_4$  ( $sp^3$ ). La quantité de sites  $\underline{B}C_3$  augmente lorsque le matériau s'enrichit en silicium et donc en SiC. Ce phénomène suggère que ces environnements pourraient être stabilisés par les interfaces entre les cristallites de SiC et la phase amorphe  $a-B_xC$ .

L'évolution de cette structure avec la température a également été étudiée et fait l'objet du chapitre suivant intitulé « Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C en fonction de la température et du temps ».

## *Chapitre 4 :*

# *Evolution structurale des céramiques(Si)-B-C sous solllicitations thermiques*



## **Chapitre 4 : Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermiques**

1.	Evolution structurale après traitement thermique (1300 °C-2h) .....	127
1.1.	Matériaux B-C .....	128
1.1.1.	Spectroscopie Raman .....	128
1.1.2.	Diffraction des rayons X .....	129
1.1.3.	RMN <sup>11</sup> B-MAS.....	130
1.1.4.	RMN <sup>13</sup> C-MAS.....	131
1.1.5.	Diffusion des neutrons : Détermination des fonctions de distribution de paires.....	133
1.2.	Matériaux Si-B-C .....	135
1.2.1.	Spectroscopie Raman .....	135
1.2.2.	DRX.....	136
1.2.3.	Microscopie électronique en transmission : Si <sub>0,44</sub> B <sub>0,92</sub> C.....	138
1.2.4.	RMN <sup>11</sup> B-MAS.....	139
1.2.5.	RMN <sup>29</sup> Si-MAS .....	140
1.2.6.	Conclusion.....	141
2.	Suivi de l'évolution structurale en fonction de la température et du temps .....	141
2.1.	Matériaux B-C.....	142
2.1.1.	Choix des matériaux .....	142
2.1.2.	Evolution de la structure en fonction de la température .....	143
2.1.2.1.	Résultats obtenus par diffraction des rayons X .....	143
2.1.2.2.	Résultats obtenus par microspectroscopie Raman.....	145
2.1.2.3.	Résultats obtenus par XPS.....	148
2.1.3.	Evolution de la structure en fonction du temps .....	152
2.1.3.1.	A 1200 °C.....	152
2.1.3.2.	A 1300 °C.....	154
2.1.4.	Conclusion.....	156
2.2.	Matériaux Si-B-C .....	156
2.2.1.	Choix des matériaux .....	156
2.2.2.	Influence de la température sur l'évolution structurale des matériaux Si-B-C.....	157
2.2.2.1.	Résultats obtenus par diffraction des rayons X .....	157
2.2.2.2.	Résultats obtenus par spectroscopie Raman .....	159
2.2.3.	Influence du temps sur l'évolution structurale des matériaux Si-B-C pour une température de traitement thermique de 1300°C.....	162
2.2.4.	Conclusion.....	163

3. Conclusion générale .....	164
------------------------------	-----

Les propriétés d'un matériau sont fortement dépendantes de sa structure qui varie elle-même en fonction des conditions d'élaboration. Mais, la structure du matériau brut d'élaboration est susceptible d'évoluer à haute température et ainsi d'affecter le comportement à chaud du matériau. En effet, en raison de son élaboration dans des conditions hors équilibre, celle-ci est potentiellement instable d'un point de vue thermodynamique. La composition élémentaire des matériaux élaborés par CVD et reportées dans les diagrammes de phases binaire B-C ou ternaire Si-B-C indique qu'à l'équilibre, ils devraient être composés respectivement d'un mélange de phases  $B_4C-C$  ou  $B_4C-SiC-C$ . Or, les caractérisations réalisées sur les matériaux bruts n'ont pas révélé ni carbure de bore cristallisé ni carbone libre (III.1.1). L'organisation structurale est donc métastable. Ceci est validé par le fait que les phases prévues par le diagramme à l'équilibre apparaissent effectivement après traitement thermique à des températures supérieures à la température d'élaboration [BERJONNEAU 2009] [MARTIN 2003]. Un des objectifs principaux de cette thèse consiste à identifier les phénomènes de réorganisation structurale des matériaux (Si)-B-C à haute température.

Dans un premier temps, des caractérisations analogues à celles réalisées dans le chapitre précédent sont appliquées au matériau après traitement thermique, afin de comparer l'état initial et final des céramiques. Pour cela, un traitement thermique à 1300 °C pendant deux heures sous balayage d'argon est effectué, car il conduit à une évolution significative de la structure telle qu'analysée par DRX, spectroscopie Raman ou encore RMN du solide. Puis, l'avancement de la réorganisation structurale en fonction de la température et du temps de traitement thermique est déterminé pour différentes compositions de matériaux (Si)-B-C grâce à des traitements thermiques réalisés sur fils de carbone revêtus de céramique. La température varie alors entre 1100 et 1400 °C tandis que la durée varie entre quelques secondes et une heure. Les caractérisations structurales sont dans ce cas limitées à la DRX, la spectroscopie Raman et l'XPS.

## **1. Evolution structurale après traitement thermique (1300 °C-2h)**

Les matériaux (Si)-B-C étudiés dans cette partie sont identiques à ceux étudiés dans le chapitre III. Un traitement thermique à 1300 °C pendant deux heures sous Argon a été appliqué dans le but de décrire la réorganisation structurale des matériaux (Si)-B-C à haute température, leur composition chimique à cœur demeurant inchangée.

## 1.1. Matériaux B-C

Seuls deux matériaux B-C ont été caractérisés sous forme de poudre après traitement thermique car les vitesses de dépôt dans le cas des autres conditions étaient insuffisantes pour obtenir la quantité nécessaire pour réaliser les analyses en moins d'une journée (qui correspond à la durée maximale d'une expérience de CVD dans des conditions bien contrôlées et menée en toute sécurité). Ces matériaux sont :

- $B_{2,20}C$ , élaboré selon la condition 1 {  $\delta = 2, \gamma = 2, T = 900^\circ C, p = 10 \text{ kPa}$  }
- $B_{2,46}C$ , élaboré selon la condition 2 {  $\delta = 2, \gamma = 5, T = 1000^\circ C, p = 10 \text{ kPa}$  }

### 1.1.1. Spectroscopie Raman

Quelle que soit la composition du dépôt, les spectres Raman sont similaires. Les bandes larges du matériau brut ont disparu au profit des bandes D et G du carbone libre ainsi que de bandes vers  $800$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes de vibration des icosaèdres et de deux pics étroits de faible intensité dus aux vibrations des chaînes linéaires C-B-C dans  $B_4C$  [TALLANT 1989]. Les intensités des bandes du carbone sont légèrement supérieures pour  $B_{2,20}C$ , probablement du fait de sa composition. En effet, les largeurs et intensités relatives des bandes D et G ne sont pas caractéristiques du graphite mais d'une forme carbonée beaucoup plus désordonnée, proche de celle d'un carbone vitreux ou du carbone libre présent dans des fibres SiC élaborées autour de  $1300^\circ C$  [CHOLLON 1997]. Dans le cas de  $B_{2,46}C$  - $1300^\circ C$ -2h, les pics relatifs aux chaînes linéaires C-B-C semblent plus marqués, signe d'une meilleure organisation de  $B_4C$  dans ce matériau.

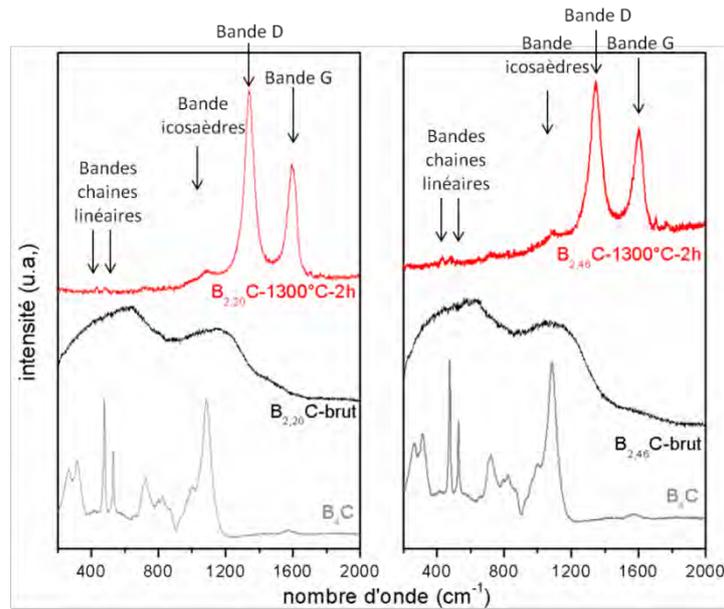


Figure 85 : Spectres Raman des matériaux bruts et traités thermiquement à 1300°C pendant 2 heures de  $B_{2,20}C$  (gauche) et  $B_{2,46}C$  (droite)

### 1.1.2. Diffraction des rayons X

Les caractérisations par DRX révèlent également que les matériaux ont perdu leur caractère amorphe et sont bien cristallisés (présence de pics bien définis et ligne de base horizontale) après traitement thermique (Figure 86 et Figure 87). Les pics fins identifiés après traitement thermique sont situés aux mêmes positions que ceux d'un carbure de bore et d'un matériau carboné de type graphitique ( $d_{002}$ ,  $28,5^\circ$ ). Pour les deux compositions, les pics caractéristiques de  $B_4C$  sont présents mais avec un désaccord sensible pour trois pics situés à  $22$ ,  $23,5$  et  $64,2^\circ$ . Les pics situés à  $22$  et  $23,5^\circ$  sont confondus et le pic à  $64,2^\circ$  est décalé. Ceci résulte probablement d'un changement dans les liaisons à grande distance dans la maille. La structure du carbure de bore présent au sein du matériau traité thermiquement serait donc très proche de celle du carbure de bore de référence ( $B_4C$ , fiche JCPDS 00-035-0798) sans lui correspondre exactement. L'intensité des pics des deux phases varie selon la composition des matériaux. Pour le matériau le plus riche en carbone,  $B_{2,20}C$ , l'intensité de la bande correspondant au carbone libre ( $d_{002}$ ,  $28,5^\circ$ ) est plus forte que pour  $B_{2,46}C$ . Une concentration atomique initiale en carbone plus élevée au sein du matériau brut engendre donc une quantité plus grande de carbone de type graphitique ( $C_{sp^2}$ ) après traitement thermique.

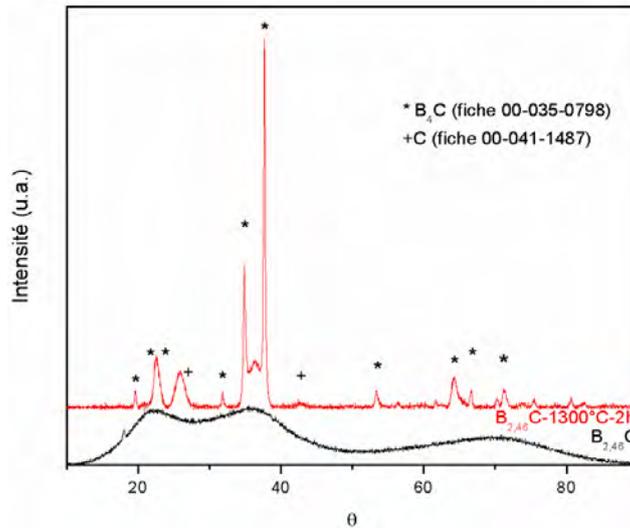


Figure 86 : Diffractogramme de  $B_{2,46}C$  brut (noir) et traité à  $1300^{\circ}C-2h$  (rouge)

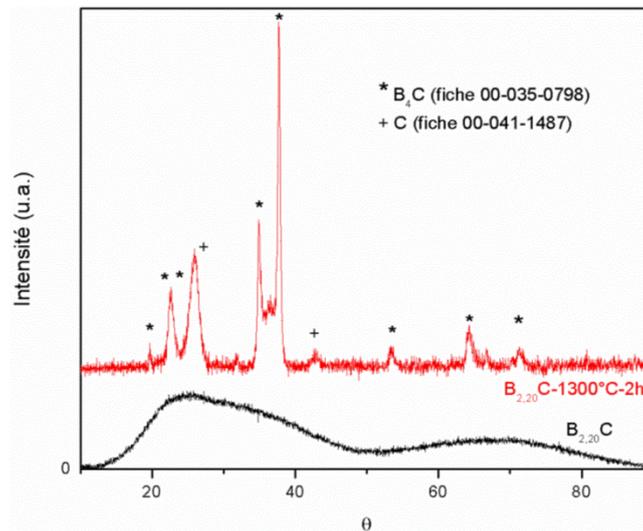


Figure 87 : Diffractogramme de  $B_{2,20}C$  brut et traité  $1300^{\circ}C-2h$

### 1.1.3. $RMN^{11}B-MAS$

Les spectres  $RMN^{11}B-MAS$  de ces deux matériaux traités thermiquement révèlent un affinement du pic principal et un décalage de celui-ci vers la position du pic caractéristique du  $B_4C$  de référence [HARAZONO 1996]. Le déplacement chimique initial de 0 ppm pour le matériau brut évolue vers une valeur de -5 ppm après traitement thermique. Cette évolution du spectre est cohérente avec les analyses précédentes de la structure à plus grande distance et indique la présence d'atomes de bore dans des icosaèdres plus réguliers après traitement thermique. En parallèle, l'intensité du pic à 53 ppm diminue fortement voire disparaît après traitement thermique, témoignant ainsi de la disparition progressive de l'environnement  $\underline{B}C_3$ . Ce type de site tricoordonné, caractéristique de la phase amorphe et spécifiquement localisé

entre les motifs de type icosaèdre, disparaît au profit d'environnements de coordination 2  $\underline{\text{C}}\underline{\text{B}}\underline{\text{C}}$  dans les chaînes linéaires (caractérisés par spectroscopie Raman).

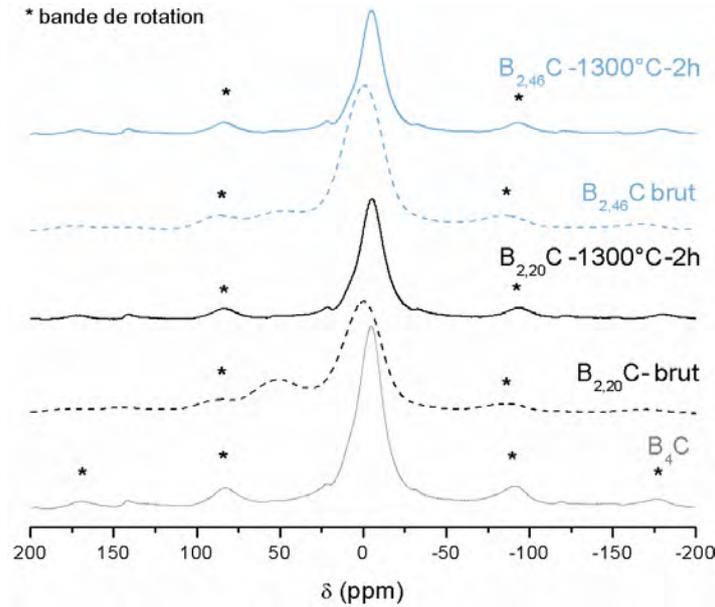


Figure 88 : Spectres RMN<sup>11</sup>B-MAS des matériaux B<sub>2,20</sub>C et B<sub>2,46</sub>C traités thermiquement à 1300°C pendant 2 heures

#### 1.1.4. RMN<sup>13</sup>C-MAS

Des acquisitions de spectres RMN<sup>13</sup>C-MAS des matériaux B-C ont également été réalisées, notamment pour essayer de mettre en évidence l'apparition de carbone libre après traitement thermique. Le rapport signal/bruit des spectres des matériaux bruts est trop faible pour fournir des signaux exploitables. En revanche, pour le matériau B<sub>2,46</sub>C traité thermiquement à 1300 °C pendant deux heures, le signal a pu être interprété. Le spectre ne comprend que les deux pics localisés à 80 et 0,5 ppm (Figure 89).

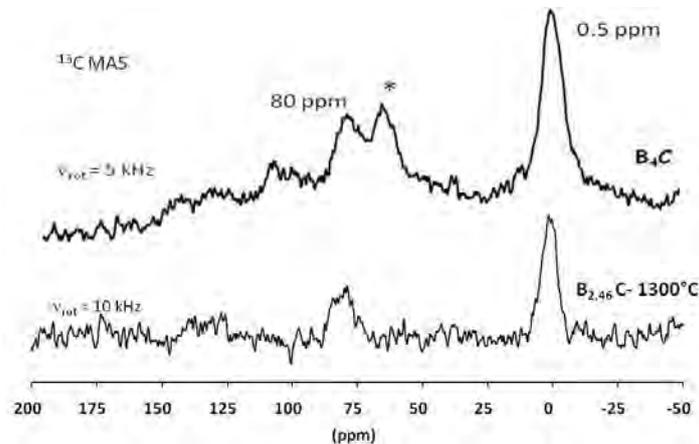


Figure 89 : Spectres RMN<sup>13</sup>C-MAS de B<sub>4</sub>C et de B<sub>2,46</sub>C -1300°C-2h (\* correspondant aux bandes de rotation)

Les précédentes études relatives à la RMN<sup>13</sup>C de B<sub>4</sub>C ont toutes révélé deux pics principaux (Figure 90) [HARAZONO 1996][DUNCAN 1984][CONARD 1986]. Bien que les emplacements des pics varient légèrement selon les auteurs (Tableau 28), leur attribution est identique. Le pic situé à 0,5 ppm est associé à des environnements de type carbone C-sp<sup>3</sup>, correspondant aux atomes de carbone présents aux extrémités des chaînes linéaires. Le pic situé à 80 ppm était à l'origine associé à l'atome central de la chaîne linéaire CCC, que l'on supposait présente dans B<sub>4</sub>C, en association avec des icosaèdres B<sub>12</sub>. D'après Conard, la distance interatomique entre le carbone central de la chaîne linéaire et ses voisins est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques du graphite (1,42 Å contre 1,43 pour le graphite), ce qui renforcerait l'hypothèse d'une chaîne linéaire CCC [CONARD 1986]. Ultérieurement, Harazono a attribué le pic situé à 79 ppm soit au carbone central de la chaîne linéaire CCC, soit aux carbones en position équatoriale dans les icosaèdres (reliés au carbone de la chaîne linéaire) [HARAZONO 1996]. Mais des caractérisations structurales plus récentes ont révélé que la chaîne linéaire de B<sub>4</sub>C est en réalité de type CBC [LAZZARI 1999] [DOMNICH 2011]. L'étude de la structure de B<sub>4</sub>C par DFT et les calculs de déplacements chimiques ont révélé de manière définitive que toutes les chaînes linéaires ont une structure CBC et que les atomes de carbone présents dans les icosaèdres ne sont pas en position équatoriale [MAURI 2001]. Par ailleurs, 95% des icosaèdres sont des icosaèdres B<sub>11</sub>C dans lesquels le carbone est en position polaire tandis que les 5% restant sont des icosaèdres soit B<sub>10</sub>C<sub>2</sub> soit B<sub>12</sub> en proportions égales. Les conclusions de ces travaux et les résultats décrits précédemment par d'autres techniques permettent de supposer que le pic situé à 79 ppm correspond au carbone présent dans les icosaèdres B<sub>11</sub>C. Le rapport d'intensité entre les deux pics est d'ailleurs en accord avec la proportion des deux sites du carbone dans la maille rhomboédrique.

Compte tenu des analyses précédentes (DRX, spectroscopie Raman), le fait que les analyses de RMN<sup>13</sup>C-MAS ne détectent pas la présence de carbone C-sp<sup>2</sup> est surprenant. En effet, ce type de carbone hexagonal, apparenté au graphite mais plus désordonné d'après les spectres Raman, se caractérise par une bande plutôt large entre 100 et 180 ppm [CHOLLON 1997]. Le rapport signal/bruit, la faible proportion de ces sites et probablement leur large distribution de déplacement chimique expliquent que ce type d'environnement ne soit pas détectable par RMN<sup>13</sup>C-MAS.

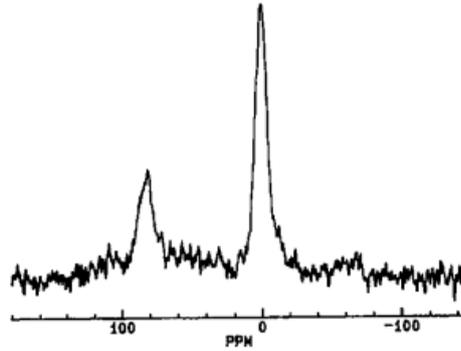


Figure 90 : Spectres RMN<sup>13</sup>C-MAS de B<sub>4</sub>C (largeur spectrale 30000 Hz, vitesse de rotation 150000 rps, recycle time 20 s, nombre d'acquisition 3000) [HARAZONO 1996]

Auteur	$\delta(\text{ppm})$	Atome correspondant	$\delta(\text{ppm})$	Atome correspondant
DUNCAN 1984	-2	C-sp <sup>3</sup> (extrémité des chaînes linéaires <u>CCC</u> )	-85 ± 10	Atome central des chaînes linéaires <u>CCC</u>
[CONARD 1986]	+138	C-sp <sup>3</sup> (extrémité des chaînes linéaires <u>CCC</u> )	-27	Atome central des chaînes linéaires <u>CCC</u>
[HARAZONO 1996]	-0,6	C-sp <sup>3</sup> (extrémité des chaînes linéaires <u>CCC</u> )	79	-Atome central des chaînes linéaires <u>CCC</u> -C en position équatoriale des icosaèdres

Tableau 28: Emplacements des bandes de B<sub>4</sub>C selon les différents auteurs

#### 1.1.5. Diffusion des neutrons : Détermination des fonctions de distribution de paires

L'évolution structurale de la céramique B<sub>2,46</sub>C a également été étudiée par diffusion des neutrons. La PDF du matériau évolue de façon marquée, et de nouvelles bandes apparaissent (celle à 1,4 Å) tandis que certaines sont décalées et affinées (celle à 1,7 Å par exemple) (Figure 91).

Parmi les deux bandes, la première, centrée à 1,4 Å, peut aussi bien correspondre aux liaisons C-B de la chaîne linéaire (qui est présente dans ce matériau d'après les caractérisations par DRX et spectroscopie Raman) qu'aux liaisons C-C de la phase carbonée Csp<sup>2</sup>. En revanche, la bande située à 2,4 Å, qui est également présente dans le cristal de B<sub>4</sub>C (Figure 92), ne peut correspondre qu'à une distance entre l'atome de bore de la chaîne linéaire et un atome de bore des icosaèdres en position équatoriale. Ceci confirme l'existence des chaînes linéaires au sein du matériau traité thermiquement.

La bande centrée à 1,7 Å dans le matériau brut se décale vers les grandes distances dans le matériau traité thermiquement. Elle correspond à des distances également présentes dans  $B_4C$  cristallisé (Figure 92). Dans le chapitre III, la bande centrée à 1,7 Å avait été attribuée à des liaisons  $Csp^3-B$  et à des liaisons présentes dans les environnements  $\underline{B}B_{6-x}C_x$  au sein des icosaèdres distordus (aussi bien C-B que B-B), les liaisons B-B étant plus longues que les C-B. Le léger décalage vers les grandes distances de la bande montre que le nombre de liaisons B-B augmente, au détriment des liaisons C-B, sans doute plus nombreuses dans le matériau brut (la phase  $a-B_xC$  est plus riche en carbone que  $B_4C$ ). Ce phénomène traduit la formation d'icosaèdres réguliers  $B_{11}C$ , similaires à ceux de  $B_4C$ .

Les bandes suivantes ne peuvent pas être attribuées précisément à un type de liaison car de nombreuses distances de la maille de  $B_4C$  ont une longueur voisine. En revanche, la très bonne correspondance sur environ 5 Å entre la PDF du matériau  $B_{2,46}C-1300\text{ °C-2h}$  et celle de  $B_4C$  cristallisé, permet de supposer qu'un carbure de bore cristallisé est présent dans le matériau.

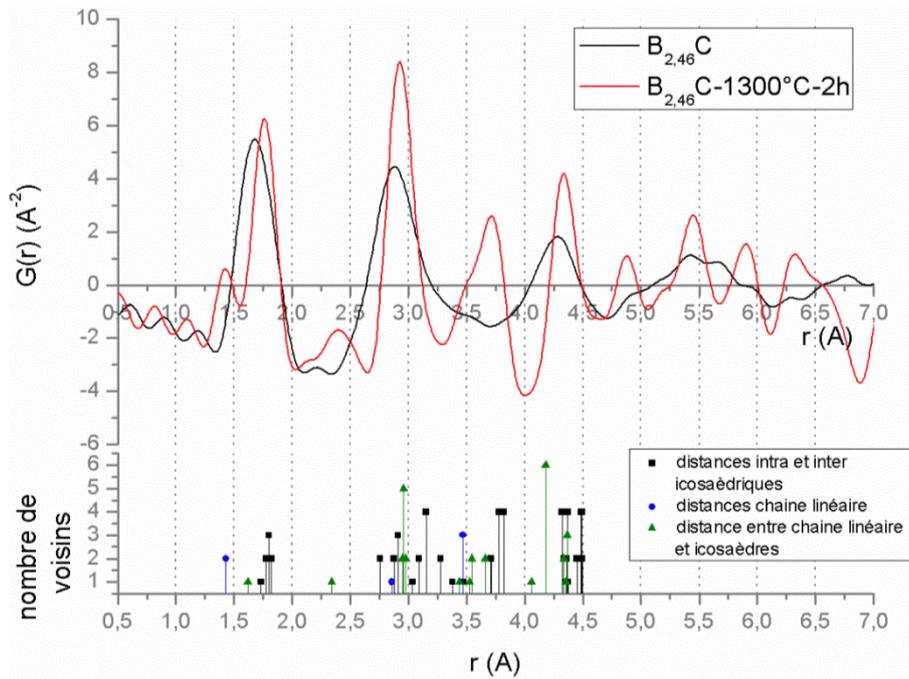


Figure 91: PDF du matériau  $B_{2,46}C$  brut et traité thermiquement à 1300 °C pendant 2h et nombre et longueurs des distances interatomiques dans  $B_{13}C_2$  [KIERFEL 1979]

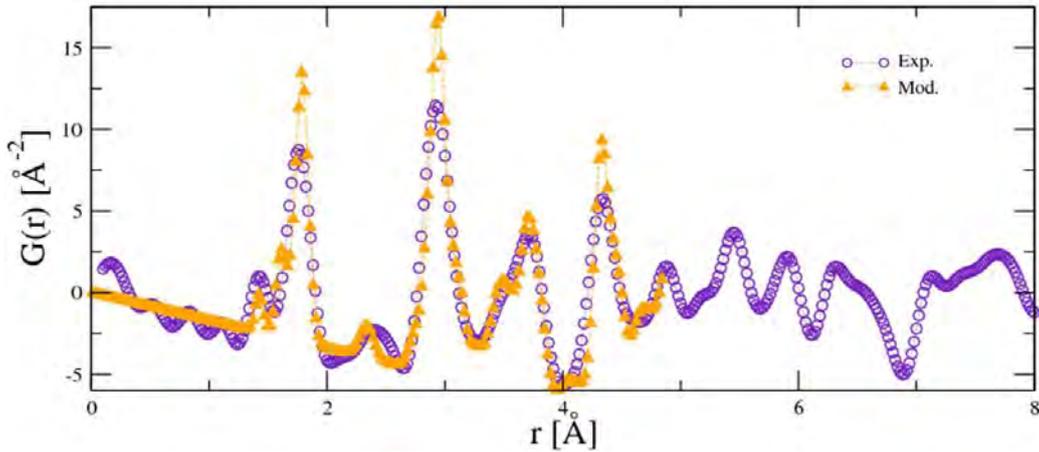


Figure 92 : Comparaison de la PDF de  $B_{2,46}C$  - 1300 °C-2h avec celle du cristal de  $B_4C$

## 1.2. Matériaux Si-B-C

Seuls les résultats obtenus à partir de deux matériaux Si-B-C, de compositions différentes, sont discutés dans ce sous-chapitre. En effet, les matériaux élaborés selon la condition 4, qui ont une concentration en silicium particulièrement élevée (environ 40%<sub>at</sub> de silicium), évoluent peu après traitement thermique. Pour ces matériaux, seule la taille des cristallites de SiC varie, aucune nouvelle phase n'apparaît. De même, l'évolution structurale de  $Si_{0,76}B_{0,9}C$  devrait être relativement semblable à celle de  $Si_{0,44}B_{0,92}C$ , car leurs caractéristiques structurales à l'état brut, sont très proches. Les deux compositions choisies pour des analyses approfondies du matériau après traitement thermique sont :

- $Si_{0,28}B_{2,5}C$  élaboré selon la condition 1 {  $\alpha = 16$ ,  $\beta = 0,6$ ,  $T = 900^\circ C$ ,  $p = 5$  kPa }
- $Si_{0,44}B_{0,92}C$  élaboré selon la condition 2 {  $\alpha = 12$ ,  $\beta = 1$ ,  $T = 1000^\circ C$ ,  $p = 5$  kPa }

### 1.2.1. Spectroscopie Raman

Comme pour les céramiques B-C, le traitement thermique réalisé à 1300 °C pendant deux heures sous argon engendre l'apparition de carbone libre (visible par l'apparition des bandes D et G sur les spectres Raman, Figure 93 et Figure 94). Simultanément et seulement pour le matériau  $Si_{0,28}B_{2,5}C$ , la phase carbure de bore amorphe  $a-B_xC$  s'organise pour former  $B_4C$ , les bandes caractéristiques des vibrations des icosaèdres (800 et 1050  $cm^{-1}$ ) et des chaînes linéaires (485  $cm^{-1}$ ) apparaissent. La forme du spectre Raman de  $Si_{0,44}B_{0,92}C$  révèle que le matériau est encore en grande partie amorphe. La réorganisation structurale est donc plus complète pour le matériau  $Si_{0,28}B_{2,5}C$ , plus riche en bore que pour  $Si_{0,44}B_{0,92}C$ .

La microspectroscopie Raman permet d'étudier la structure d'un matériau avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre. Dans le cas des matériaux Si-B-C traités thermiquement, elle permet de constater que la réorganisation structurale n'est pas homogène (Figure 93 et Figure 94).

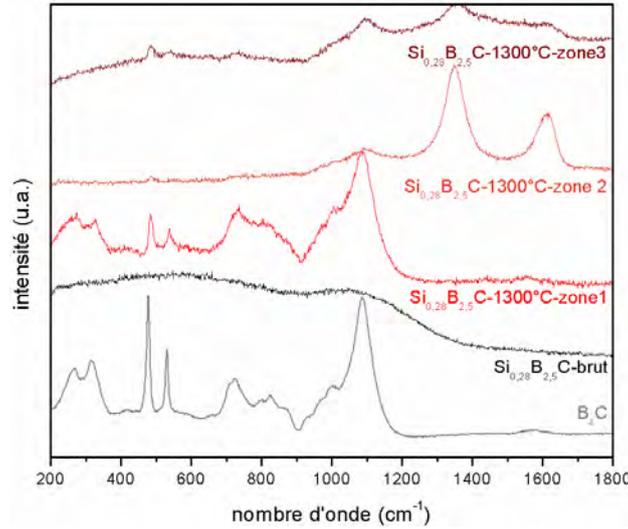


Figure 93 : Spectres Raman du matériau  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  brut et après traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 2 heures

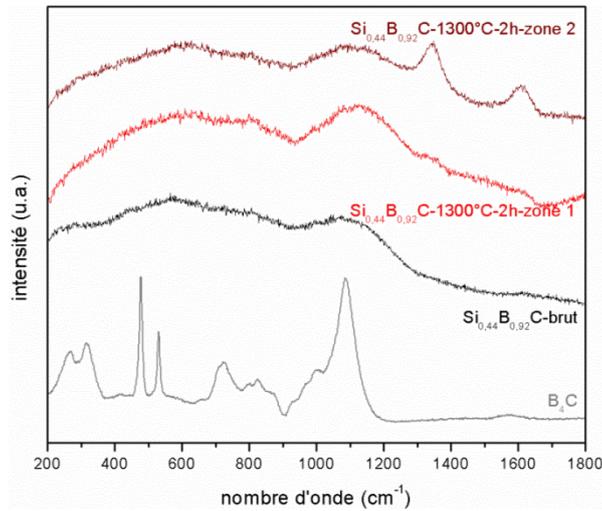


Figure 94 : Spectres Raman du matériau  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  brut et après traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 2 heures

### 1.2.2. DRX

La spectroscopie Raman ne permet pas d'identifier correctement la phase SiC dans les matériaux bruts, et encore moins dans les matériaux traités car la section efficace du carbone libre formé est plus élevée. C'est pourquoi la DRX est utilisée car elle permet de suivre la croissance des nanocristaux de SiC déjà présents au sein des matériaux Si-B-C bruts. En effet,

les diffractogrammes RX (Figure 95 et Figure 96) de ces deux matériaux révèlent un affinement des réflexions de SiC qui traduit une augmentation de la taille des nanocristaux de SiC. Par exemple, la taille des nanocristaux de SiC au sein de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  croît de 1-2 nm à 5-6 nm en moyenne.

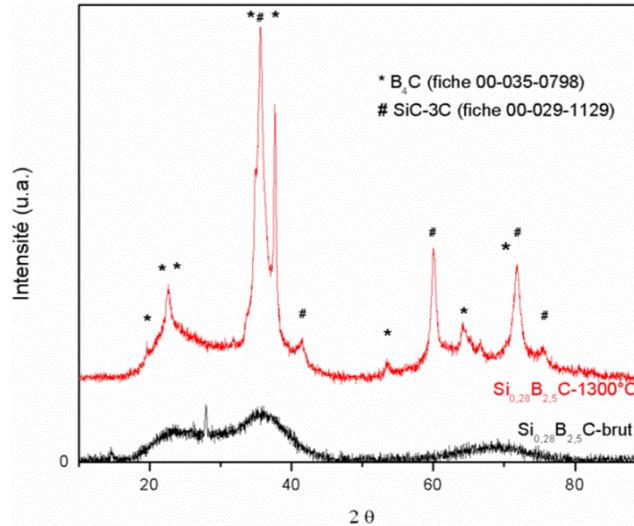


Figure 95 : Diffractogrammes RX du matériau  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  brut et après traitement thermique à  $1300^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures

Le diffractogramme de  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  présente également certaines raies de  $\text{B}_4\text{C}$ , ce qui confirme la formation de  $\text{B}_4\text{C}$  au sein du matériau comme cela a été observé par spectroscopie Raman. L'absence de ces raies dans le cas de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  confirme également que l'état d'avancement de la réorganisation structurale entre les deux matériaux est différent. La réorganisation structurale de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  semble retardée par rapport à  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$ . Ceci a été confirmé par la réalisation d'images MET.

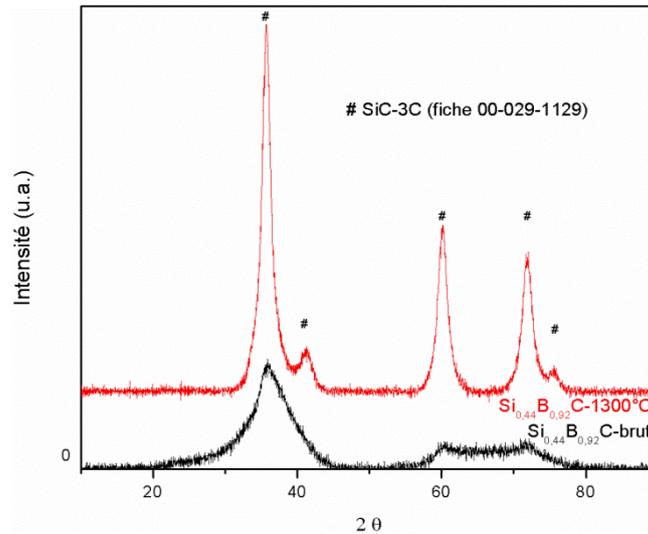


Figure 96 : Diffractogrammes RX du matériau  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  brut et après traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 2 heures

### 1.2.3. Microscopie électronique en transmission : $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$

L'analyse par microscopie électronique en transmission réalisée sur  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  traité à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, complète les résultats obtenus par DRX et spectroscopie Raman. Les clichés enregistrés dans les différents modes du MET révèlent :

- Une réorganisation structurale incomplète pour ce matériau. En effet, une phase non organisée est toujours visible sur les clichés en haute résolution (Figure 98), signe que le traitement thermique n'a pas été suffisant pour que la matière amorphe cristallise complètement.
- La présence de cristallites de SiC de taille comprise entre 2 et 10 nanomètres et de taille moyenne 5-6 nanomètres (Figure 97-a), dont la répartition est homogène dans le matériau.
- La présence de franges du carbone très distordues, formées d'un petit nombre de couches et présentes en faible quantité (Figure 98).
- L'absence de grains de  $\text{B}_4\text{C}$  de taille suffisante pour être détectés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HR-MET) et en diffraction électronique.

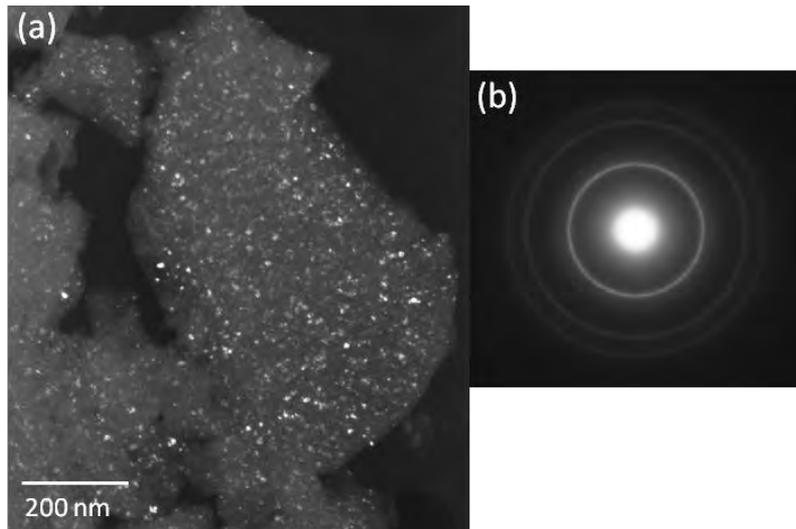


Figure 97 : (a) Images MET fond noir (SiC-111) et (b) diffraction électronique de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  - 1300°C-2h

Le matériau traité ne présente aucune texture, c'est-à-dire aucune orientation préférentielle des cristallites du SiC-3C ou des empilements des couches de carbone. Si l'on excepte la phase carbure de bore, amorphe, la structure du dépôt  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  est très similaire à celle des fibres Hi-Nicalon (Nippon Carbon) en termes d'organisation des phases SiC-3C et de carbone libre [CHOLLON 1997].

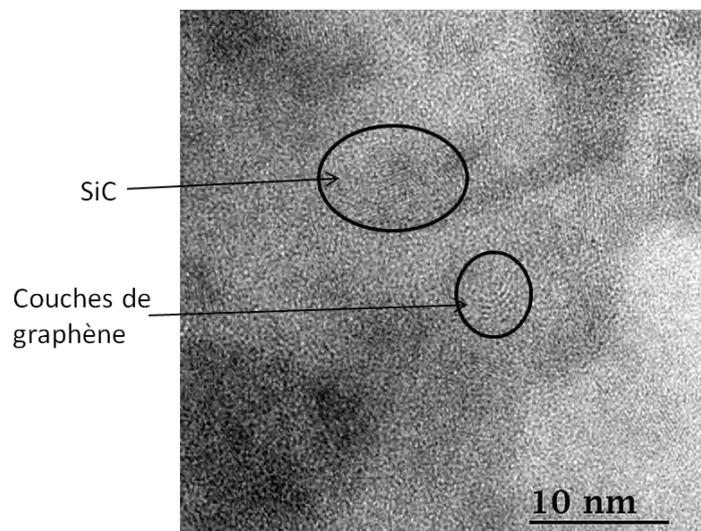


Figure 98 : Cliché MET haute résolution de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ -1300°C-2h

#### 1.2.4. RMN<sup>11</sup>B-MAS

L'évolution structurale se traduit sur les spectres RMN<sup>11</sup>B-MAS (Figure 99) par le décalage du pic correspondant aux atomes de bore dans les environnements icosaédriques, de 0 ppm vers -5 ppm, cette dernière valeur étant la position du pic correspondant à ces mêmes

sites dans  $B_4C$ . Ceci n'est pas tout à fait le cas pour  $Si_{0,44}B_{0,92}C$  traité thermiquement, dont le pic demeure à une position intermédiaire (Figure 99). Ce résultat est en accord avec les analyses précédentes qui montrent que la phase carbure de bore n'a pas totalement évolué vers  $B_4C$  cristallisé dans ce matériau. Les environnements hexacoordonnés présents dans  $Si_{0,44}B_{0,92}C$  traité sont encore très proches de ceux du matériaux bruts. Parallèlement à l'évolution des sites icosaédriques, une diminution, voire une disparition du pic à 53 ppm correspondant à l'environnement  $\underline{BC}_3$  est observée. La présence résiduelle de l'environnement  $\underline{BC}_3$  dans  $Si_{0,44}B_{0,92}C$  traité provient vraisemblablement de la cristallisation incomplète de  $a-B_xC$  en  $B_4C$  (Figure 98) car il a complètement disparu des matériaux B-C-traités dans les mêmes conditions et qui eux sont entièrement cristallisés. Après traitement thermique, les environnements chimiques du bore évoluent de la même façon pour les matériaux B-C et Si-B-C. Les environnements  $\underline{BC}_3$  sont consommés au profit des chaînes linéaires  $CBC$  et les sites hexacoordonnés  $\underline{BB}_{6-x}C_x$  s'assemblent pour former des icosaèdres réguliers  $B_{11}C$ .

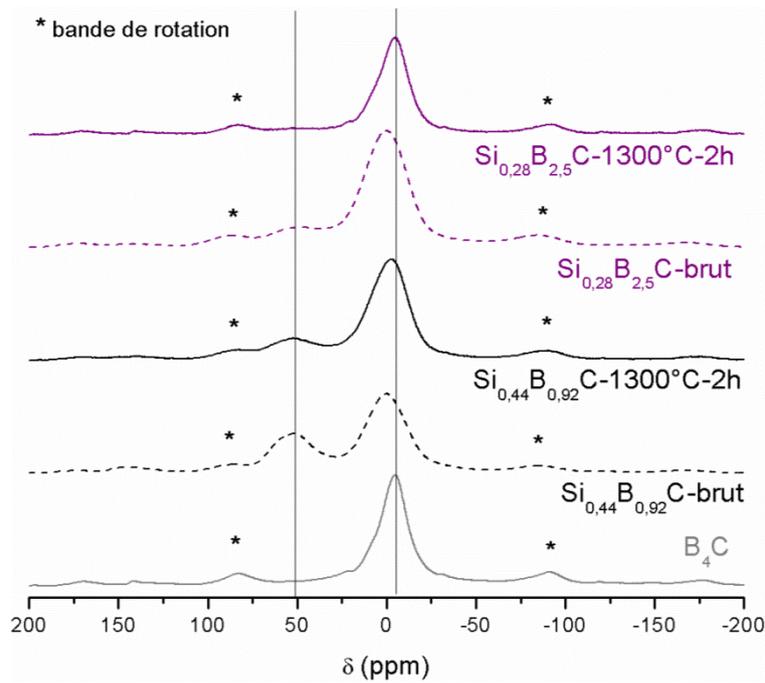


Figure 99 : RMN  $^{11}B$ -MAS des matériaux  $Si_{0,07}BC$  et  $Si_{0,44}B_{0,92}C$  bruts et traités  $1300^{\circ}C$ -2h

### 1.2.5. RMN $^{29}Si$ -MAS

La caractérisation par RMN $^{29}Si$ -MAS des matériaux traités thermiquement (Figure 100), permet de confirmer la croissance des grains de  $SiC$ . Les spectres traduisent la formation d'un environnement  $\underline{SiC}_4$  plus régulier [HATFIELD 1987]. Comme dans le matériau  $SiB_{0,42}C$  brut, le polytype principal du  $SiC$  dans les matériaux traités thermiquement

est SiC-3C. Des défauts d'empilement sont toutefois identifiables par des épaulements vers les déplacements chimiques faibles.

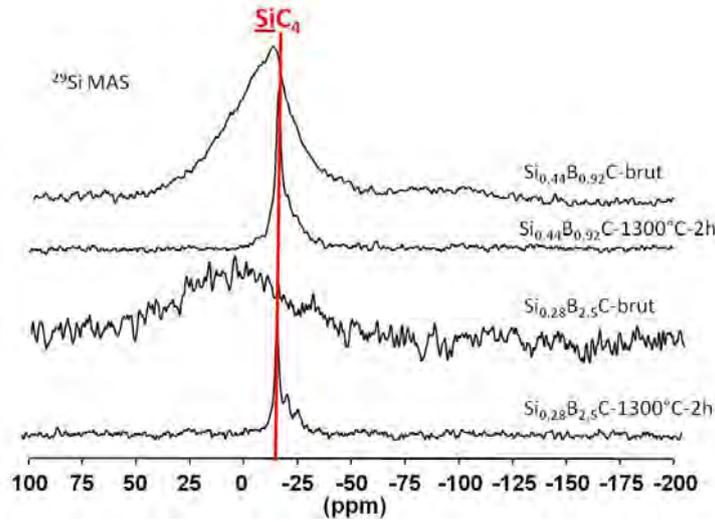


Figure 100 : RMN  $^{29}\text{Si}$ -MAS des matériaux  $\text{Si}_{0,07}\text{BC}$  et  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  bruts et traités  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ -2h

### 1.2.6. Conclusion

Le chapitre III avait révélé que les différents dépôts Si-B-C bruts sont composés de nanocristaux de SiC enrobés dans une matrice de carbure de bore amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  (III. 2). Il est intéressant de noter que le traitement thermique de ces matériaux produit les phases prévues par le diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire  $\text{SiC} + \text{B}_4\text{C} + \text{C}$ . En revanche, un traitement thermique à une température relativement élevée ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ) et pendant une durée de 2 heures, ne permet pas de suivre la disparition et l'apparition des différentes phases lors de rampes de température, ou au cours du temps en palier isotherme. C'est pourquoi, des traitements thermiques de plus courte durée, réalisés sur des fils de carbone revêtus de céramique ont été réalisés. L'utilisation d'un four à effet Joule et d'échantillons de petite taille permet en effet un chauffage et un refroidissement très rapide, tout en conservant un bon contrôle de la température.

## 2. Suivi de l'évolution structurale en fonction de la température et du temps

Les dépôts sur fils de carbone ne permettent pas l'utilisation de techniques de caractérisation telles que la RMN du solide, car la quantité de matière obtenue est insuffisante et de surcroît, le substrat en carbone est difficilement séparable du dépôt. En revanche, la DRX et la spectroscopie Raman sont bien adaptées car elles nécessitent moins de matière et

permettent de constater rapidement si la structure du matériau a évolué. Le substrat carboné n'est dans ce cas pas une gêne aux mesures par spectroscopie Raman, car l'analyse est locale.

En parallèle de cette étude, l'influence du temps sur l'évolution structurale a été analysée par DRX in situ à 1200 °C sous atmosphère inerte en utilisant les matériaux bruts préparés pour la RMN. Trois échantillons ont été analysés dans ces conditions sur des durées de 3 heures :  $B_{2,46}C$  et  $Si_{0,19}BC$ ,  $Si_{0,05}BC$ . Pour des raisons techniques, les essais n'ont pas pu être réalisés à une température pour laquelle la structure des matériaux évolue significativement. Ils sont complémentaires de l'étude menée à 1200 °C et confirment certains résultats obtenus par DRX et spectroscopie Raman acquis ex situ. La présence de  $B_4C$  n'a été détectée qu'en très faible quantité, ce qui n'a pas pu donner lieu à une analyse plus approfondie. C'est pour cette raison que ces résultats sont présentés en annexe 1.

## 2.1. Matériaux B-C

### 2.1.1. Choix des matériaux

L'évolution structurale des matériaux B-C en fonction de la température et du temps a été réalisée sur les quatre dépôts choisis au chapitre III.1.1. Ce sont :

- $B_{2,20}C$ , élaboré selon la condition 1 {  $\delta = 2, \gamma = 2, T = 900^\circ C, p = 10 \text{ kPa}$  }
- $B_{2,46}C$ , élaboré selon la condition 2 {  $\delta = 2, \gamma = 5, T = 1000^\circ C, p = 10 \text{ kPa}$  }
- $B_{2,53}C$ , élaboré selon la condition 3 {  $\delta = 3, \gamma = 2,5, T = 900^\circ C, p = 10 \text{ kPa}$  }
- $B_{3,81}C$ , élaboré selon la condition 4 {  $\delta = 3, \gamma = 3,5, T = 900^\circ C, p = 10 \text{ kPa}$  }

Les dépôts sélectionnés ont des compositions qui couvrent une grande partie du domaine  $B_4C+C$ . La composition obtenue par la condition 4 est très proche de la stœchiométrie  $B_4C$ .

La durée de dépôt choisie est de 4 heures. L'épaisseur des dépôts varie alors selon les conditions de dépôt employées. Notons que les mesures par spectroscopie Raman et DRX peuvent alors être affectées par le substrat en carbone pour les dépôts de faible épaisseur ce qui est le cas pour le dépôt de  $B_{3,81}C$ .

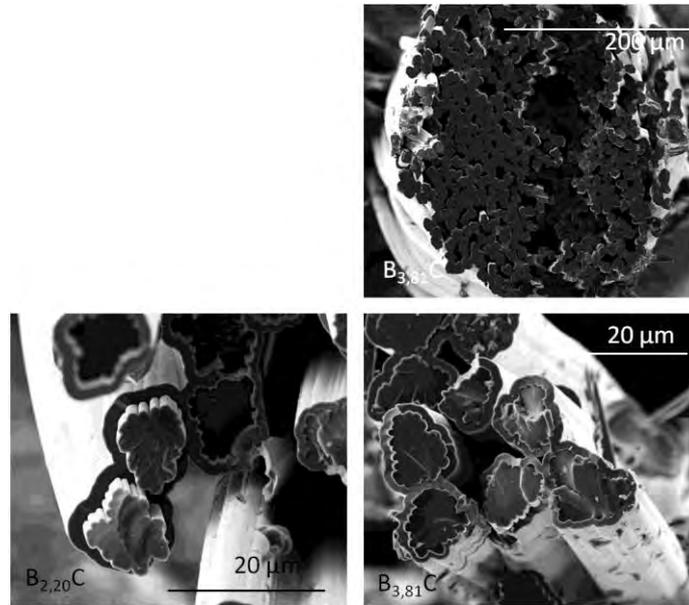


Figure 101 : Images MEB en mode électrons secondaires des dépôts  $B_{3,81}C$  et  $B_{2,20}C$  réalisés sur fil de carbone

### 2.1.2. Evolution de la structure en fonction de la température

Les matériaux B-C ont été traités thermiquement à des températures constantes comprises entre 1100 et 1400 °C. L'intervalle de température entre chaque essai est de 50 °C tandis que la durée de palier est fixée à quinze minutes.

#### 2.1.2.1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X permettent de déterminer la taille des cristallites de carbure de bore en fonction de la température, grâce à la méthode des paramètres fondamentaux et du logiciel TOPAS. Un ajustement par le logiciel des deux pics principaux du carbure de bore situés à 35 et 37,8° est pour cela réalisé. La taille apparente des cristallites ne peut être mesurée que lorsque ces deux pics sont suffisamment distincts. Par exemple, pour le matériau  $B_{2,20}C$  dont les diffractogrammes sont présentés sur la Figure 102, la valeur ne peut être évaluée qu'à partir d'une température de 1250 °C, qui est la température d'apparition de  $B_4C$ .

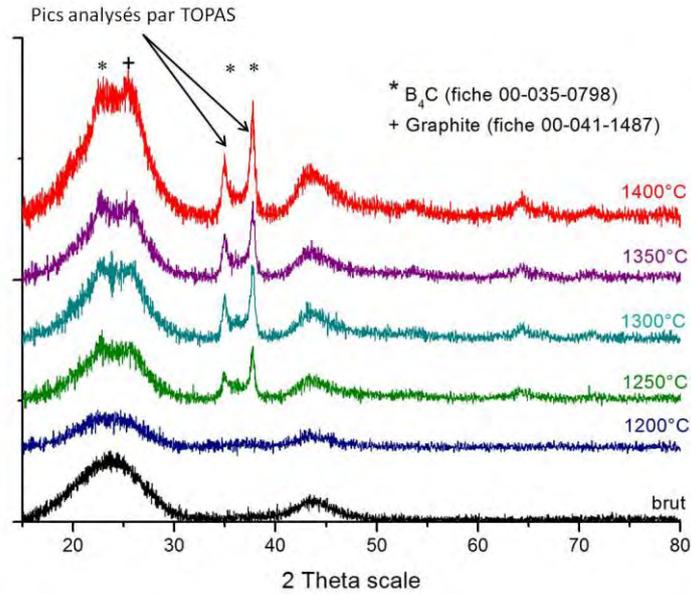


Figure 102: Diffractogrammes de  $B_{2,20}C$  brut et traité thermiquement à des températures comprises entre 1100 et 1400 °C (durée de palier :  $t = 15$  minutes)

D'après la Figure 103, l'apparition des cristallites de  $B_4C$  se produit à une température plus basse (1200 °C) pour  $B_{3,81}C$ , le matériau le plus riche en bore et dont la composition est la plus proche de la stœchiométrie de  $B_4C$ . Pour les matériaux  $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,53}C$ , élaborés à 900 °C, les cristallites n'apparaissent qu'à partir de 1250 °C, alors que pour le matériau  $B_{2,46}C$ , élaboré à 1000 °C,  $B_4C$  n'apparaît qu'à partir de 1300 °C. Pour tous les dépôts (aux incertitudes de mesure près), la taille maximale des cristallites est atteinte dès leur température d'apparition et n'évolue plus lorsque la température augmente.

La composition des dépôts a également une influence sur la taille finale des cristallites de  $B_4C$ . En effet, plus le matériau est riche en bore, plus la taille des cristallites est élevée (elle est environ de 17-18 nm pour le matériau  $B_{2,20}C$  et 42-43 nm pour le matériau  $B_{2,53}C$ ). Ce phénomène peut résulter de la présence de carbone en excès dans le matériau amorphe par rapport à la stœchiométrie  $B_4C$  car il génère, lors du traitement thermique, l'apparition de carbone libre sous forme d'empilement de couches hexagonales qui limitent la croissance des cristallites de  $B_4C$ . Ce phénomène s'accroît avec la quantité de carbone excédentaire.

En revanche, la température d'élaboration ne semble pas avoir d'influence significative sur la taille des cristallites de  $B_4C$ . Pour des matériaux de compositions voisines ( $B_{2,53}C$  et  $B_{2,46}C$ ), mais élaborés à des températures différentes (900 et 1000 °C), la taille des cristallites est visiblement la même. L'augmentation de la température d'élaboration retarde donc la cristallisation de  $B_4C$  mais n'a pas d'effet sur la taille finale des cristallites.

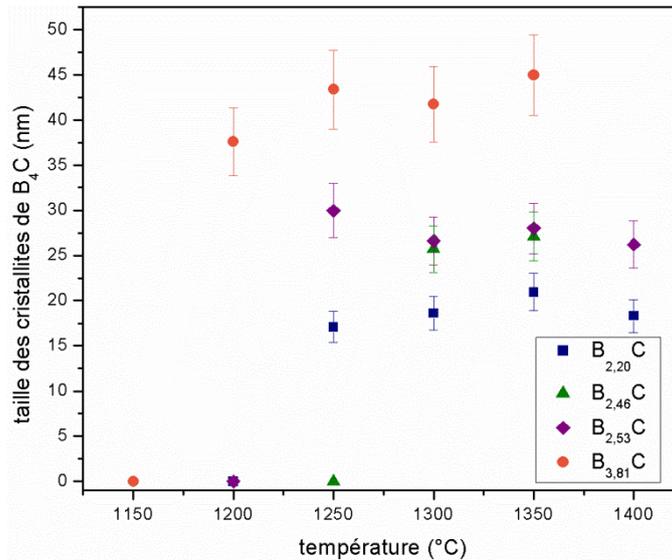


Figure 103 : Evolution de la taille des particules de  $B_4C$  en fonction de la température ( $1100 \leq T \leq 1400$  °C)

Les résultats obtenus par DRX ne suffisent pas pour suivre complètement la réorganisation des différentes phases qui se produit au sein des matériaux B-C lorsque la température augmente. En effet, en raison de la présence des substrats carbonés, l'apparition du carbone libre ne peut être évaluée par DRX. Pour pallier cet inconvénient, la microspectroscopie Raman (II.3.1), qui est une technique d'analyse locale et particulièrement sensible à la présence de carbone, a été privilégiée.

#### 2.1.2.2. Résultats obtenus par microspectroscopie Raman

Les résultats obtenus par microspectroscopie Raman ont été analysés en comparant les intensités de la bande située à  $485\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux chaînes linéaires CBC dans  $B_4C$ , et de la bande D du carbone libre en fonction de la composition des dépôts. Les spectres ont été enregistrés strictement dans les mêmes conditions de sorte à pouvoir comparer directement les intensités absolues. Le tracé des intensités en fonction de la température permet ainsi de suivre l'apparition et la croissance des deux phases. Par exemple, dans le cas de  $B_{2,20}C$  (Figure 104) et de  $B_{3,81}C$  (Figure 105), la bande correspondant aux chaînes linéaires CBC et donc la formation de la phase  $B_4C$ , n'a été observée qu'à partir d'une température de  $1250$  °C pour une durée de traitement thermique de quinze minutes.

Pour les trois matériaux élaborés à  $900$  °C (conditions 1, 3, 4 correspondant respectivement à  $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,53}C$ ,  $B_{3,81}C$ ), le carbone libre apparaît de façon peu prononcée dès  $1100$  °C (Figure 106). L'intensité de la bande D de  $B_{2,20}C$  augmente fortement à  $1200$  °C puis se stabilise autour d'une valeur moyenne de  $1000$  u.a.. Dès  $1200$  °C, une ségrégation entre la

phase de carbone libre ( $C_{\text{libre}}$ ) et le carbure de bore amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  qui est encore présent à cette température, semble se produire mais la proportion de  $C_{\text{libre}}$  demeure inchangée par la suite. Cette apparition, qui se traduit par une forte augmentation de l'intensité de la bande D, se produit à 1250 °C pour les matériaux les plus riches en bore,  $\text{B}_{2,53}\text{C}$  et  $\text{B}_{3,81}\text{C}$ . Le décalage en température lors de l'apparition du carbone révèle que plus le matériau est riche en carbone, plus la ségrégation  $C_{\text{libre}}/a\text{-B}_x\text{C}$  se produit à basse température.

L'apparition de la bande D ne se produit qu'à 1250 °C pour le matériau  $\text{B}_{2,46}\text{C}$  élaboré à 1000 °C. Ceci est à rapprocher des résultats de DRX qui montraient qu'une augmentation de la température d'élaboration de 900 à 1000 °C décale la température d'apparition de la phase  $\text{B}_4\text{C}$  vers des températures plus élevées (1300 °C au lieu de 1250 °C).

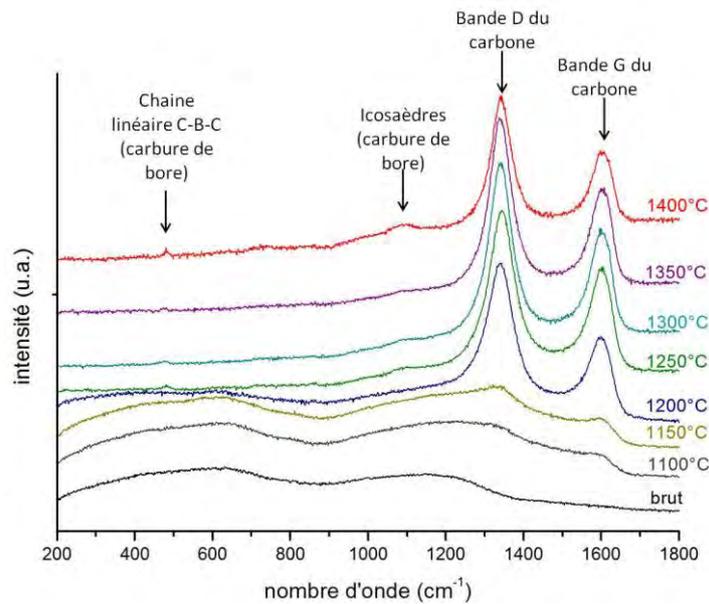


Figure 104 : Evolution des spectres Raman de  $\text{B}_{2,20}\text{C}$  en fonction de la température pour une durée de 15 minutes

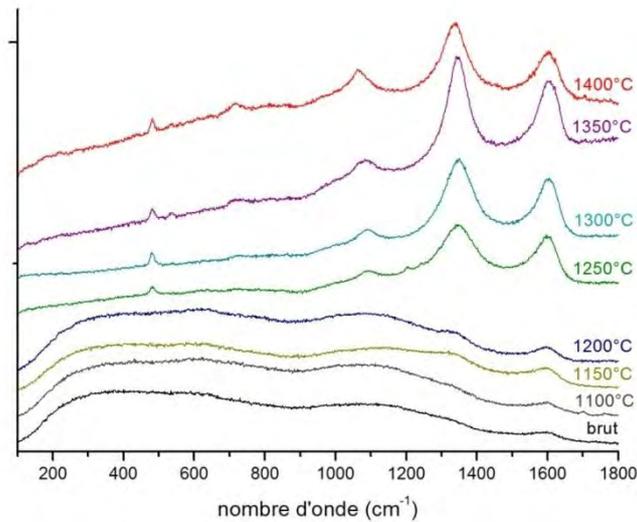


Figure 105 : Evolution des spectres Raman de  $B_{3,81}C$  en fonction de la température pour une durée de 15 minutes

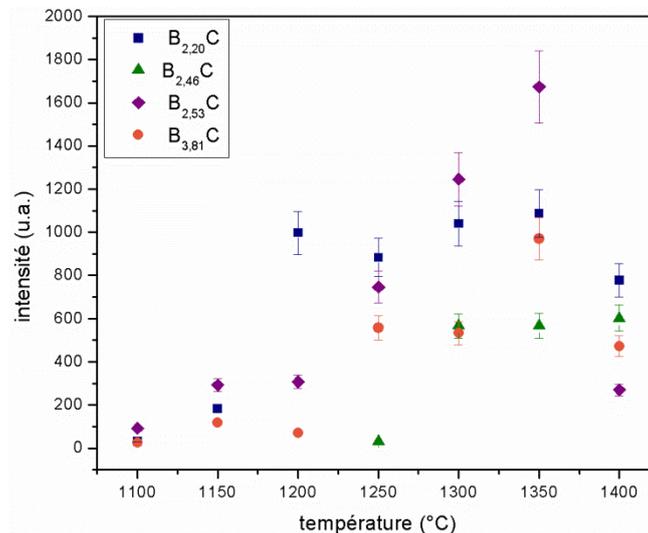


Figure 106 : Evolution de l'intensité de la bande D du carbone ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la température de traitement thermique ( $t=15\text{ min}$ )

Le pic correspondant aux chaînes linéaires CBC et donc à formation de la phase  $B_4C$  n'apparaissent qu'à partir de  $1250\text{ °C}$  pour les matériaux  $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,46}C$ ,  $B_{3,81}C$  et à  $1300\text{ °C}$  pour le matériau  $B_{2,46}C$ . Ces résultats ne sont pas complètement en accord avec les résultats de DRX dans le cas du matériau  $B_{3,81}C$  où  $B_4C$  est visible dès  $1200\text{ °C}$ . Cet écart pourrait être dû d'une part à la différence de sensibilité des deux techniques (la section efficace de la diffusion Raman est beaucoup plus élevée pour le carbone libre que pour  $B_4C$ , les pics de ce dernier sont alors masqués par ceux du carbone) et d'autre part au fait que la DRX est une analyse globale qui privilégie les zones les plus cristallisées si l'échantillon n'est pas homogène.

L'évolution de l'intensité de la chaîne linéaire CBC varie selon la composition des dépôts. Pour  $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,53}C$  et  $B_{3,81}C$ , les chaînes linéaires apparaissent brutalement lorsque la température augmente, puis l'intensité de la bande varie très peu. Ceci signifie que la quantité de chaînes linéaires présentes (et donc de  $B_4C$ ) au sein de ces matériaux varie peu en fonction de la température. En revanche, l'intensité de la bande CBC de  $B_{2,46}C$  augmente progressivement avec la température sans présenter de palier jusqu'à une température de 1400 °C. Or, pour ce matériau élaboré à 1000 °C, d'une part l'analyse par DRX avait conclu à un début de croissance des cristallites de  $B_4C$  à une température plus élevée que pour les dépôts réalisés à 900 °C, et d'autre part l'évolution de l'intensité de la bande D en fonction de la température avait révélé que la formation de  $C_{libre}$  se produisait également à plus haute température. L'augmentation continue de l'intensité de la bande CBC prouve donc qu'élaborer un matériau à 1000 °C retarde la cristallisation de  $\alpha$ - $B_xC$  en  $B_4C$  (en termes de proportion molaire et de taille des cristallites) et que celle-ci se déroule de façon plus progressive.

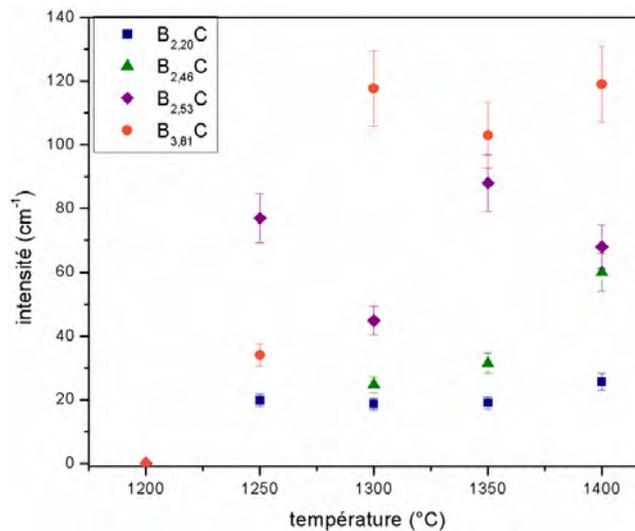


Figure 107 : Evolution de l'intensité de la bande correspondant aux chaînes linéaires CBC de  $B_4C$  ( $485\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de la température de traitement thermique ( $t = 15\text{ min}$ )

### 2.1.2.3. Résultats obtenus par XPS

#### ➤ B1s

La formation des chaînes linéaires CBC lors de la cristallisation de  $B_4C$  dans les matériaux B-C ne peut pas être suivie par XPS car la différence d'électronégativité entre les sites tricoordonnés  $\underline{BC}_3$  et bicoordonnés  $\underline{BC}_2$  est trop faible pour les distinguer. Toutefois, les caractérisations par DRX et spectroscopie Raman révèlent que  $B_4C$  rhomboédrique apparaît

après un traitement à 1300 °C pendant 15 minutes. Seule l'analyse du pic B1s de B<sub>3,81</sub>C et de B<sub>2,20</sub>C traités à 1300 °C pendant 15 minutes a été réalisée. Pour ces matériaux, les chaînes linéaires CBC deviennent majoritaires par rapport aux environnements BC<sub>3</sub>.

Le pic B1s de B<sub>3,81</sub>C -1300 °C -15min (Figure 108) présente 4 composantes qui ne sont pas toutes identiques à celles de B<sub>3,81</sub>C brut (III.1.2.7). En effet, la composante due aux environnements de l'oxyde du bore a disparu (189,7 eV) et une composante à basse énergie (187,0 eV) est apparue. Cette dernière peut être associée à des liaisons B-B [JACQUES 1995], elle est également présente dans B<sub>4</sub>C. Elle est vraisemblablement relative aux icosaèdres B<sub>11</sub>C et doit sans doute correspondre à des environnements hexacoordonnés de type BB<sub>6</sub>. La composante à 187,6 eV correspondrait, elle aussi, à des environnements hexacoordonnés présents dans les icosaèdres de B<sub>4</sub>C, mais mixtes et plus spécifiquement à BB<sub>5</sub>C ou encore BB<sub>4</sub>C<sub>2</sub>. En revanche, la composante à 188,9 eV, déjà observée dans le matériau brut et qui correspondait aux environnements tricoordonnés BC<sub>3</sub>, est toujours présente. Or, la spectroscopie Raman révèle qu'après un traitement thermique à 1300 °C pendant 15 minutes, la phase a-B<sub>x</sub>C est pratiquement entièrement cristallisée. C'est la raison pour laquelle cette composante semble davantage correspondre à un environnement CBC que BC<sub>3</sub>.

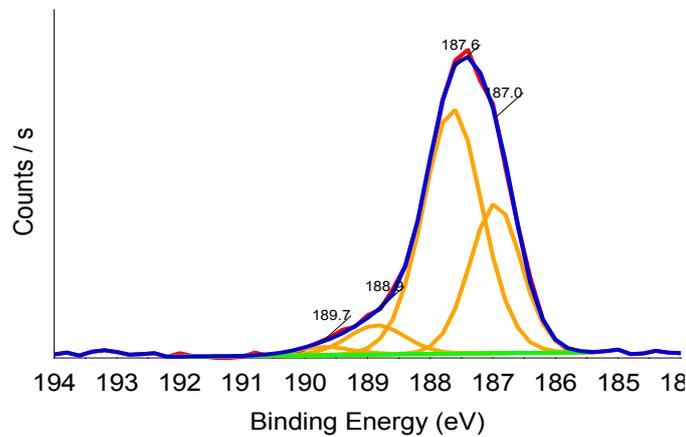


Figure 108 : Spectres XPS B1s de B<sub>3,81</sub>C -1300°C-15min

Energie (eV)	189,7 eV	188,9 eV	187,0 eV - 187,6 eV
Environnement	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	C- <u>B</u> -C	<u>BB</u> <sub>6</sub> , <u>BB</u> <sub>5</sub> C, <u>BB</u> <sub>4</sub> C <sub>2</sub>

Tableau 29 : Attribution des composantes du spectre B1s de B<sub>3,81</sub>C -1300°C-15min

En conclusion, cette étude montre que les environnements du bore présents au sein de  $B_{3,81}C$  traité thermiquement correspondent bien à ceux de  $B_4C$ .

En revanche, le pic B1s du dépôt le plus riche en carbone ( $B_{2,20}C$  traité 15 minutes à 1300 °C), ne présente pas de composante à 187,0 eV (Figure 109). Cette différence par rapport au spectre précédent peut être expliquée par un état de cristallisation de  $B_4C$  moins avancé dans  $B_{2,20}C$ , du fait que le matériau est plus riche en carbone. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse du spectre Raman qui ne contient pas de bandes correspondant aux chaînes linéaires CBC et témoigne d'une réorganisation structurale incomplète de la phase carbure de bore. Par conséquent, la composante à 188,7 eV pourrait aussi bien correspondre à des environnements  $\underline{B}C_3$  que  $\underline{B}C_2$ .

La nature des environnements du bore présents au sein des matériaux B-C traités thermiquement dépend de la composition du matériau. Elle a par ailleurs une forte influence sur la température de cristallisation des matériaux B-C.

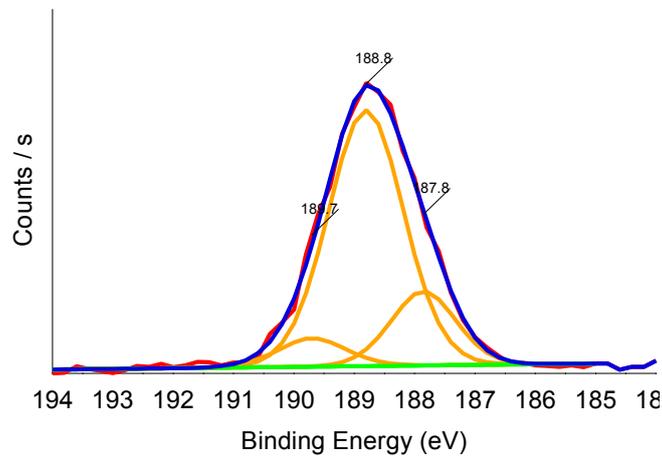


Figure 109 : Spectres XPS B1s de  $B_{2,20}C$  -1300°C-15min

Energie (eV)	189,7 eV	188,9 eV	187,8 eV
Environnement	$\begin{array}{c} O \\   \\ B \\ / \quad \backslash \\ C \quad C \end{array}$	$\begin{array}{c} C \\   \\ C-B-C \text{ ou} \\   \\ B \\ / \quad \backslash \\ C \quad C \end{array}$	$\underline{B}B_5C, \underline{B}B_4C_2$

Tableau 30 : Attribution des composantes du spectre B1s de  $B_{2,20}C$  -1300°C-15min

➤ Pic C1s

Après un traitement thermique de 15 minutes à 1300°C, les environnements des carbones sont différents dans les matériaux  $B_{3,81}C$  et  $B_{2,20}C$  (Figure 110). Dans le cas de  $B_{3,81}C$ , une composante centrée à 281,9 eV apparaît et est également présente dans le spectre de  $B_4C$ . D'après son énergie, elle pourrait correspondre à un atome de carbone appartenant aux icosaédres. Après recuit, les analyses par spectroscopie Raman ont révélé la présence de carbone libre. La composante située à 284,4 eV pourrait correspondre à du carbone d'hybridation  $Csp^2$ . L'environnement  $Csp^3$ , déjà observé dans les matériaux bruts, est toujours présent. Dans le cas où le carbure de bore est en grande partie cristallisé, ce pic devrait inclure une contribution plus significative de la part des carbones en bout des chaînes linéaires  $\underline{C}BC$  que de ceux correspondant aux sommets des sites trivalents  $\underline{BC}_3$ .

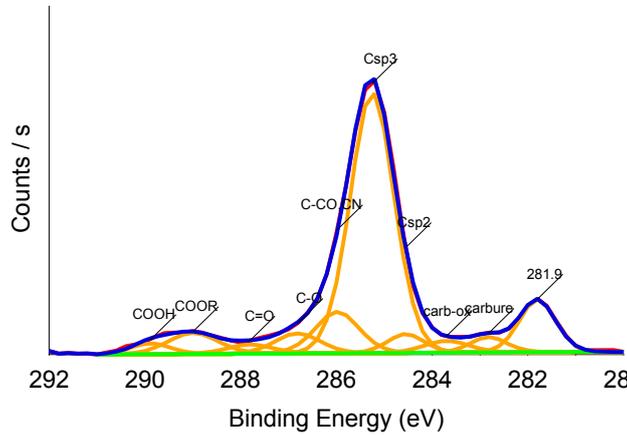


Figure 110 : Spectre XPS du spectre C1s de  $B_{3,81}C$  -1300°C-15 min

Dans le cas de  $B_{2,20}C$ , la composante à 281,8 eV des carbones hexacoordonnés apparaît également mais en proportion moindre que dans le cas de  $B_{3,81}C$  (Figure 111). La composante à 284,4 eV attribuée au  $Csp^2$  est plus intense, car ce matériau contient une quantité de carbone libre plus élevée que  $B_{3,81}C$ .

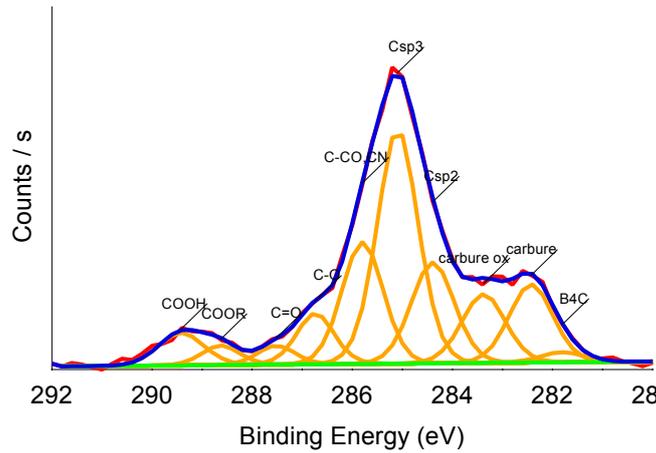


Figure 111 : Spectre XPS du spectre C1s de B<sub>2,20</sub>C-1300°C-15 min

➤ Conclusion

Les analyses par XPS permettent de confirmer la présence d’environnements du bore et du carbone dans les matériaux B-C traités thermiquement, identiques à ceux de B<sub>4</sub>C. Malheureusement, la différence d’électronégativité des atomes de bore dans les sites BC<sub>2</sub> et BC<sub>3</sub> est trop faible pour distinguer ces deux environnements. Le manque de références bibliographiques concernant ces différents types d’environnements du carbone lié au bore ne permet pas d’exploiter totalement les analyses XPS.

2.1.3. Evolution de la structure en fonction du temps

2.1.3.1. A 1200 °C

Excepté pour le matériau B<sub>3,81</sub>C, à 1200 °C et pour une durée de traitement thermique comprise entre t = 0 min (temps minimal correspondant à seulement la rampe permettant d’atteindre la température souhaitée à la vitesse de 30°C/s et redescende immédiate à la vitesse de 50°C/s) et t = 60 min, le carbone libre est la seule phase qui apparaît et sa proportion croît en fonction du temps (Figure 112 et Figure 114). L’intensité des bandes du carbone croît plus fortement en fonction du temps pour B<sub>2,20</sub>C que pour B<sub>2,53</sub>C, en raison de leur différence de composition.

En revanche, pour B<sub>3,81</sub>C, le matériau le plus riche en bore, le comportement en fonction du temps de palier à 1200 °C est différent. En effet, à 1200 °C, le carbone libre et B<sub>4</sub>C apparaissent simultanément (Figure 113) après quinze minutes de traitement thermique. La cristallisation de la phase α-B<sub>x</sub>C en B<sub>4</sub>C est toutefois très incomplète car elle n’est visible que par DRX et les spectres Raman traduisent encore un caractère amorphe prononcé.

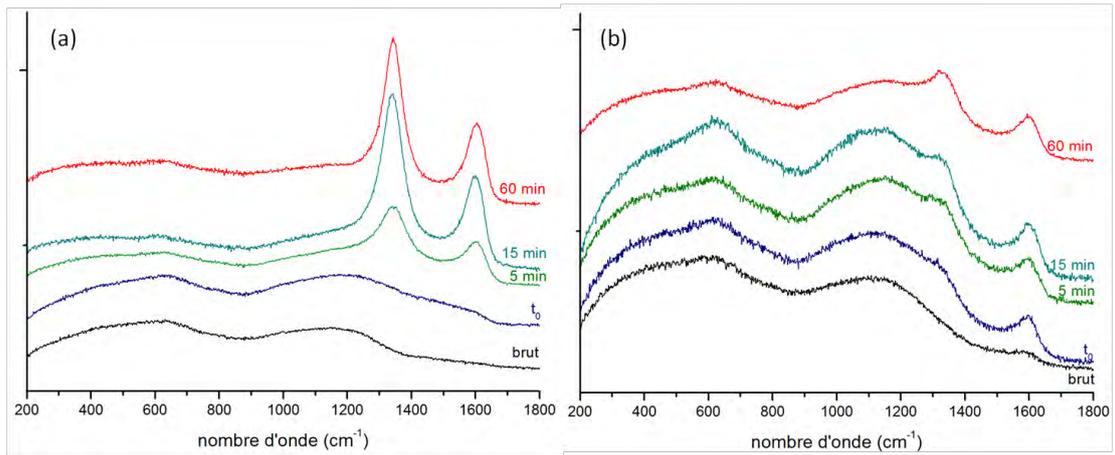


Figure 112 : Spectres Raman de (a)  $B_{2,20}C$  et (b)  $B_{2,53}C$  à 1200 °C pour une durée variant de  $t = 0$  à 60 min

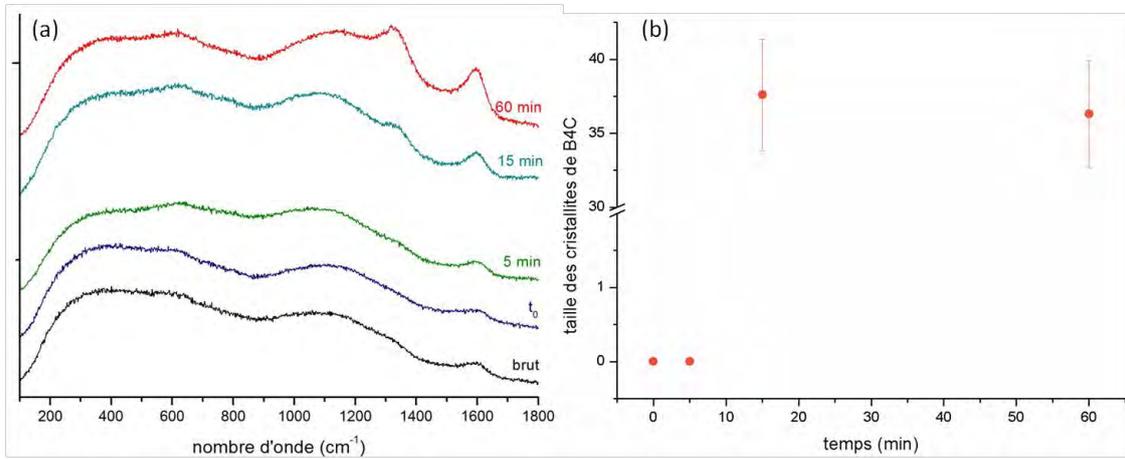


Figure 113 : (a) Spectre Raman et (b) évolution de la taille des particules de  $B_4C$  de  $B_{3,81}C$  à 1200°C pour une durée variant de  $t_0$  à 60 minutes

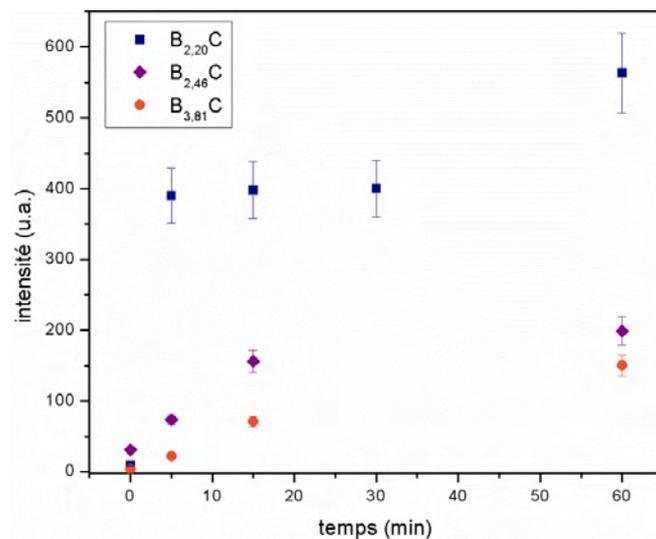


Figure 114 : Evolution de l'intensité de la bande D en fonction du temps de traitement thermique à 1200 °C

2.1.3.2. A 1300 °C

Des essais de traitement thermique en fonction du temps ont été également réalisés à 1300 °C. Pour tous les matériaux, l'évolution de la taille des cristallites de  $B_4C$  a été suivie en fonction du temps par DRX. L'apparition de  $B_4C$  se produit au bout de seulement cinq minutes de palier de traitement thermique pour tous les matériaux élaborés à 900 °C ( $B_{2,20}C$ ,  $B_{2,53}C$ ,  $B_{3,81}C$ ) et la taille des cristallites n'évolue plus au delà de cette durée (Figure 115). Comme ce fut le cas lors de l'étude en fonction de la température, la taille maximale des cristallites à 1300 °C dépend de la composition des dépôts. Le matériau le plus riche en bore présente les cristallites de plus grande taille (environ 40 nm) tandis que le matériau le plus riche en carbone présente les plus petits (environ 15-20 nm). Pour le matériau  $B_{2,46}C$ , élaboré à 1000 °C, quinze minutes de traitement thermique sont nécessaires pour que  $B_4C$  apparaisse. La température d'élaboration a donc également une influence sur la cinétique de l'évolution structurale des matériaux et donc sur leur stabilité à 1300 °C.

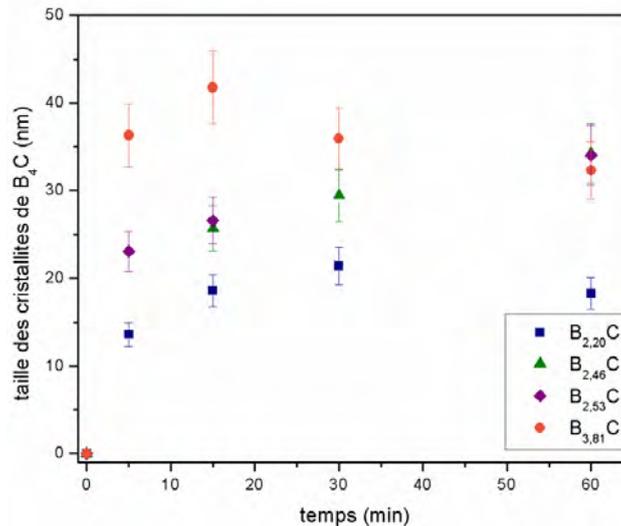


Figure 115 : Evolution de la taille des cristallites de  $B_4C$  en fonction de la composition des dépôts et du temps à 1300°C

L'analyse des spectres Raman permet d'étudier l'apparition de la bande correspondant aux chaînes linéaires CBC de  $B_4C$  et de la bande D du carbone libre. Dès  $t = 0$  (c'est-à-dire pour une montée en température à 1300 °C et une redescende immédiate), la bande D apparaît (Figure 117), signifiant que la ségrégation carbone libre/a- $B_xC$  a commencé, le carbure de bore étant encore amorphe (apparition de la bande des chaînes linéaires CBC seulement à partir d'un temps de traitement thermique de quinze minutes excepté pour  $B_{3,81}C$  où une

organisation de type  $B_4C$  est observée dès 5 minutes de traitement thermique). L'intensité de la bande D croît ensuite en fonction du temps de traitement thermique excepté pour  $B_{3,81}C$ .

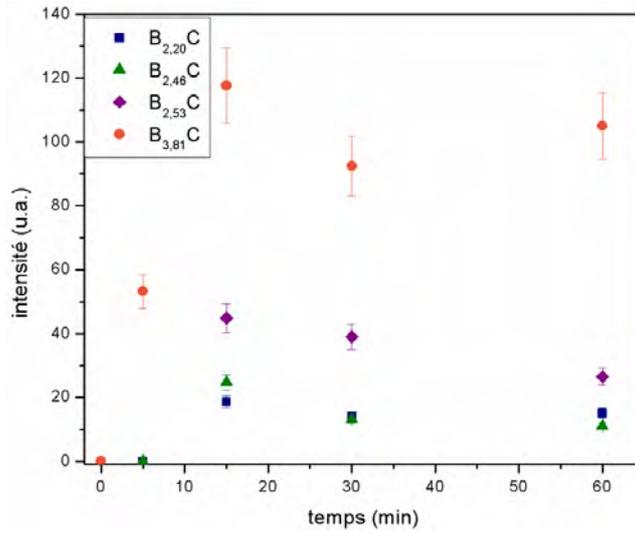


Figure 116 : Evolution de l'intensité de la bande CBC en fonction de la composition des dépôts et du temps à 1300°C

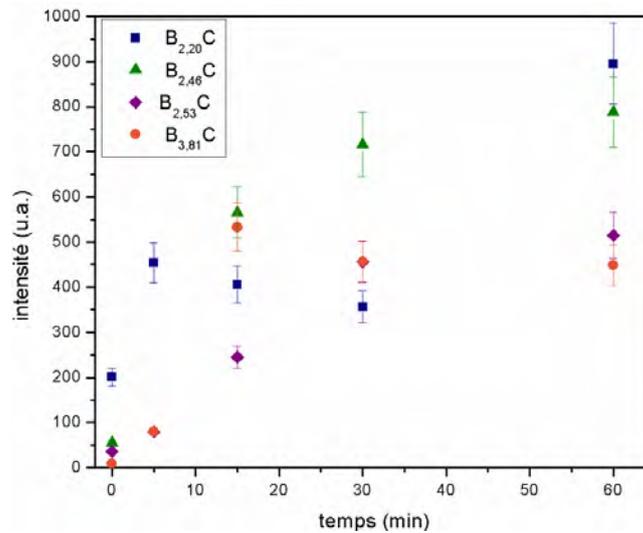


Figure 117 : Evolution de l'intensité de la bande D en fonction de la composition des dépôts et du temps à 1300°C

A 1300 °C et après un temps de 15 minutes, la réorganisation structurale des matériaux est complète puisque la taille des cristallites de  $B_4C$  et leur quantité (intensité de la bande des chaînes linéaires CBC) n'augmentent plus et que la proportion de carbone libre tend également vers sa valeur maximale (intensité de la bande D).

#### 2.1.4. Conclusion

La température a une forte influence sur l'évolution structurale des céramiques B-C. Plusieurs phénomènes se produisent à des températures différentes. Dès 1100 °C, le carbone libre apparaît, conformément à l'équilibre thermodynamique. La phase amorphe a-B<sub>x</sub>C rejette progressivement le carbone excédentaire, probablement engagé à l'origine sous la forme de sites tétraédriques  $\underline{CB}_4$  et hexacoordonnés ( $\underline{CB}_{6-x}C_x$ ), pour former la phase de carbone libre (Csp<sup>2</sup>) (visible par spectroscopie Raman). Au cours de ce processus, la phase amorphe, subit vraisemblablement une redistribution des sites du bore et du carbone. Ceci n'a pas pu être formellement prouvé car la réalisation de caractérisations détaillées n'a pas pu être réalisée dans cet état intermédiaire. Par la suite, à plus haute température ( $T \geq 1250$  °C en moyenne), la phase a-B<sub>x</sub>C continue à se réorganiser pour évoluer vers la phase stœchiométrique B<sub>4</sub>C cristallisée (visible par DRX et spectroscopie Raman). Une température de dépôt plus faible et une concentration en carbone plus élevée dans les matériaux B-C abaissent la température d'apparition des différentes phases à l'équilibre. Ces deux facteurs doivent affecter la proportion des sites présents dans la phase amorphe et donc sa capacité à évoluer vers son état stable.

L'effet de la durée de traitement thermique (maximum une heure) est plus limité. A 1200 °C, excepté pour le matériau B<sub>3,81</sub>C pour lequel le carbone libre apparaît dès 15 minutes de traitement, seul le suivi de l'apparition du carbone libre a pu être réalisé. A 1300 °C, le carbone libre et B<sub>4</sub>C sont observés dans tous les matériaux. De même qu'à 1200 °C, la composition est un paramètre déterminant pour l'évolution structurale car elle joue sur les températures seuils d'apparition des différentes phases.

## 2.2. Matériaux Si-B-C

### 2.2.1. Choix des matériaux

Plusieurs matériaux Si-B-C correspondant à des teneurs variables en silicium ont été choisis :

- Si<sub>0,28</sub>B<sub>2,5</sub>C élaboré selon la condition 1 {  $\alpha = 16$ ,  $\beta = 0,6$ ,  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $p = 5$  kPa }
- Si<sub>0,44</sub>B<sub>0,92</sub>C élaboré selon la condition 2 {  $\alpha = 12$ ,  $\beta = 1$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $p = 5$  kPa }
- Si<sub>0,76</sub>B<sub>0,9</sub>C élaboré selon la condition 3 {  $\alpha = 12$ ,  $\beta = 3,3$ ,  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $p = 5$  kPa }

Les compositions de ces matériaux couvrent ainsi un large domaine de composition au sein du ternaire Si-B-C (III.2.1).

L'épaisseur des dépôts a été volontairement choisie suffisamment élevée pour que la contribution du substrat carboné soit négligeable dans les analyses structurales. Du fait du bouchage des porosités en surface (substrat filamentaire), l'épaisseur de dépôt est faible au cœur des fils et élevée en surface. Par exemple, pour  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ , l'épaisseur de dépôt à cœur n'excède pas  $2\ \mu\text{m}$  tandis qu'à la surface du fil, elle est de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$  (Figure 118).

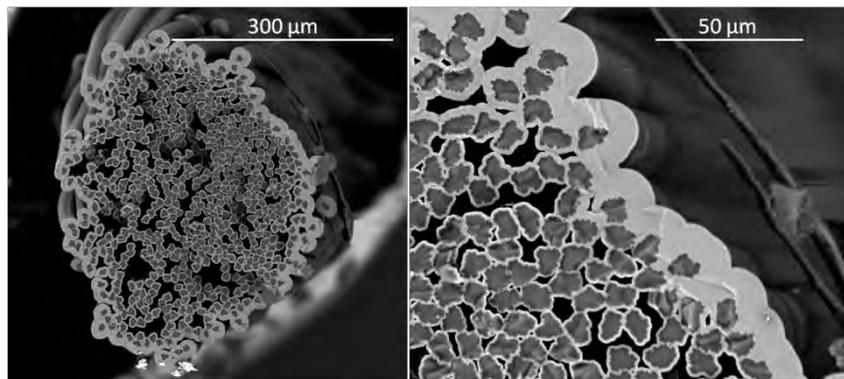


Figure 118: Images MEB réalisées en mode rétrodiffusé d'un minicomposite C/  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  brut

### 2.2.2. Influence de la température sur l'évolution structurale des matériaux Si-B-C

Comme pour les matériaux B-C, les températures de traitement thermique choisies sont dans la gamme  $[1150 ; 1400]\ \text{°C}$  et la durée a été fixée à 15 minutes. L'évolution structurale est observée par DRX et spectroscopie Raman.

#### 2.2.2.1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X

Dans le cas des matériaux Si-B-C, l'évolution structurale se traduit par l'apparition des phases  $\text{B}_4\text{C}$  et  $\text{C}_{\text{libre}}$  et par l'augmentation de la taille des cristallites de SiC qui sont initialement présents dans les matériaux bruts. Par DRX, les pics de diffraction de  $\text{B}_4\text{C}$  sont très peu visibles. De plus, le pic le plus intense est située dans le pied du pic (111) du SiC (Figure 95), ce qui complique la détermination de la taille des cristallites de  $\text{B}_4\text{C}$  par cette technique. La méthode des paramètres fondamentaux et le logiciel TOPAS ont tout de même permis de déterminer la taille apparente des cristallites de SiC et son évolution en fonction de la température.

Par ailleurs, les diffractogrammes RX sont légèrement différents selon la composition des matériaux. En effet, le pic à  $37,6^\circ$  appartenant à  $B_4C$  est plus intense pour  $Si_{0,28}B_{2,5}C$ , plus riche en bore, que pour  $Si_{0,76}B_{0,9}C$  (Figure 120 et Figure 119) et cela dès  $1250^\circ C$ .

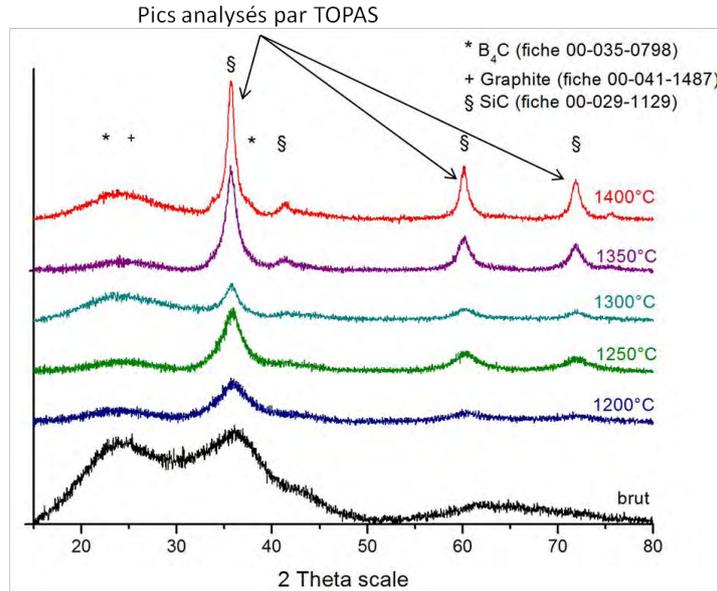


Figure 119 : Diffractogrammes RX de  $Si_{0,76}B_{0,9}C$  en fonction de la température pour un temps de 15 minutes

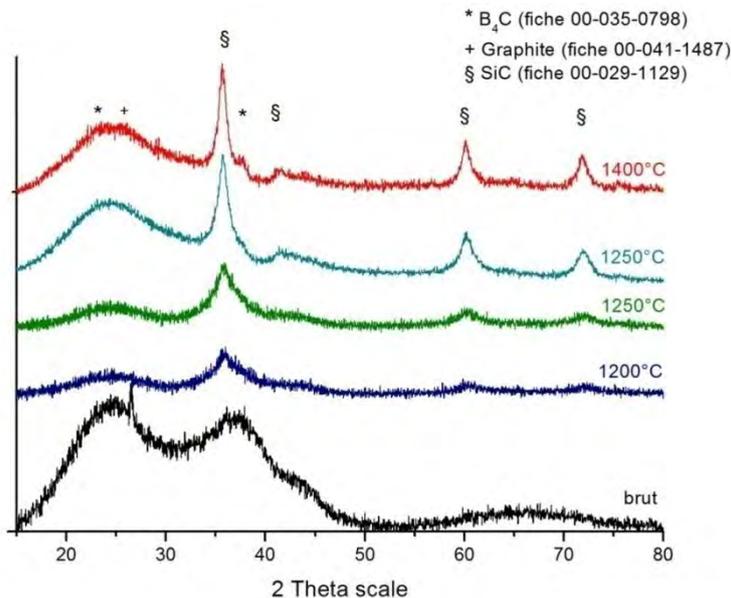


Figure 120 : Diffractogrammes RX de  $Si_{0,28}B_{2,5}C$  en fonction de la température pour une durée de 15 minutes

L'évolution de la taille apparente des cristallites en fonction de la température est la même quelle que soit la composition des dépôts : elle consiste en une augmentation modérée entre  $1200$  et  $1250^\circ C$  et plus forte au-delà et jusqu'à  $1350^\circ C$ , où elle se stabilise. La mesure

de la taille des cristallites de  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  a été possible dès 1150 °C, contre 1200 °C, pour les deux autres matériaux plus riches en bore.

La taille des cristallites de SiC évolue peu jusqu'à 1250 °C, elle est voisine d'une valeur de 3 nanomètres quelle que soit la composition. Au delà de 1250 °C, la taille des cristallites augmente linéairement pour  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  jusqu'à 1400 °C et plus rapidement pour les deux autres compositions. La taille maximale observée à 1400 °C est de l'ordre de 9 nanomètres pour toutes les compositions.

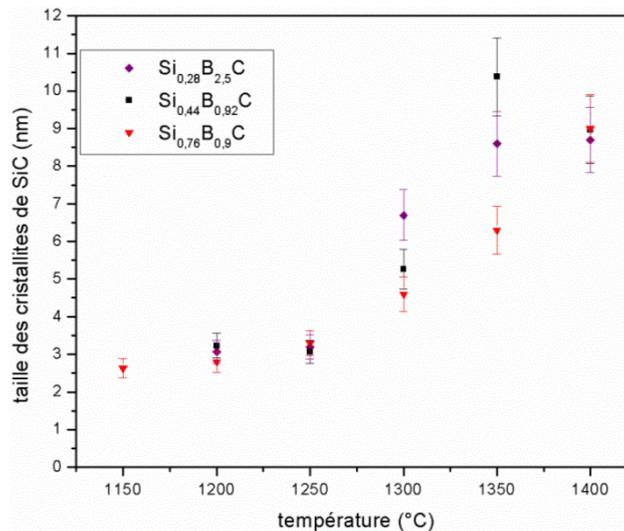


Figure 121 : Evolution de la taille des cristallites de SiC au sein des matériaux Si-B-C en fonction de la température et mesurée par DRX ( $t = 15$  min)

#### 2.2.2.2. Résultats obtenus par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman ne permet pas de caractériser efficacement le SiC lorsqu'il est associé au carbone (la section efficace de ce dernier est en effet beaucoup plus grande). En revanche, comme pour les matériaux B-C, la formation de carbone libre et de  $\text{B}_4\text{C}$  peut être évaluée par le suivi de l'intensité des bandes D du carbone libre et de celle correspondant aux chaînes linéaires CBC. Cependant, quelques différences sont observées dans les spectres de Si-B-C.  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  brut présente notamment une bande supplémentaire, centrée à  $800\text{ cm}^{-1}$ , qui s'affine dès 1200 °C et témoigne de la présence d'un matériau cristallisé dès 1350 °C (Figure 122). Cette bande est située à la fois à l'emplacement des phonons optiques du SiC et d'une bande de vibration des icosaèdres de  $\text{B}_4\text{C}$ . Or,  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  est beaucoup plus riche en SiC que les matériaux  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  (Figure 123). Une bande voire plusieurs existent à cet emplacement du spectre de ces deux derniers matériaux, mais leur forme est différente de celle de  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  et évoque davantage les modes de vibrations de  $\text{B}_4\text{C}$  (Figure

85). La bande située à  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondrait donc à la superposition des contributions de SiC et de  $\text{B}_4\text{C}$ , notamment dans le cas de  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$ .

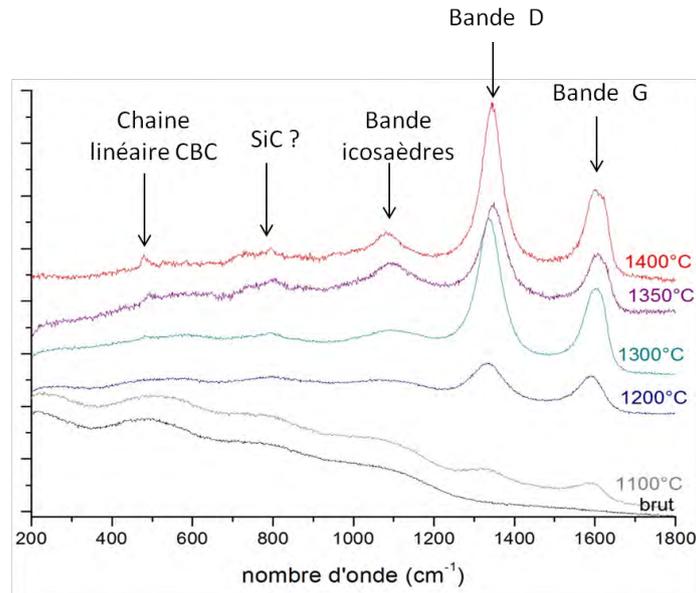


Figure 122 : Evolution des spectres Raman de  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  en fonction de la température ( $t = 15\text{ min}$ )

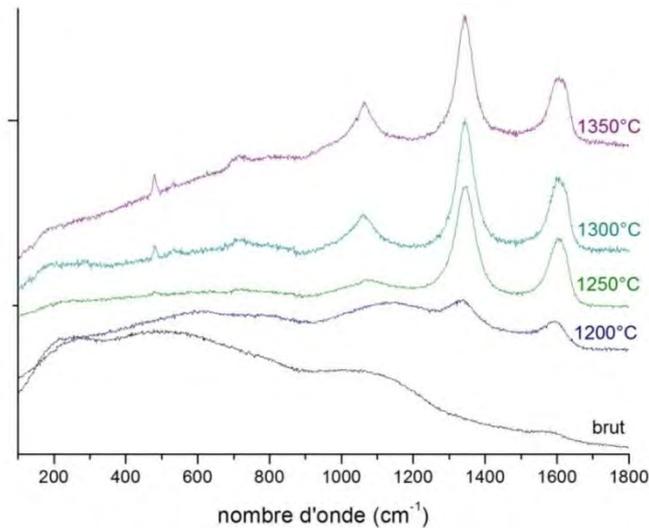


Figure 123: Evolution des spectres Raman de  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  en fonction de la température ( $t = 15\text{ min}$ )

La comparaison des intensités de la bande des chaînes linéaires CBC révèle que pour  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  cristallise dès  $1300\text{ °C}$ , alors qu'il n'apparaît qu'à  $1350\text{ °C}$  pour  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  (Figure 124). Comme dans le cas des matériaux B-C, la température de cristallisation de  $\text{B}_4\text{C}$  dépend de la composition des matériaux. En revanche, l'évolution de son intensité est similaire quelle que soit la composition du matériau : elle croît en fonction de la température jusqu'à  $1400\text{ °C}$ .

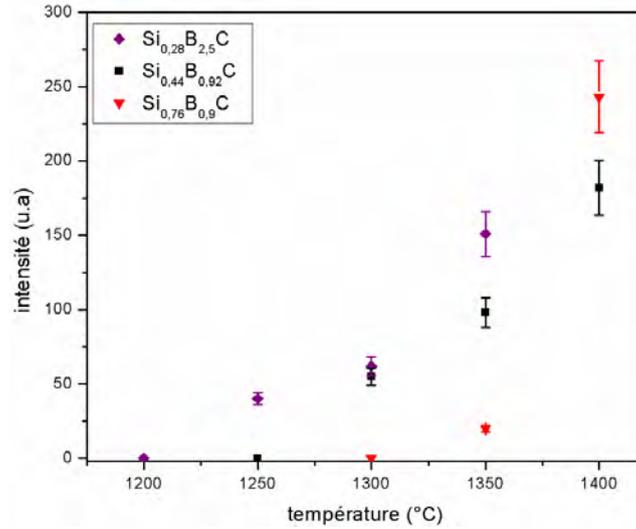


Figure 124 : Evolution de l'intensité de la bande des chaînes linéaires CBC en fonction de la température et de la composition du matériau (3 compositions analysées)

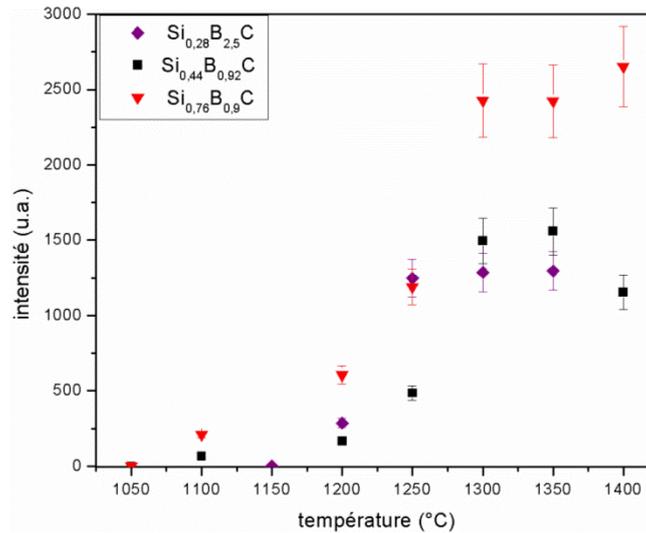


Figure 125 : Evolution de l'intensité de la bande D du carbone libre en fonction de la température et de la composition du matériau (3 compositions analysées)

La bande D apparaît dès 1100 °C pour  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  et  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$ , alors qu'elle n'apparaît qu'à partir de 1200 °C pour  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  (Figure 125). Ce comportement est à corréler avec la teneur en carbone des dépôts : 8,5%<sub>at</sub> de  $\text{C}_{\text{libre}}$  sont attendus dans  $\text{Si}_{0,28}\text{B}_{2,5}\text{C}$  après traitement thermique, contre 13,25%<sub>at</sub> pour  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$ . Ainsi, la ségrégation du carbone commence à des températures moins élevées pour  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  car la phase amorphe a- $\text{B}_x\text{C}$  contient davantage de carbone, ce qui, comme dans les matériaux B-C, la rend moins stable.

### 2.2.3. Influence du temps sur l'évolution structurale des matériaux Si-B-C pour une température de traitement thermique de 1300°C

Dans les matériaux Si-B-C, 1200 °C est la température minimale d'apparition de B<sub>4</sub>C. En revanche, il apparaît après un traitement thermique à 1300 °C. Le suivi de la structure en fonction du temps a donc été réalisé à 1300 °C afin d'observer aussi bien la croissance des cristallites de SiC que l'apparition de C<sub>libre</sub> et la cristallisation de B<sub>4</sub>C.

Dès t = 0 min (durée comptée à partir du moment où la température de palier est atteinte) la taille des cristallites de SiC augmente puisqu'elle atteint environ 3 nm, quelle que soit la composition du matériau. La croissance se prolonge jusqu'à environ 15 minutes de traitement thermique, temps à partir duquel la taille des cristallites se stabilise. Il est à noter toutefois que la taille des cristallites est plus élevée pour Si<sub>0,28</sub>B<sub>2,5</sub>C, le matériau le plus pauvre en silicium. Une explication envisageable est que la ségrégation des deux phases C<sub>libre</sub> et B<sub>4</sub>C, qui sont présentes en grande proportion au sein de ce matériau, favorise la mobilité des atomes de silicium nécessaire à la coalescence des grains de SiC et conduit à une taille apparente de cristallites plus élevée.

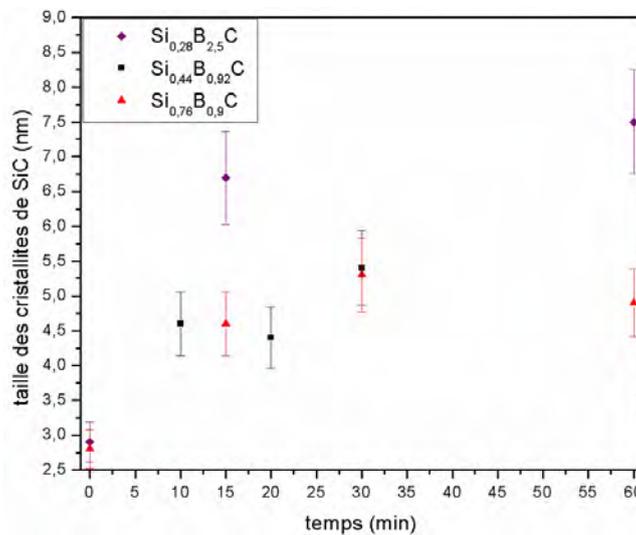


Figure 126 : Evolution de la taille des cristallites de SiC au sein des matériaux Si-B-C en fonction du temps à 1300°C et mesurée par DRX

La spectroscopie Raman révèle que l'intensité de la bande des chaînes linéaires CBC croît en fonction du temps pour une température de traitement thermique de 1300 °C (Figure 127). Ce phénomène est plus marqué pour Si<sub>0,76</sub>B<sub>0,9</sub>C, bien que ce matériau soit moins riche en carbure de bore, il devrait aboutir seulement à 21,6%<sub>mol</sub> de B<sub>4</sub>C après cristallisation complète contre 50%<sub>mol</sub> pour Si<sub>0,28</sub>B<sub>2,5</sub>C.

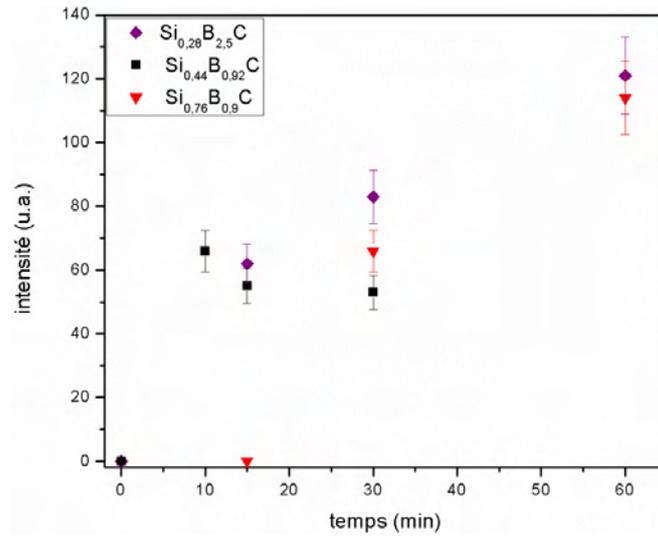


Figure 127 : Evolution de l'intensité de la bande des chaînes linéaires CBC en fonction du temps et de la composition du matériau (3 compositions analysées) pour une température de traitement thermique de 1300 °C

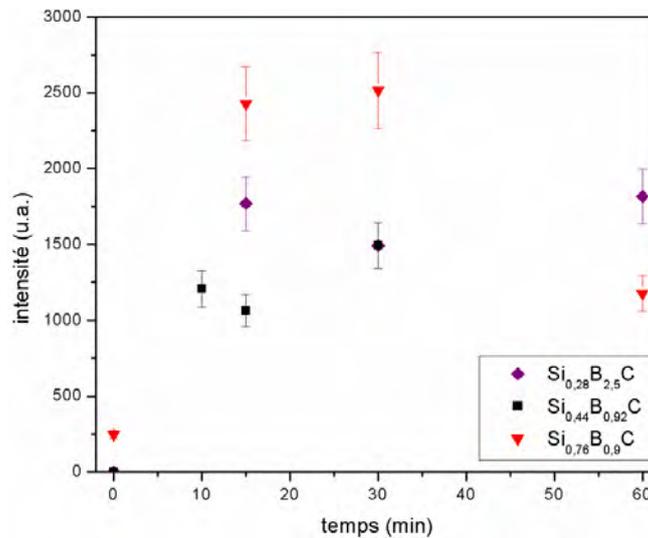


Figure 128 : Evolution de l'intensité de la bande D du carbone libre en fonction du temps et de la composition du matériau (3 compositions analysées) pour une température de traitement thermique de 1300 °C

Le carbone libre n'apparaît pour  $t = 0$  que pour  $\text{Si}_{0,76}\text{B}_{0,9}\text{C}$  (Figure 128). L'intensité de la bande augmente de façon nette dès 15 minutes de traitement thermique et se stabilise pour des durées plus longues de manière similaire pour les trois compositions Si-B-C.

#### 2.2.4. Conclusion

L'évolution structurale des céramiques Si-B-C est légèrement plus complexe que celles des céramiques B-C du fait de la présence de silicium et donc de cristallites de SiC. Plus le dépôt est riche en silicium plus la taille des cristallites de SiC augmente. Leur croissance est d'abord lente, puis s'accélère. De la même façon que dans les matériaux B-C,

l'évolution de la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  des matériaux Si-B-C débute par la formation de carbone libre qui apparait dès 1200 voire 1100 °C pour le matériau le plus riche en silicium. Puis, les chaînes linéaires, correspondant à la cristallisation de la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  en  $\text{B}_4\text{C}$ , apparaissent, à une température de 1300 °C sauf pour le matériau le plus riche en bore où elles sont présentes dès 1200 °C.

La quantité de silicium au sein des dépôts Si-B-C a donc une influence sur les températures de seuil d'apparition des différentes phases. La croissance des cristallites de SiC de même que l'augmentation des intensités Raman du carbone libre et de  $\text{B}_4\text{C}$  se produisent de manière similaire quelle que soit la composition.

Etudier l'apparition des différentes phases en fonction du temps n'a été possible que pour une température de 1300 °C. A cette température, la réorganisation structurale de la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  se déroule principalement à partir de 15 minutes de palier sauf pour le dépôt le plus riche en silicium. La composition des dépôts participe donc aussi aux phénomènes de réorganisation structurale lors de l'étude en fonction du temps de palier.

### 3. Conclusion générale

L'évolution structurale des céramiques B-C se déroule en deux temps. Dans un premier temps, vers 1200 °C, le carbone libre apparait. La phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  évolue alors en une phase  $a\text{-B}_x\text{C}$ , amorphe mais de composition différente (moins riche en carbone). La deuxième étape consiste en la cristallisation de la phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  en  $\text{B}_4\text{C}$ . Elle se déroule en général à partir de 1300 °C. Le matériau final contient les phases  $\text{B}_4\text{C}$  et carbone libre.

A l'échelle locale, l'évolution structurale se traduit par la disparition des environnements tricoordonnés  $\underline{\text{BC}}_3$  et hexacoordonnés  $\underline{\text{BB}}_{6-x}\text{C}_x$  présents dans des icosaèdres très distordus au profit d'environnements  $\underline{\text{BC}}_2$ , de la chaîne linéaire CBC et d'environnements  $\underline{\text{BB}}_{6-x}\text{C}_x$  ordonnés, similaires à ceux des icosaèdres  $\text{B}_{11}\text{C}$  de  $\text{B}_4\text{C}$  rhomboédrique.

Par ailleurs, les matériaux élaborés à 1000 °C sont plus stables et se réorganisent à des températures plus élevées que les matériaux élaborés à 900°C. La teneur en carbone a également un effet sur la température seuil d'évolution structurale car la réorganisation des matériaux les plus riches en carbone débute à des températures plus basses.

L'évolution structurale des céramiques Si-B-C peut être séparée en deux phénomènes distincts en considérant séparément les cristallites de SiC et la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C. L'évolution de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C est similaire à celle des matériaux B-C et se caractérise donc dans un premier temps, par l'apparition de carbone libre, puis par la cristallisation de a-B<sub>x</sub>C en B<sub>4</sub>C. En parallèle de ces phénomènes, la taille apparente des cristallites de SiC croît de façon continue en fonction de la température. La température de formation du carbone libre est plus faible dans le cas des matériaux B-C que dans celui des matériaux Si-B-C. Ceci signifie que les cristallites de SiC ont tendance à stabiliser la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C lors de la première phase de la réorganisation. Lorsque a-B<sub>x</sub>C cristallise (entre 1200 et 1300 °C), la croissance des cristallites de SiC s'accélère.

A l'échelle locale, l'évolution des environnements du bore est la même. On assiste à une disparition des environnements tricoordonnés  $\underline{BC}_3$  et hexacoordonnés  $\underline{BB}_{6-x}C_x$  au profit d'environnements  $\underline{BC}_2$  (chaîne linéaire) et  $\underline{BB}_{6-x}C_x$  ordonnés qui correspondent aux icosaèdres B<sub>11</sub>C de B<sub>4</sub>C. Concernant les atomes de silicium, l'environnement majoritaire est toujours  $\underline{SiC}_4$ , mais l'ordre à longue distance est amélioré.

Les résultats obtenus pour l'évolution structurale en fonction du temps à 1300 °C permettent de supposer qu'il n'y a pas d'équivalence entre la température et le temps (au moins pour des durées de l'ordre d'une heure). La structure dépend majoritairement des températures de traitement thermique.



***Chapitre 5 : Evolution  
structurale des céramiques  
(Si)-B-C sous sollicitations  
thermomécaniques***



## Chapitre 5 : Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermomécaniques

1.	Comportement mécanique des fibres XN05.....	167
1.1.	Comportement des fibres XN05 en fluage.....	167
1.1.1.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa ....	168
1.1.2.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 580 MPa ..	169
1.2.	Dilatation thermique des fibres XN05.....	170
2.	Comportement mécanique des céramiques B-C.....	171
2.1.	Comportement mécanique de la céramique $B_{1,73}C$ .....	171
2.1.1.	Matériau brut.....	171
2.1.2.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa ....	174
1.1.1.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 200 MPa ..	183
1.1.2.	Influence des traitements thermiques sous contrainte sur le module élastique du microcomposite.....	187
1.2.	Comportement mécanique de la céramique $B_{2,3}C$ .....	189
1.2.1.	Matériau brut.....	189
1.2.2.	Fluage à 1000 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$ .....	190
1.2.3.	Fluage à 1100 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$ .....	193
1.2.4.	Fluage à 1200 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$ .....	194
1.2.5.	Fluage à 1300 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$ .....	196
1.2.6.	Conséquences des essais de fluage sur le module élastique du microcomposite .....	197
1.3.	Dilatation.....	198
1.4.	Conclusion : comportement mécanique des matériaux B-C.....	200
2.	Comportement mécanique des céramiques Si-B-C.....	201
2.1.	Comportement en fluage de $Si_{0,45}B_{0,9}C$ .....	201
2.1.1.	Caractéristiques du matériau brut.....	201
1.1.1.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa ....	202
1.1.1.	Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 200 MPa ..	206
2.1.2.	Conséquences des essais de fluage sur le comportement élastique des microcomposites à température ambiante .....	209
2.2.	Influence de la quantité de silicium : comportement en fluage de $Si_{0,23}B_2C$ .....	210

2.2.1.	Caractéristiques du matériau $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$ brut.....	210
2.2.2.	Fluage à 1000 °C : comparaison avec la composition $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$ .....	210
2.2.3.	Fluage à 1100 °C : comparaison avec la composition $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$ .....	211
2.2.4.	Fluage à 1200 °C : comparaison avec la composition $\text{Si}_{0,19}\text{BC}$ .....	213
2.2.5.	Fluage à 1300 °C : comparaison avec la composition $\text{Si}_{0,19}\text{BC}$ .....	214
2.2.6.	Conséquences des essais mécaniques sur le comportement élastique des microcomposites à température ambiante .....	215
2.3.	Dilatation .....	216
2.4.	Conclusion : comportement mécanique des matériaux Si-B-C.....	217

Les composites à matrice céramique autocicatrisante sont destinés principalement à l'industrie aéronautique. Ils sont dans ces conditions d'utilisation soumis à la fois à des contraintes mécaniques et à des températures de fonctionnement élevées, pendant des durées qui peuvent être longues. Les parties précédentes de cette étude ont permis de déterminer la structure des céramiques élaborées par CVD et de caractériser leur transformation à haute température en l'absence de contrainte mécanique. Ajouter une contrainte mécanique aux facteurs température et temps induit généralement des déformations (élastiques, viscoélastiques ou viscoplastiques), mais cela peut aussi modifier leur évolution structurale. En effet, Farizy avait remarqué que la structure des couches matricielles borées évoluait dès 1200 °C sous 170 MPa après 87 heures d'essai, alors que cette même réorganisation n'apparaissait qu'à partir de 1300 °C en l'absence de contrainte mécanique [FARIZY 2002]. Réciproquement, le comportement mécanique peut être également affecté par cette évolution structurale. Michaux a mis en évidence un comportement transitoire non linéaire en traction de couches (Si)-B-C qu'elle a attribué à une évolution irréversible du matériau [MICHAX 2003]. Farizy a par ailleurs montré un phénomène de retrait des composites à matrice autocicatrisante (MAC) A410® à faible contrainte et pour une température de 1150 °C, expliqué par les mêmes raisons [FARIZY 2002].

De plus, le caractère amorphe des céramiques borées et leur cristallisation à haute température peuvent avoir des conséquences importantes sur le comportement thermomécanique à haute température des composites MAC. Quémard avait notamment observé la formation de fissures lenticulaires de certaines couches matricielles borées à haute température qui avaient alors été attribuées à la réorganisation structurale des phases borées (I.3.5.1) [QUEMARD 2006]. Ces fissures, bien que non traversantes, pourraient modifier significativement le mode d'endommagement et donc la durée de vie des composites.

Le but de ce chapitre est de comprendre la relation entre le comportement mécanique dans des conditions d'utilisation sévères (c'est-à-dire à haute température ( $T \geq 1000$  °C) et sous contrainte) et la structure du matériau. Il est divisé en trois parties. La première présente les caractérisations mécaniques de la fibre de carbone XN05 qui sert de substrat aux dépôts testés. Pour cette étude les fibres ont subi les mêmes essais mécaniques que les microcomposites (une seule fibre revêtue de matrice céramique) afin d'identifier la contribution de chaque constituant et ainsi pouvoir caractériser au mieux le comportement de la matrice céramique. Les deux dernières parties présentent les résultats des essais thermomécaniques (fluage, dilatation thermique) réalisés sur des microcomposites élaborés

respectivement avec des matrices B-C et Si-B-C. Pour chaque système chimique, deux compositions distinctes ont été testées afin d'évaluer l'influence de la proportion de chaque phase à l'équilibre sur le comportement des matériaux.

## **1. Comportement mécanique des fibres XN05**

En première approximation, les propriétés élastiques d'un microcomposite peuvent être décrites par une loi des mélanges entre la fibre et la matrice. Cette méthode fonctionne très bien dans le cas d'essais de traction tant que la cohésion entre la fibre et la matrice est assurée. Cependant, le couplage entre les différentes contributions des constituants du microcomposite est bien plus complexe dans le cas d'essais de fluage ou de dilatation thermique. Pour minimiser l'influence de la fibre sur les propriétés mécaniques du microcomposite, une fibre à bas module a été choisie, la fibre XN05 ( $E = 53 \pm 3$  GPa) décrite dans le chapitre II (II.5.2).

Les travaux de Sauder ont révélé que les fibres XN05 brutes pouvaient avoir un comportement visqueux à haute température et que leurs propriétés, notamment élastiques, évoluent à haute température [SAUDER 2002]. Les essais réalisés dans le cadre de la présente étude se déroulant à des températures supérieures à 1000 °C, un traitement thermique préalable de la fibre de carbone seule a été réalisé à très haute température afin de supprimer cette évolution potentielle. Il a consisté en un traitement thermique de deux heures à 1800 °C, puis de 10 minutes à 2000 °C. Cette procédure a été systématiquement appliquée avant le dépôt des céramiques et leur caractérisation mécanique à chaud.

### **1.1. Comportement des fibres XN05 en fluage**

Des essais de fluage sur fibres XN05 ont été réalisés pour des différentes contraintes:

- Tout d'abord sous une contrainte très faible, de 20 MPa, afin de suivre l'allongement de la fibre simplement tendue en fonction du temps.
- Ensuite, sous une contrainte élevée de 580 MPa qui a été choisie pour la raison suivante : dans le cas extrême d'un comportement viscoplastique de la céramique à haute température (démonstré par Michaux [MICHAX 2003]), la contrainte initialement imposée à la matrice va se relaxer au cours du temps et tendre vers zéro. Dans ce cas, seule la fibre subit le chargement à la fin de l'essai, c'est-à-dire qu'elle est soumise à une contrainte très supérieure à celle appliquée au composite. Le chargement appliqué au microcomposite étant de 200 MPa, pour un diamètre moyen

de 17  $\mu\text{m}$ , la contrainte maximale subie par la fibre lorsqu'elle est seule à supporter la charge en fin d'essai (diamètre moyen de 10  $\mu\text{m}$ ) est donc de  $200 \cdot (17/10)^2 = 580 \text{ MPa}$ .

Le déroulement de l'essai consiste à chauffer le microcomposite (ou la fibre) à la température de l'essai le plus rapidement possible, puis à appliquer le chargement immédiatement après. Cette opération, en pratique, nécessite entre une et deux minutes et dépend de la contrainte et de la température appliquées.

La difficulté majeure de ce type d'essais tient au fait que les phénomènes qui nous intéressent sont des phénomènes transitoires du comportement mécanique, qui peuvent donc être extrêmement brefs. En effet, les chapitres précédents ont montré que l'évolution structurale des céramiques (Si)-B-C peut se produire en quelques minutes, voire quelques secondes à haute température. Même si le dispositif expérimental utilisé permet un ajustement rapide de la température et de la charge appliquées, il n'est pas exclu que le matériau ait commencé à évoluer avant l'instant  $t = 0$ , défini par la stabilisation de la température et de la charge. Par ailleurs, une légère dérive de la charge appliquée ou thermique pourrait se produire et affecter les premiers instants de l'essai. Les essais sur fibres nues stabilisées ont également pour but de mettre en évidence ces artefacts de mesure afin de mieux analyser le comportement complexe du composite.

#### *1.1.1. Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa*

Des mesures d'allongement en fonction du temps sous 20 MPa et pour quatre températures ont été réalisées sur fibres XN05. Quelle que soit la température, la Figure 129, qui présente uniquement la déformation de la fibre une fois la contrainte appliquée et la température stabilisée, révèle que la déformation de la fibre XN05 sous 20 MPa est très faible, y compris pour les durées les plus élevées (certains essais ont été réalisés sur une durée de 300 min (non représentés sur la courbe)). En effet, la déformation n'est pas détectable à 1000°C et demeure inférieure à 0,02% quelle que soit la température d'essai.

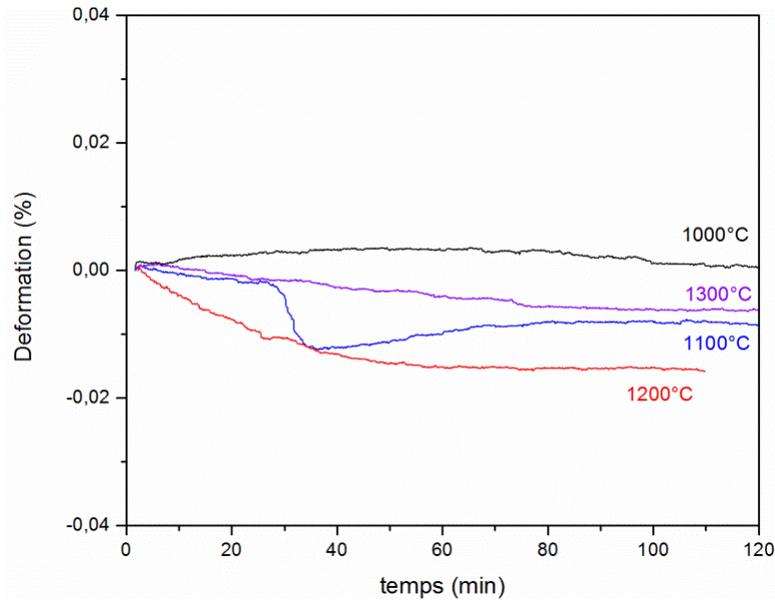


Figure 129 : Etude de l'allongement d'une fibre XN05 à 20 MPa à 1000, 1100, 1200 et 1300°C (suppression des domaines transitoires de chauffage et de mise sous tension)

*1.1.2. Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 580 MPa*

Des essais ont été réalisés sous une contrainte de 580 MPa (correspondant à une contrainte initiale de 200 MPa sur le microcomposite). Là encore, la déformation enregistrée est très limitée puisque la variation de déformation n'est que de 0,04% à 1000 °C et de 0,01% à 1100 °C pendant 300 minutes (due sans doute à un phénomène de dérive) (Figure 130).

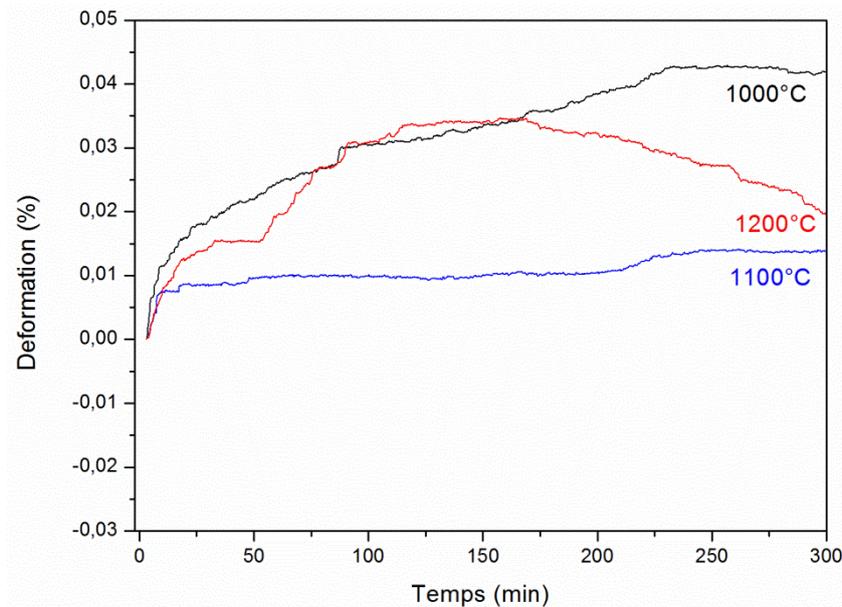


Figure 130 : Etude de l'allongement d'une fibre XN05 sous 580 MPa (sans les domaines transitoires de chauffage et de mise sous tension)

## 1.2. Dilatation thermique des fibres XN05

Deux types d'essais ont été menés, et correspondent à deux vitesses de montée et redescente en température : 1 et 5 °C/min. Le principe de ces essais est décrit dans le chapitre II.5.2.

La dilatation se traduit par une augmentation linéaire de la déformation avec la température. Sauder a montré que les fibres de carbone mal organisées et isotropes telles que les fibres XN05 présentent un coefficient de dilatation positif linéaire qui augmente de façon quasi linéaire jusqu'à 1500 °C [SAUDER 2001].

Les fibres XN05 utilisées au cours de ces travaux n'ont pas été préalablement traitées à une température aussi élevée que celles utilisées par Sauder (il les avait chauffées jusqu'à 2200 °C), mais elles présentent également une augmentation linéaire de la déformation en fonction de la température entre 1000 et 1400 °C. Le coefficient de dilatation thermique associé à la fibre est pour nos essais de  $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Malgré la différence de traitement thermique de stabilisation de la fibre, il est du même ordre de grandeur que celui déterminé par Sauder sur ses fibres prétraitées à 2200 °C.

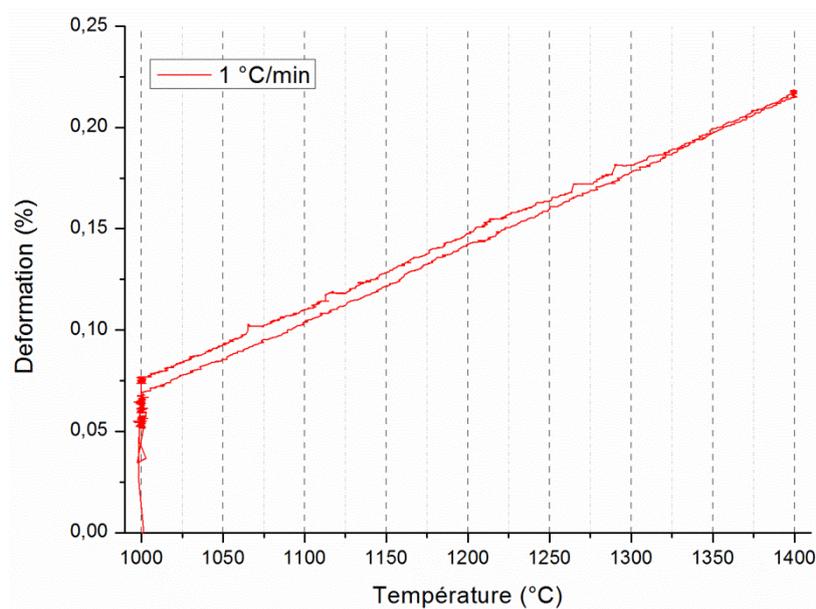


Figure 131 : Courbe de dilatation des fibres XN05 avec une rampe de 1 °C/min

## 2. Comportement mécanique des céramiques B-C

Les dépôts B-C ont été réalisés sur des fibres XN05 selon deux conditions :

- Condition 1  $\{\delta = 2, \gamma = 2, T = 900^\circ\text{C}, p = 10 \text{ kPa}\}$
- Condition 2  $\{\delta = 2, \gamma = 5, T = 1000^\circ\text{C}, p = 10 \text{ kPa}\}$

Ces deux conditions conduisent à des dépôts de compositions différentes et doivent permettre de mettre en évidence l'influence de la quantité de carbone au sein du matériau sur le comportement mécanique des microcomposites. La réalisation des microcomposites a nécessité, lors du dépôt par CVD, l'utilisation d'une cage de diffusion moins perméable aux espèces gazeuses que celle utilisée pour réaliser les dépôts sur les mousses, afin de diminuer la proportion de défauts de surface qui sont des points de rupture préférentielle. Dans le cas des mousses on désirait en effet obtenir une quantité maximale de dépôt, et l'état de surface des matériaux importait peu. Ce changement a conduit dans le cas des dépôts B-C à une maturation des gaz plus élevée et donc à un enrichissement en carbone des matériaux. Alors que les matériaux obtenus selon la condition 1 ont en général un ratio  $(\text{B/C})_{\text{at}}$  de 2,20 avec la cage de diffusion d'origine, ce ratio chute à 1,73 avec la nouvelle. Pour la même raison, le ratio  $(\text{B/C})_{\text{at}}$  des microcomposites réalisés selon la condition 2 diminue de 2,46 à 2,3. Dans le cadre de ce chapitre, les compositions des matériaux étudiés sont donc  $\text{B}_{1,73}\text{C}$  (condition 1) et  $\text{B}_{2,3}\text{C}$  (condition 2).

### 2.1. Comportement mécanique de la céramique $\text{B}_{1,73}\text{C}$

#### 2.1.1. Matériau brut

La diamètre moyen des microcomposites de type fibre XN05 /  $\text{B}_{1,73}\text{C}$  est de  $18,8 \mu\text{m}$ , la fibre XN05 ayant un diamètre moyen de  $10 \mu\text{m}$ . La fraction volumique de matrice est alors en moyenne de 0,72. La surface des microcomposite est extrêmement lisse et ne révèle pas de défauts, ce qui devrait permettre d'éviter la rupture prématurée des échantillons pendant les essais. Aucun changement de morphologie ni de contraste chimique n'a été détecté dans l'épaisseur du dépôt observé sur une section par MEB (Figure 132). En revanche, les différentes images obtenues permettent d'observer des fissures longitudinales parallèles à l'axe de la fibre (Figure 132-a). L'origine de ces fissures est encore incertaine. Elles pourraient provenir de contraintes d'origine thermique dues à la différence de coefficient de dilatation entre fibre et matrice (si  $\alpha_f \leq \alpha_m$ ). Toutefois, les deux matériaux étant isotropes on

devrait également observer des fissures dans d'autres directions, en particulier perpendiculairement à la fibre, ce que nous n'avons pas observé.

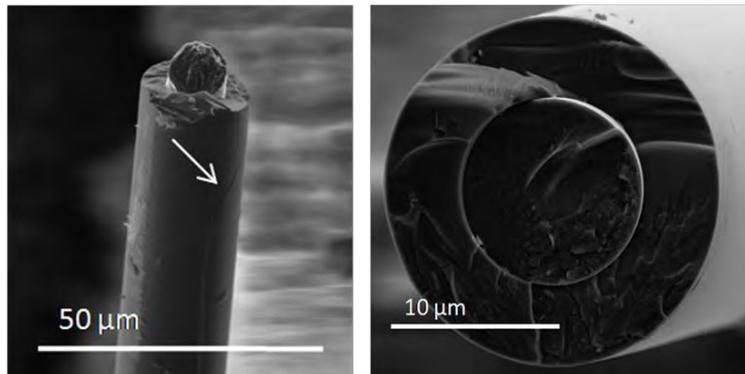


Figure 132 : Images MEB en mode électrons secondaires d'un microcomposite brut XN05/B<sub>1,73</sub>C

La caractérisation de ce matériau par microscopie électronique en transmission a été réalisée à plusieurs échelles. Tout d'abord à grande échelle, on constate la présence d'une fissure longitudinale (Figure 133-a) qui a été comblée par une phase cristallisée riche en calcium (provenant probablement de la manipulation des échantillons à la sortie du réacteur). Le comblement de la fissure s'est produit avant la préparation MET puisque cette fissure ne contient pas de résine polymère. La fissure serait donc déjà présente dans le microcomposite après élaboration ce qui confirme l'existence des fissures longitudinales observées par MEB. On observe de plus à droite de la fissure, une décohésion à l'interface fibre/dépôt (Figure 133-a). La présence de fissures et de décohésions interfaciales pourrait avoir des conséquences sur le comportement mécanique à haute température des microcomposites.

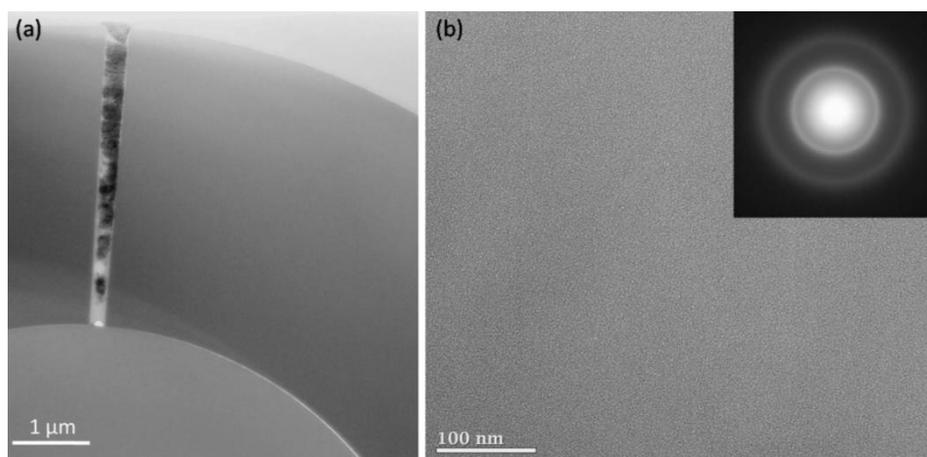


Figure 133 : Images fond clair (a) du microcomposite (b) de la matrice B<sub>1,73</sub>C et cliché de diffraction électronique

A plus fort grandissement, l'image de la matrice en fond clair ne révèle aucune phase cristallisée (Figure 133-b). Cette constatation est étayée par le cliché de diffraction électronique qui ne présente que des anneaux diffus.

Sur l'image prise en mode haute résolution (Figure 6) on observe la présence d'une couche amorphe entre la fibre et la matrice, de nature différente de celle de la matrice. Elle pourrait correspondre à la résine utilisée lors de la préparation de la lame mince, celle-ci se serait alors introduite dans une zone de décohésion fibre/matrice pouvant résulter de la présence de fissures longitudinales (Figure 134). Ces décohésions ne sont toutefois pas présentes sur l'intégralité de l'interface fibre-matrice.

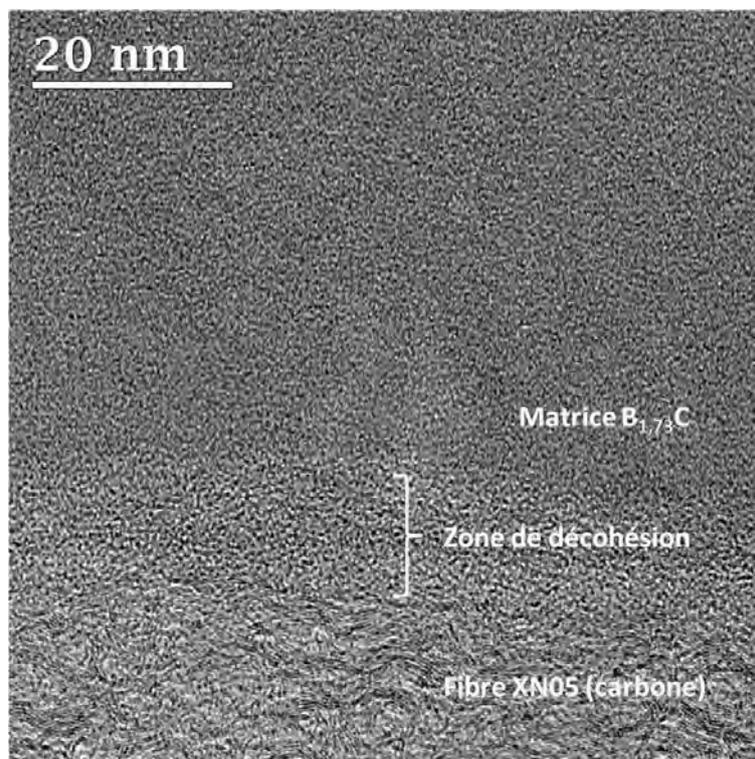


Figure 134 : Image MET-haute résolution de l'interface entre la matrice B<sub>1,73</sub>C et la fibre de carbone XN05

Des essais de traction cyclée ont été réalisés à température ambiante (Figure 135). Le module élastique a été mesuré lors de la première montée en contrainte. Les cycles suivants permettent alors de vérifier que le comportement élastique est reproductible, c'est-à-dire que l'échantillon ne s'endommage pas. Pour la matrice B<sub>1,73</sub>C, il est de  $252,9 \pm 21,2$  GPa. Cette valeur est nettement plus faible que celle de B<sub>4</sub>C polycristallin (environ 450 GPa), mais elle est toutefois relativement élevée compte tenu du caractère amorphe du matériau et du taux de carbone élevé.

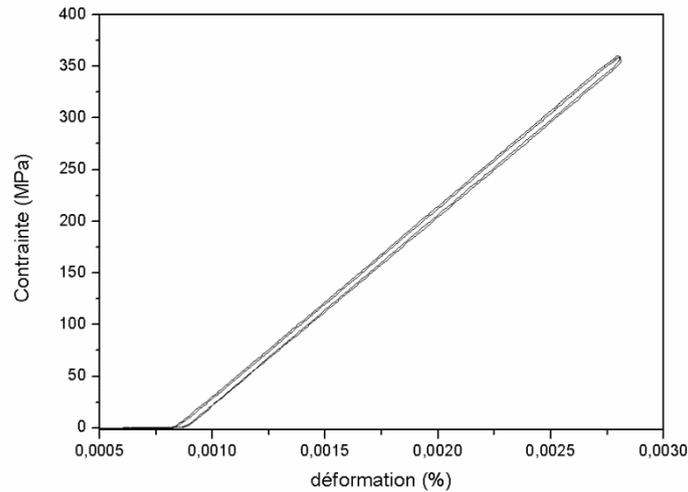


Figure 135 : Cycles de traction réalisés sur un microcomposite XN05/B<sub>1,73</sub>C (ici deux cycles)

### 2.1.2. Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa

Les mesures d'allongement sous très faible contrainte des microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C ont été réalisées à des températures supérieures à la température d'élaboration qui est de 900 °C. Les températures choisies sont les mêmes que celles choisies lors des essais de fluage sur la fibre XN05 seule. Dans le chapitre IV, une évolution structurale des céramiques B-C a été rapportée à partir de 1100 °C (ségrégation C<sub>libre</sub>/a-B<sub>x</sub>C, notamment pour le matériau, riche en carbone, élaboré dans les mêmes conditions de dépôt). Ce phénomène devrait également intervenir dans le cas des microcomposites. Compte tenu de la très faible contrainte appliquée (20 MPa), ces essais doivent permettre d'observer l'évolution de l'allongement du matériau au cours de la réorganisation structurale sans influence majeure de la contrainte. Compte tenu du caractère isotrope du matériau à l'état brut ou après traitement thermique, cette mesure devrait rendre compte de l'évolution in situ des dimensions (ou de la densité) avec une grande précision.

#### 2.1.2.1. Résultats mécaniques

Selon la température d'essai, l'évolution de la déformation varie en fonction du temps. Au début de l'essai (c'est-à-dire pour une durée inférieure à 10 minutes), une contraction apparaît lors des essais menés à 1000 et 1100 °C, tandis que pour des températures de 1200 et 1300 °C, une dilatation est observée (Figure 136).

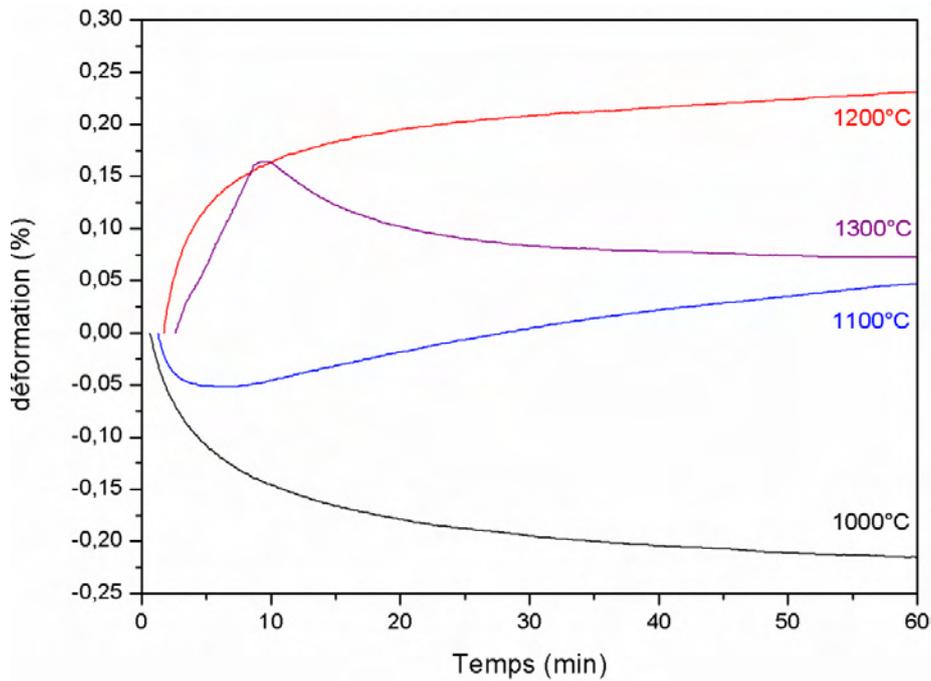


Figure 136 : Mesures d'allongement de microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C dans la gamme de température 1000 à 1300 °C sous une contrainte de 20 MPa : zoom sur le début de l'essai (suppression des domaines transitoires de chauffage et de mise sous tension)

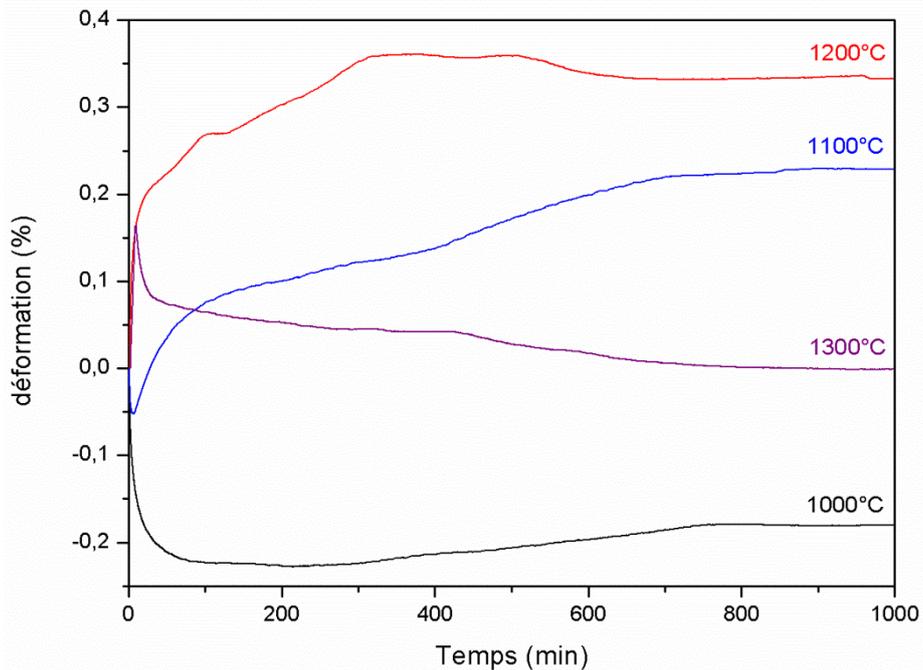


Figure 137 : Mesures d'allongement de microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C pour une température comprise entre 1000 et 1300 °C sous une contrainte de 20 MPa (suppression des domaines transitoires de chauffage et de mise sous tension)

A 1000 °C, la courbe déformation = f(temps) présente tout d'abord une contraction, qui est associée à une vitesse de déformation très rapide au début de l'essai, puis qui diminue progressivement (Figure 136). Ensuite, elle est pratiquement nulle lorsque la durée de l'essai

est de 200 minutes, mais devient à nouveau positive pour des temps plus long, ce qui traduit une légère dilatation du matériau (Figure 137).

A 1100 °C, on observe en début d'essai une contraction qui décroît rapidement puis s'annule au bout de 6 minutes. Cette phase est suivie d'une dilatation dont la vitesse diminue également en fonction du temps (Figure 136 et Figure 137).

Les microcomposites traités à plus haute température ne présentent pas le même comportement sous 20 MPa. A 1200 °C, une dilatation du composite est observée dans tous les cas. Elle est très rapide au début de l'essai, puis sa vitesse diminue progressivement. Des irrégularités apparaissent sur la courbe au-delà de 300 minutes.

A 1300 °C, une dilatation rapide est observée jusqu'à une durée de 10 minutes, elle est suivie d'une contraction dont la vitesse diminue en fonction du temps.

Quelle que soit la température d'essai, les déformations enregistrées sont bien supérieures à celles de la fibre XN05 seule. Elles sont donc caractéristiques du composite (les dérives thermique et de contrainte sont négligeables) et visiblement largement influencées par le comportement de la matrice céramique. L'évolution de l'allongement en fonction du temps et de la température est particulièrement complexe. Pour l'expliquer, des caractérisations des microcomposites post mortem ( $t = 1000$  min) ont été effectuées par MET, MEB, et spectroscopie Raman, ces deux dernières analyses étant toujours effectuées sur une section transverse du microcomposite.

#### 2.1.2.2. Caractérisation des microcomposites après essai

L'image MEB du microcomposite associée à l'essai à 1000 °C ne présente pas d'évolution significative de la morphologie du dépôt par rapport au matériau brut d'élaboration (Figure 138-a). Par ailleurs le spectre Raman révèle la présence de carbone libre en faible proportion, le carbure de bore amorphe restant majoritaire (Figure 139).

Dans le cas de l'échantillon traité à 1100 °C, les observations MEB ne révèlent pas non plus de différences entre le matériau brut et celui après essai (Figure 138-b). Une fissure longitudinale est toujours visible sur les images. Le faciès de rupture révèle également une décohésion fibre/matrice. Celle-ci a pu cependant se produire lors de l'essai ou de la découpe de l'échantillon.

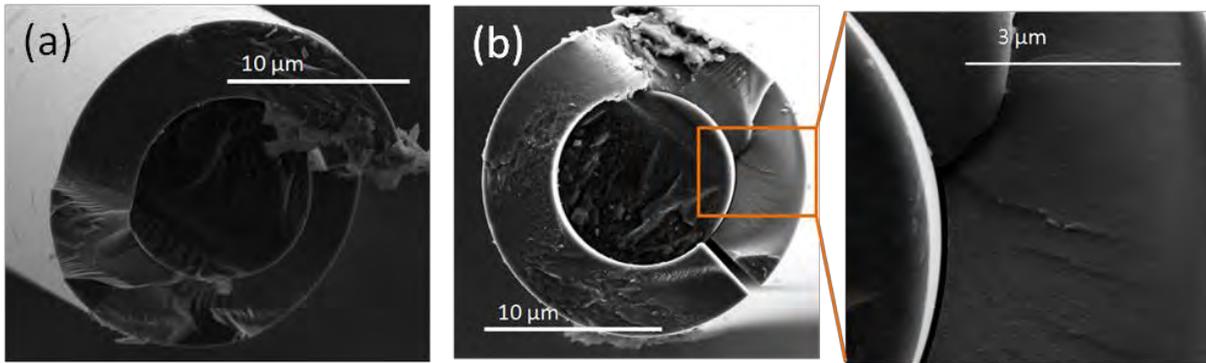


Figure 138 : Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites traités en température sous 20 MPa (a) 1000 °C et (b) 1100 °C

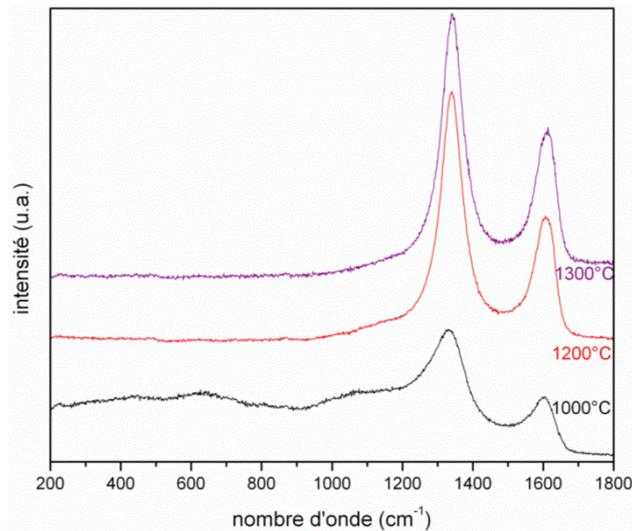


Figure 139 : Spectres Raman des sections des microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C traités 1000 minutes à différentes températures sous une contrainte de 20 MPa

Le microcomposite ayant subi l'essai 1100 °C - 20 MPa a également été analysé par microscopie électronique en transmission.

A faible grandissement, les images MET en mode fond clair confirment la présence d'une fissure longitudinale (Figure 140). De plus, elles révèlent la présence d'une décohésion fibre/matrice, qui existait déjà dans le microcomposite brut (Figure 133 et Figure 134). La propagation de cette décohésion pourrait expliquer les variations irrégulières de la courbe de déformation observées pour des temps longs.

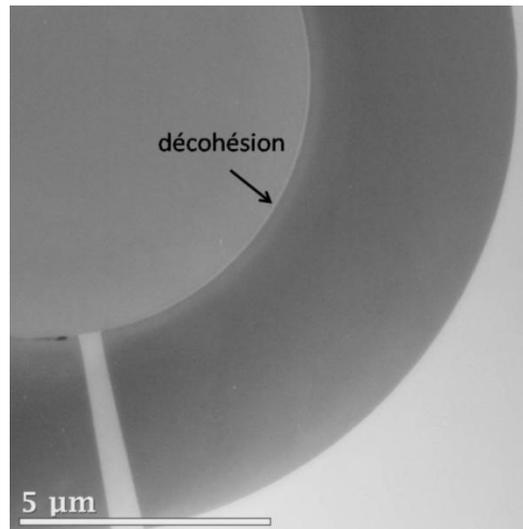


Figure 140 : Image MET fond clair du microcomposite traité à 1100°C-20 MPa

A plus fort grandissement, des grains de  $B_4C$ , dont la taille n'excède pas quelques nanomètres, apparaissent dans une zone proche de l'interface fibre-matrice (Figure 141). En revanche, en s'éloignant de l'interface, la matrice demeure amorphe. La comparaison entre les diffractogrammes électroniques de la matrice brute et ceux de la matrice traitée à 1100 °C révèle que l'organisation de la matrice  $B_{1,73}C$  a évolué après l'essai ( $T = 1100$  °C,  $t = 1000$  min) (Figure 142).

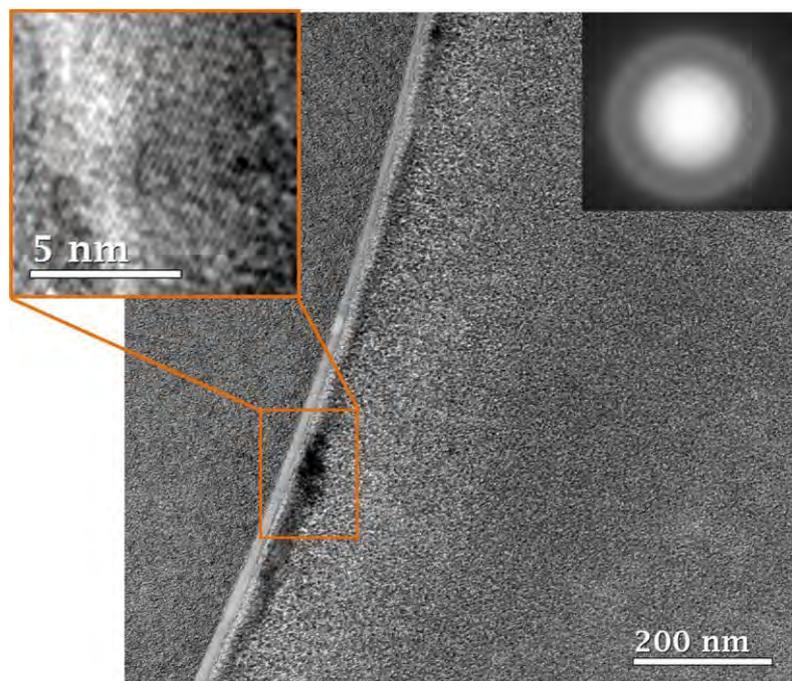


Figure 141 : Image MET en fond clair de la matrice  $B_{1,73}C$  du microcomposite traité à 1100 °C-20 MPa-1000 min et de la zone interfaciale associée à un cliché de diffraction électronique et à une image haute résolution d'un grain apparu à l'interface

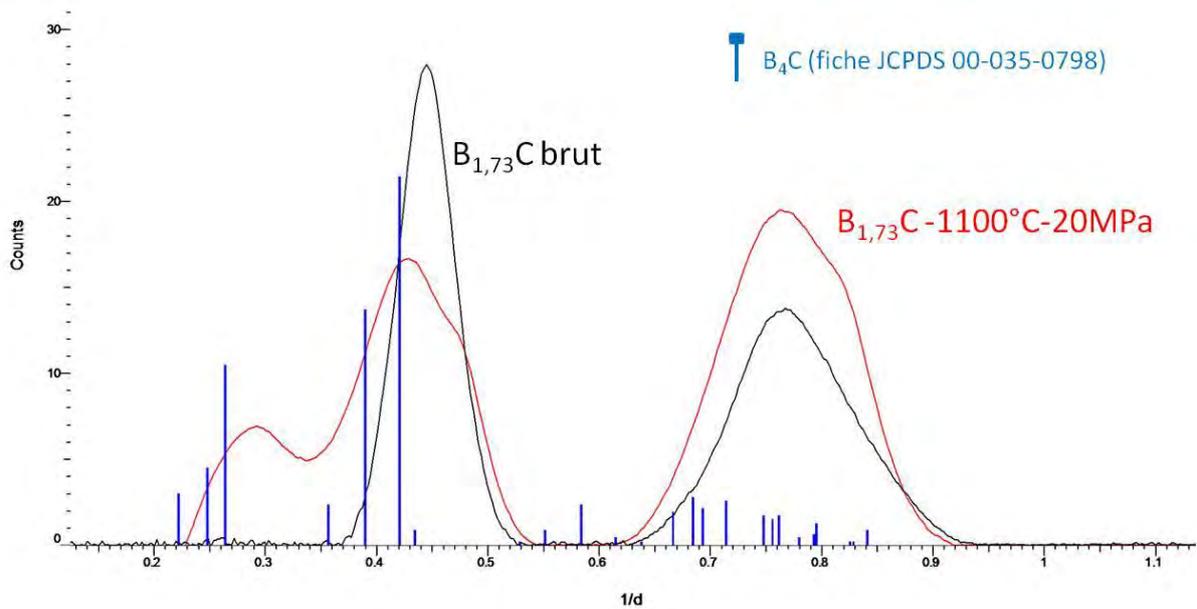


Figure 142 : Comparaison entre les diffractogrammes électroniques de  $B_{1,73}C$  brut et traité thermiquement (les zones sélectionnées se situent dans le volume de la matrice et non pas aux interfaces)

Bien que Michaux ait montré qu'il n'y a pas de gradient thermique entre le cœur et la surface d'un microcomposite C/SiC chauffé par effet Joule [MICH AUX 2003], nous avons voulu vérifier que la présence de grains à l'interface fibre matrice n'était pas due au principe de chauffage du microcomposite réalisé par passage de courant essentiellement dans l'âme de carbone compte tenu de la résistivité élevée de la matrice. A cette fin, un traitement thermique sur des microcomposites XN05/ $B_{1,73}C$  a été réalisé sans contrainte sous argon, grâce à un chauffage externe de type four résistif. Les conditions de traitement choisies sont une température de 1200 °C et une durée de traitement limitée à 90 minutes, pour des raisons pratiques. A fort grossissement, une couche de morphologie différente apparaît à l'interface entre la fibre et la céramique (Figure 143). L'épaisseur de cette couche est toutefois très faible. L'hypothèse de l'absence d'influence du mode de chauffage sur le mode de cristallisation de la céramique sera définitivement validée dans la partie du chapitre consacrée au traitement thermique des microcomposites fibre XN05/matrice Si-B-C.

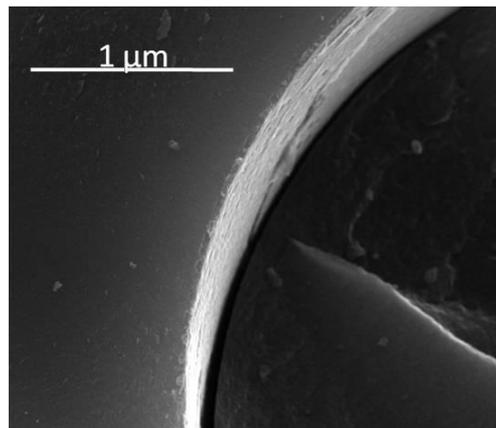


Figure 143 : image MEB d'un microcomposite traité à 1200 °C pendant 90 minutes par chauffage externe

La morphologie de la partie céramique des microcomposite traités à 1200 et 1300 °C, observée sur la section, est bien différente de celle du matériau brut (Figure 144). En effet, la morphologie granulaire suggère que le matériau est désormais complètement cristallisé. Par ailleurs, pour les deux matériaux, la spectroscopie Raman révèle une augmentation de l'intensité des bandes D et G du carbone libre (Figure 139). Les spectres ne traduisent pas clairement la présence de  $B_4C$ , mais, comme ces matériaux sont très riches en carbone, les pics relatifs à  $B_4C$  pourraient être masqués par le signal du carbone libre.

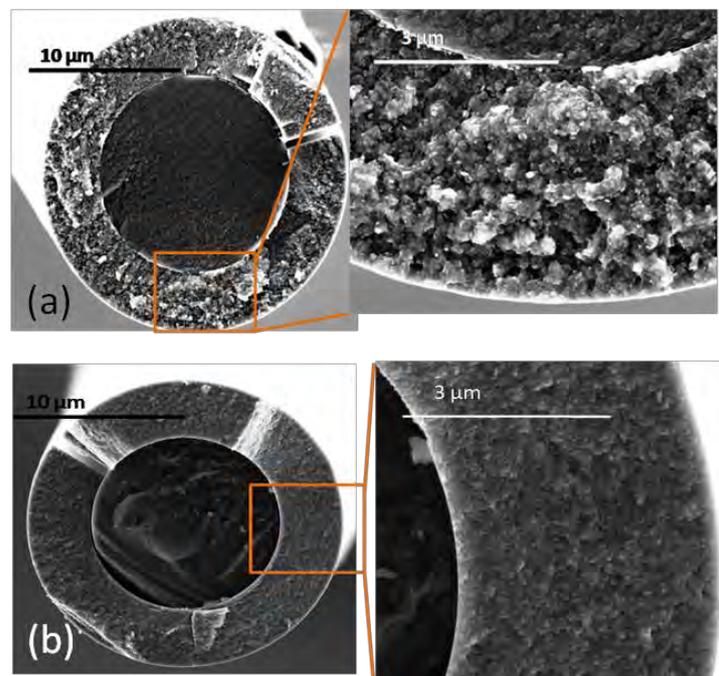


Figure 144 : Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites traités thermiquement sous 20 MPa à (a) 1200 °C et (b) 1300 °C

## 2.1.2.3. Discussion

Le phénomène de densification observé à 1000 et 1100 °C pour des durées courtes traduit sans doute une évolution de la structure locale du carbure de bore amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  (Figure 142), sans qu'intervienne encore l'apparition d'une quantité significative de carbone libre. En effet, à ces températures, même pour des temps de vieillissements longs ( $t = 1000$  minutes pour cet essai), la proportion de carbone libre formé demeure très faible voire nulle. Le phénomène de densification a également été observé par Michaux qui rapporte une instabilité des microcomposites XN05/B-C dès les premiers instants d'essais de traction pour une température inférieure à 1200 °C [MICHAX 2003]. Dans le cas de composites A410®, un phénomène de contraction sous faible charge a été observé à 1150 °C et a été attribué par Farizy à une réorganisation structurale, bien qu'aucune caractérisation post mortem ne l'ait formellement prouvé [FARIZY 2002]. Un phénomène de contraction peut également être observé dans le cas de céramiques issues de voie liquide et testées dans la même gamme de température [MOCAER 1993]. Cette densification est généralement associée au départ de l'hydrogène provenant des précurseurs polymériques. Dans le cas de cette étude, la céramique brute élaborée par CVD est déjà très dense et pratiquement exempte d'hydrogène (III.1.2.2).

L'évolution structurale de la phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  dès 1000 °C pourrait alors seulement résulter d'une redistribution des sites tri et surtout hexacoordonnés du bore ( $\underline{\text{BC}}_3$  et  $\underline{\text{BB}}_{6-x}\text{C}_x$ ) et tétracoordonnés du carbone ( $\underline{\text{CB}}_4$ ) qui conduirait à une organisation structurale plus proche de celle de  $\text{B}_4\text{C}$  à l'échelle locale (Figure 145). Elle se traduit sans doute par la formation d'unités icosaédriques plus régulières, mais sans que la phase carbone libre apparaisse ni que  $a\text{-B}_x\text{C}$  cristallise.

A 1100 °C, ce phénomène est bien plus rapide et la contraction ne dure que 6 minutes. L'augmentation ultérieure de la déformation, traduisant un gonflement du matériau, pourrait alors être la conséquence du phénomène de ségrégation d'une partie du carbone contenu dans la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  en carbone libre (les sites  $\text{Csp}^3$  se réorganisant en sites  $\text{Csp}^2$  désordonnés), comme cela a été décrit au cours du chapitre IV. Ce phénomène de gonflement est bien connu dans le cas de la transformation du diamant en graphite ( $\Delta V/V_0 \approx 60\%$ ).

Par ailleurs, le diagramme de diffraction électronique de l'échantillon testé à 1100 °C traduit une évolution significative de l'organisation à courte distance de la structure de la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  : elle se rapproche de celle de  $\text{B}_4\text{C}$ , validant ainsi l'hypothèse concernant l'échantillon traité à 1000 °C.

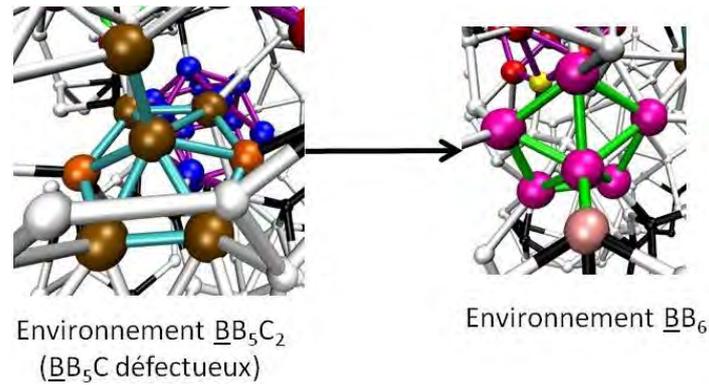


Figure 145 : Type de réarrangement envisageable pour expliquer la densification (gauche : orange : carbone, cuivre : bore ; droite : rose : bore)

A 1200 °C, seul le phénomène de dilatation associé à la formation de carbone libre est observé. Il présente une cinétique beaucoup plus rapide. Bien que la présence de  $B_4C$  ne soit pas détectée par spectroscopie Raman après un temps d'essai de 1000 minutes, la céramique est cristallisée à cette température. En effet, la morphologie rugueuse du dépôt observée par MEB traduit un état cristallisé et les clichés MET en mode haute résolution sur l'échantillon traité 1100 °C-20MPa-1000 minutes permettent d'identifier quelques grains de  $B_4C$ .

Enfin, à 1300 °C, le comportement du matériau est complexe et rend compte de deux phénomènes en compétition : une dilatation sur les temps courts ( $t \leq 10$  min), correspondant là encore à la formation très rapide de carbone libre ; et une contraction pour les temps longs, probablement consécutive à la réorganisation des deux phases organisées ( $B_4C$  et  $C_{\text{libre}}$ ). Ce réarrangement à l'échelle de la microstructure est sans doute le principal responsable de la contraction à des temps longs. Il est d'autant plus marqué que la proportion de carbone libre est élevée dans la céramique après réarrangement structural. L'évolution de la morphologie des échantillons testés à 1200 et 1300 °C suggère une réduction de la porosité intergranulaire résiduelle, similaire à celle se produisant lors du processus de frittage (Figure 144).

Certaines irrégularités des courbes de déformations se produisant pour des temps longs, pourraient provenir de la décohésion à l'interface fibre/matrice, qui se traduit par de légères redistributions de contrainte. La fissuration matricielle étant longitudinale (et non transverse) et la décohésion fibre/matrice étant probablement limitée à la zone chaude (du fait du système à mors froids), on peut considérer que la déformation mesurée est bien égale et homogène dans la fibre et dans la matrice.

*1.1.1. Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 200 MPa*

Des microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C ont également été traités sous une contrainte de 200 MPa aux mêmes températures afin de déterminer leur sensibilité au fluage. Ainsi, on vérifie si l'application d'une contrainte élevée modifie les phénomènes associés aux diverses réorganisations structurales.

Le comportement du microcomposite testé à 1000 °C sous 200 MPa est similaire à celui d'un microcomposite traité sous 20 MPa. La contraction initiale est toutefois plus faible : elle était de 0,2 % sous 20 MPa alors qu'elle est seulement de 0,05 % sous 200 MPa (Figure 146). A cette température, le caractère visqueux de la céramique est encore très limité. En revanche, la contrainte appliquée s'oppose à la contraction décrite dans le cas des essais menés à 20 MPa (associée à la réorganisation structurale de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C). Après trois heures d'essai, la vitesse de déformation s'annule et devient positive (Figure 147), de façon similaire à ce qui a été observé sous 20 MPa. Comme précédemment, ce changement de régime pour les temps long pourrait être dû à l'apparition du carbone libre en faible quantité après la fin de la première réorganisation de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C (Figure 148).

Augmenter la température de l'essai à 1100 °C conduit sous 200 MPa à une déformation positive et rapide dès le début de l'essai, alors que le comportement du même microcomposite sous une contrainte de 20 MPa se traduisait initialement par une contraction suivie d'une dilatation. La déformation augmente fortement pendant environ 200 minutes, puis la vitesse de dilatation diminue. La déformation maximale obtenue à la fin de l'essai est d'environ 0,7 % tandis que la morphologie de la céramique observée sur une section du microcomposite est identique au matériau brut d'élaboration (Figure 149-a).

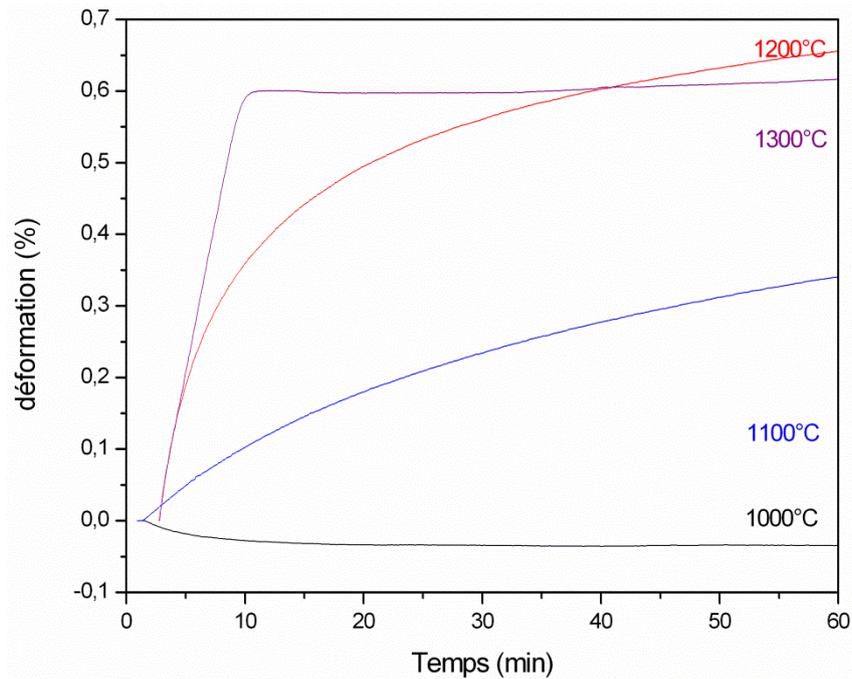


Figure 146 : Essais de fluage de microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C pour une température comprise entre 1000 et 1300 °C sous une contrainte de 200 MPa : zoom sur le début de l'essai (suppression des domaines transitoires de chauffage et de mise sous tension)

L'essai mené à 1200 °C révèle une déformation positive dès les premiers instants, avec une amplitude et une vitesse de déformation très supérieures à celles observées à 1100 °C (Figure 146). La vitesse de déformation diminue de manière continue pour enfin devenir nulle pour des durées de traitement thermique supérieures à 600 minutes. La déformation maximale obtenue pour le microcomposite traité à 1200 °C sous une contrainte de 200 MPa est de 1,15 %. Au bout de 600 minutes, si la matrice est suffisamment visqueuse pour relaxer la contrainte, seule la fibre XN05 est sollicitée et le palier final devrait donc correspondre à la déformation en fluage de la fibre seule. A la fin de l'essai, le microcomposite traité présente une morphologie différente de celle du matériau brut puisque les images MEB révèlent un dépôt d'apparence rugueuse (Figure 149-b) alors qu'il était lisse dans le cas du matériau brut d'élaboration. Cette morphologie est similaire à celle de la céramique d'un microcomposite traité 1000 minutes à 1200 °C sous une contrainte de 20 MPa (Figure 138). D'un point de vue structural, ce changement de morphologie s'accompagne d'une augmentation nette de l'intensité des bandes D et G, prouvant ainsi que la ségrégation du carbone libre était incomplète après un essai de même durée à 1100 °C (Figure 148). Bien que le spectre Raman ne permette pas d'en avoir la certitude, la phase B<sub>4</sub>C est probablement au moins en partie cristallisée du fait de la durée de traitement thermique particulièrement longue (1000 minutes) et de l'application de la contrainte. Comme à 20 MPa, la microstructure du dépôt B-C après

l'essai à 1200 °C-200MPa-1000 minutes semble cristalline mais aussi probablement poreuse (Figure 149-b). Ceci est sans doute la conséquence de l'abondance du carbone libre formé dans cet échantillon qui s'oppose à la densification de la phase  $\alpha$ - $B_xC$  par blocage de la diffusion. La porosité résiduelle du matériau à 1200 °C expliquerait sa faible résistance au fluage et la déformation très importante atteinte en fin d'essai (1,15 %), la gaine céramique ayant sans doute complètement relaxée la contrainte.

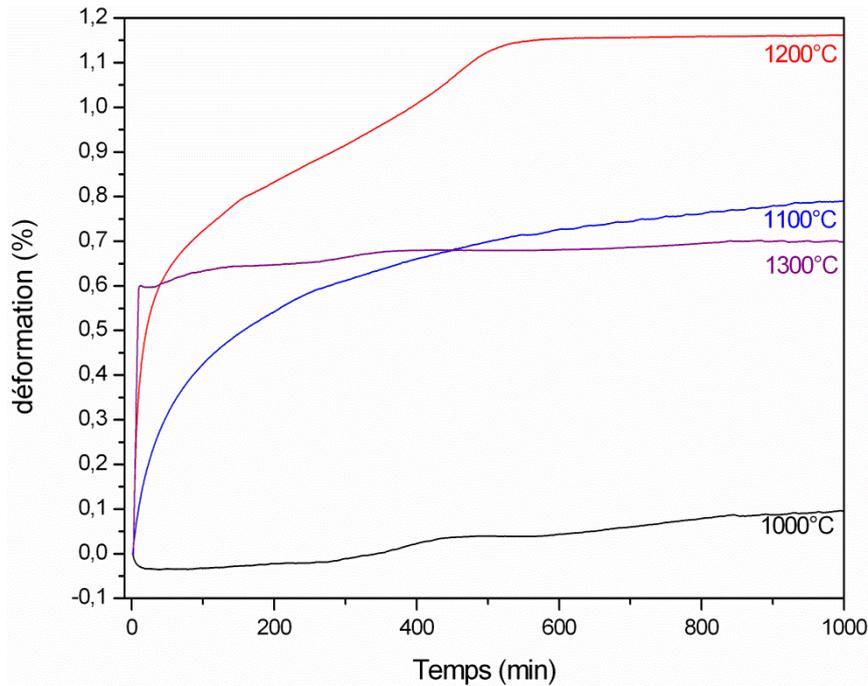


Figure 147 : Essais de fluage de microcomposites XN05/ $B_{1,73}C$  pour une température comprise entre 1000 et 1300 °C sous une contrainte de 200 MPa

Le comportement en fluage du microcomposite traité à 1300 °C sous une contrainte de 200 MPa se caractérise par une déformation initiale rapide et de forte amplitude, puis par un ralentissement brutal de la vitesse après un temps court. Au bout de 10 minutes, le microcomposite ne se déforme plus. La déformation maximale obtenue est alors de 0,65%, valeur bien inférieure à la déformation obtenue à 1200 °C. Ceci révèle que la matrice est encore sous tension mécanique et qu'elle est dans ce cas particulièrement résistante au fluage. La déformation très rapide en début d'essai est la conséquence de la réorganisation structurale de la matrice  $B_{1,73}C$  qui est très rapide à cette température comme cela a été montré dans le chapitre IV pour les dépôts B-C : il avait été observé que dès 5 minutes de traitement thermique à 1300 °C, la taille apparente des cristallites de  $B_4C$  est constante (IV.2.1.1)). Une partie de la déformation enregistrée à 200 MPa résulte également du fluage, dû caractère visqueux du matériau pendant cette étape transitoire.

La spectroscopie Raman révèle que le matériau contient du carbone libre en quantité élevée (Figure 148). Par ailleurs, la morphologie du matériau est rugueuse et proche de celle obtenue après l'essai mené à 1200 °C pendant la même durée (Figure 149).

En dépit de la contrainte, l'augmentation de la température de 1200 à 1300 °C contribue à accroître la cohésion entre les cristallites de B<sub>4</sub>C en activant la diffusion aux joints de grains. Ce phénomène s'oppose rapidement à la déformation en fluage, dont la vitesse chute pratiquement à zéro au-delà de 10 minutes, lorsque le matériau a perdu son caractère visqueux.

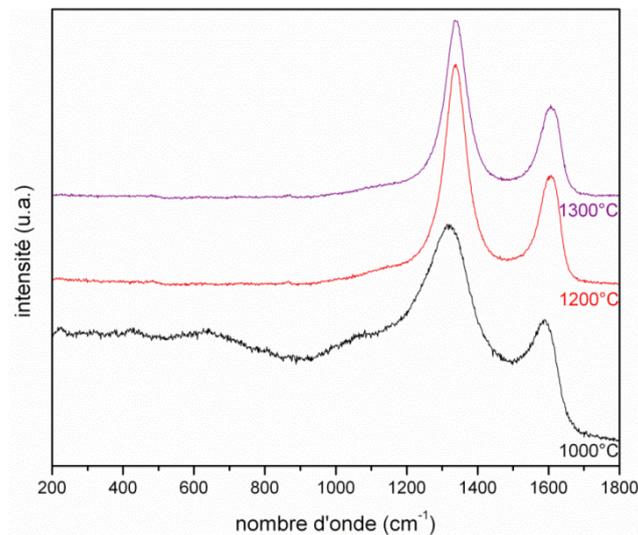


Figure 148 : Spectres Raman des microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C traités à différentes températures sous une contrainte de 200 MPa

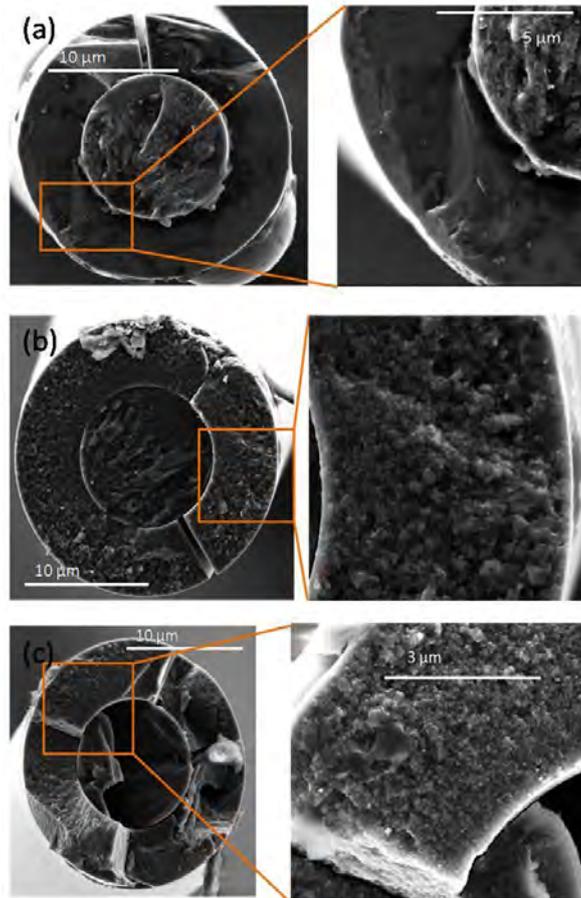


Figure 149 : Images obtenues en microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires des microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C traités à (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, sous une contrainte de 200 MPa

### 1.1.2. Influence des traitements thermiques sous contrainte sur le module élastique du microcomposite

Des essais de traction ont été réalisés sur les microcomposites avant et après les essais sous contrainte à 20 et 200 MPa, afin d'évaluer l'influence de la température et de la contrainte sur les propriétés élastiques à température ambiante des microcomposites (Tableau 31). Il n'a pas été possible dans ce cas d'appliquer la loi des mélanges pour calculer le module de la matrice seule, car l'état de la liaison fibre-matrice est peu ou pas connu, en particulier après les essais de fluage menés à 1200 et 1300 °C. Les essais ont consisté en des cycles de charge/décharge à température ambiante jusqu'à une contrainte de 350 MPa. Les courbes contrainte = f(déformation) sont linéaires pour tous les microcomposites testés, même après les essais de fluage menés à 1300 °C, signifiant que le matériau est encore en partie élastique à température ambiante.

A 1000°C on observe dans les deux cas une augmentation du module mais ce phénomène est plus marqué lorsque le microcomposite est soumis à une contrainte ( $\Delta E/E = 7\%$  à 200 MPa et seulement 1% à 20 MPa). Lors des essais précédents, un retrait significatif de la céramique  $B_{1,73}C$  avait été observé sur les composites traités à 1000 °C sous 20 et 200 MPa. Ce phénomène avait été attribué à la réorganisation structurale de la phase  $a-B_xC$  correspondant probablement à une redistribution des sites  $\underline{B}B_{6-x}C_x$  pour former des motifs icosaédriques mieux ordonnés et plus complets. Ce phénomène serait responsable de la rigidification de la structure et donc de l'augmentation du module élastique du microcomposite.

Après les essais à 1100 °C, l'évolution du module dépend de la contrainte appliquée. Il diminue après une sollicitation sous 20 MPa tandis qu'il augmente de manière significative après une sollicitation sous 200 MPa. Une organisation particulière sous l'effet de la contrainte de la phase carbone libre, qui apparait à cette température pourrait être responsable de l'évolution du module de Young. La déformation importante du matériau à 200 MPa pourrait induire une texturation des domaines carbonés au cours de leur croissance, suffisamment importante pour induire une rigidification. Un phénomène de ce type a été constaté dans le cas de fibres de carbone ex-cellulose, lors de leur pyrolyse sous contrainte [Plaisantin1999].

Température de l'essai (°C)	Contrainte (Mpa)	Evolution du module élastique (%)
<b>1000</b>	20	+0,7
	200	+7,3
<b>1100</b>	20	-4,4
	200	+9,4
<b>1200</b>	20	-25
	200	-25,9
<b>1300</b>	20	-21,2
	200	-22,3

Tableau 31 : Evolution du module élastique des microcomposites XN05/ $B_{1,73}C$  après les essais de fluage

A partir de 1200°C on observe dans tous les cas une diminution significative du module élastique après les essais. Après les essais à 1200 °C, la formation de carbone libre en

grande quantité dans cet échantillon est suivie par la cristallisation de  $B_4C$ , qui induirait probablement l'apparition de porosités piégées entre ces deux phases (de façon similaire aux phénomènes se produisant sur le matériau traité à 1200 °C). Cette porosité est responsable de la faible résistance au fluage mais aussi de la chute du module élastique (Tableau 31). Le même phénomène intervient à 1300 °C, mais l'élévation de température permet tout de même d'améliorer la cohésion de la céramique polycristalline et limite la chute du module. Les décohésions entre la fibre et la matrice interviennent plutôt à haute température et sont aussi susceptibles d'affecter le comportement en fluage et l'évolution du module élastique après essai. Cet effet est toutefois probablement limité car aucune fissuration transverse du dépôt n'a été constatée et cette décohésion est limitée à la zone utile (c'est-à-dire à la zone où fibre et matrice sont soumises à une déformation homogène).

## 1.2. Comportement mécanique de la céramique $B_{2,3}C$

### 1.2.1. Matériau brut

La seconde céramique caractérisée mécaniquement a pour formule  $B_{2,3}C$ . Elle a donc un rapport B/C plus élevé que  $B_{1,73}C$  (69,8%<sub>at</sub> B pour  $B_{2,3}C$  contre 63,4%<sub>at</sub> B pour  $B_{1,73}C$ ) de sorte qu'elle devrait conduire à la formation d'une quantité plus faible de carbone libre après cristallisation.

Pour pouvoir plus facilement comparer entre eux les résultats obtenus pour ces deux céramiques, il est nécessaire que la fraction volumique de matrice au sein du microcomposite soit du même ordre de grandeur pour les deux matériaux. Le dépôt  $B_{2,3}C$  réalisé sur des fibres XN05 a une épaisseur moyenne de 3,45  $\mu m$  ce qui correspond à un diamètre total moyen de 16,9  $\mu m$  pour le microcomposite. La fraction volumique de la matrice est alors de 0,64 et donc légèrement inférieure à celle de  $B_{1,73}C$ . Contrairement à la céramique  $B_{1,73}C$ , aucune fissure longitudinale n'est visible sur les images MEB réalisées sur la section des microcomposites XN05/ $B_{2,3}C$  (Figure 150).

Le module élastique moyen associé à la céramique  $B_{2,3}C$  est de  $384,5 \pm 17,6$  GPa, valeur qui est nettement supérieure à celle de  $B_{1,73}C$  (i.e.  $252,9 \pm 21,2$  GPa). L'augmentation du rapport  $(B/C)_{at}$  engendre donc une rigidification du matériau. Ce phénomène avait également été observé par Michaux [MICHAX 2003], les valeurs de module élastique obtenues étaient toutefois supérieures à celles mesurées dans cette étude. Cependant, comme

aucune information sur les conditions de dépôt n'a été fournie par Michaux, aucune conclusion ne peut être déduite de ses mesures.

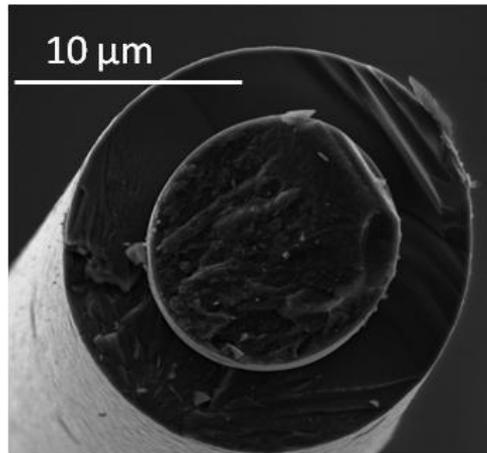


Figure 150 : Image MEB en mode électrons secondaires de la section d'un microcomposite XN05/B<sub>2,3</sub>C

Les essais de fluage des microcomposites XN05/B<sub>2,3</sub>C ont été comparés à ceux réalisés sur les échantillons XN05/B<sub>1,73</sub>C. Ainsi, pour chaque température et chaque niveau de contrainte, il est possible d'identifier l'influence de la composition de la céramique sur ses propriétés mécaniques.

### 1.2.2. Fluage à 1000 °C : comparaison avec la composition B<sub>1,73</sub>C

Les microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C soumis à 1000 °C sous 20 MPa se contractent pendant toute la durée de l'essai (Figure 137). Pour cette même contrainte, la courbe de comportement de XN05/B<sub>2,3</sub>C présente également une contraction (Figure 151), mais elle est nettement inférieure à celle observée pour le microcomposite XN05/B<sub>1,73</sub>C. Sur le spectre Raman du microcomposite B<sub>2,3</sub>C traité à 1000 °C sous 20 MPa, les bandes D et G du carbone libre sont pratiquement absentes (Figure 152) alors qu'elles étaient davantage visibles sur le spectre de B<sub>1,73</sub>C traité dans les mêmes conditions (Figure 139). La quantité moindre de carbone dans B<sub>2,3</sub>C et sa température d'élaboration plus élevée (1000 °C au lieu de 900 °C pour B<sub>1,73</sub>C) sont vraisemblablement à l'origine d'une contraction plus faible que celle de B<sub>1,73</sub>C. Dans la partie précédente, ce phénomène avait été attribué à la réorganisation structurale de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C et plus précisément à l'évolution des motifs de type icosaédriques. En effet, la modélisation de la structure (III.1.3) a montré la présence de motifs icosaédriques incomplets et généralement limités en taille par des atomes de carbone Csp<sup>3</sup> (environnement  $\underline{CB}_4$ ). Une quantité élevée de carbone dans la phase a-B<sub>x</sub>C pourrait alors se traduire par des motifs icosaédriques très distordus et moins complets. Cet effet, conjugué à

celui de la température d'élaboration, explique sans doute que la réorganisation de la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  soit plus forte pour  $\text{B}_{1,73}\text{C}$  (élaboré à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) que pour  $\text{B}_{2,3}\text{C}$  et qu'elle conduise à une densification plus marquée.

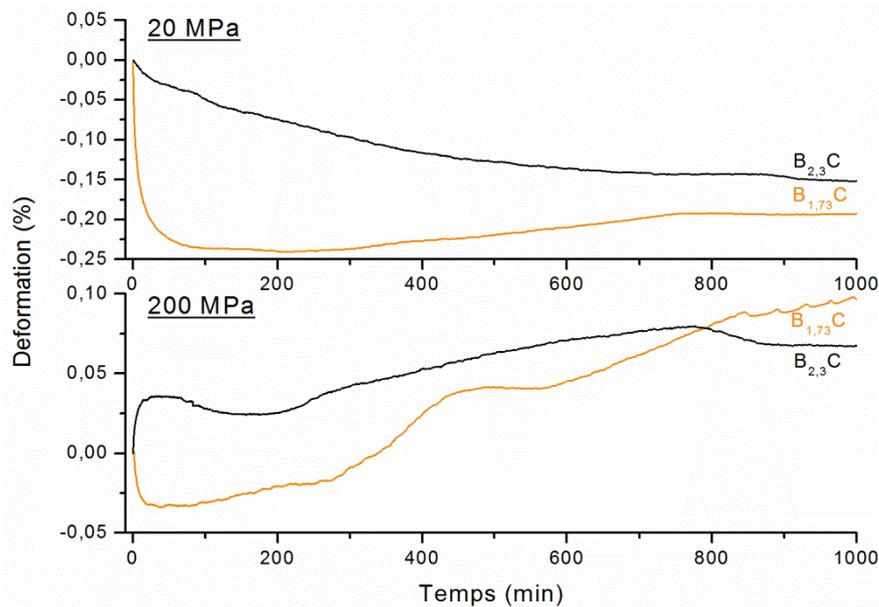


Figure 151 : Comparaison des courbes de fluage des microcomposites XN05/B-C en fonction de la composition de la matrice et de la contrainte pour une température de traitement thermique de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Sous une contrainte de  $200\text{ MPa}$ , le microcomposite XN05/ $\text{B}_{1,73}\text{C}$  présente une contraction sur une durée de  $200\text{ minutes}$ , suivie d'une dilatation. La courbe de comportement de XN05/ $\text{B}_{2,3}\text{C}$  ne présente pas de contraction, mais une très légère dilatation en tout début d'essai, la déformation évoluant peu par la suite. Les mêmes phénomènes structureux agissent à  $20$  et  $200\text{ MPa}$ . Cependant, sous contrainte élevée, la déformation en fluage entre en compétition avec la densification au début des essais. Une fois l'évolution de la phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  terminée, le début de l'apparition du  $\text{C}_{\text{libre}}$  se traduit par une légère dilatation de la céramique dans le cas de  $\text{B}_{1,73}\text{C}$  qui est plus riche en carbone.

Les images MEB des matériaux testés sous des contraintes de  $20$  et  $200\text{ MPa}$  ne révèlent pas de différences de morphologie, et cela, quelle que soit la composition de la céramique (Figure 153). Les matériaux restent denses et conservent un aspect vitreux.

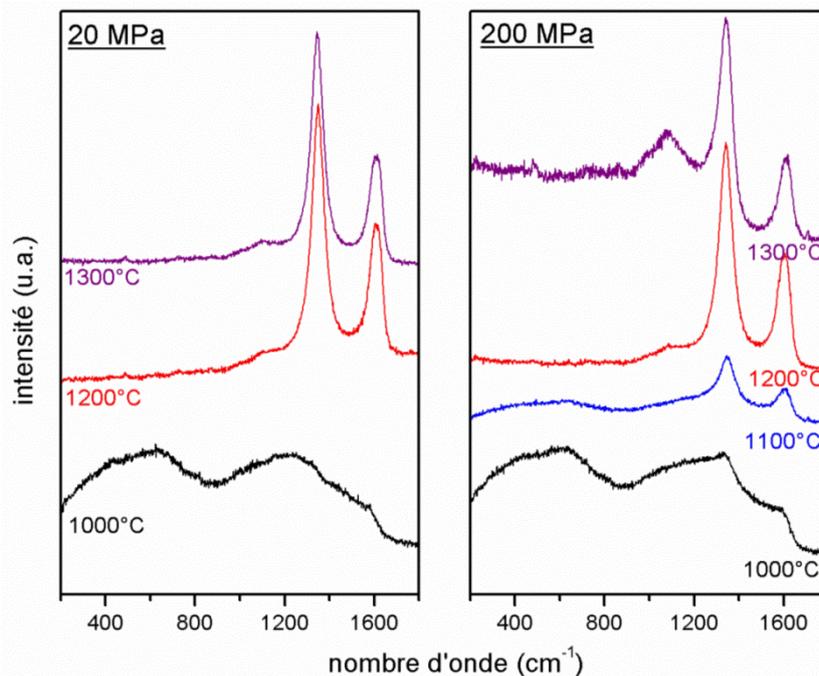


Figure 152 : Spectres Raman de  $B_{2,3}C$  après les essais de fluage en fonction de la contrainte et de la température ( $t = 1000 \text{ min}$ )

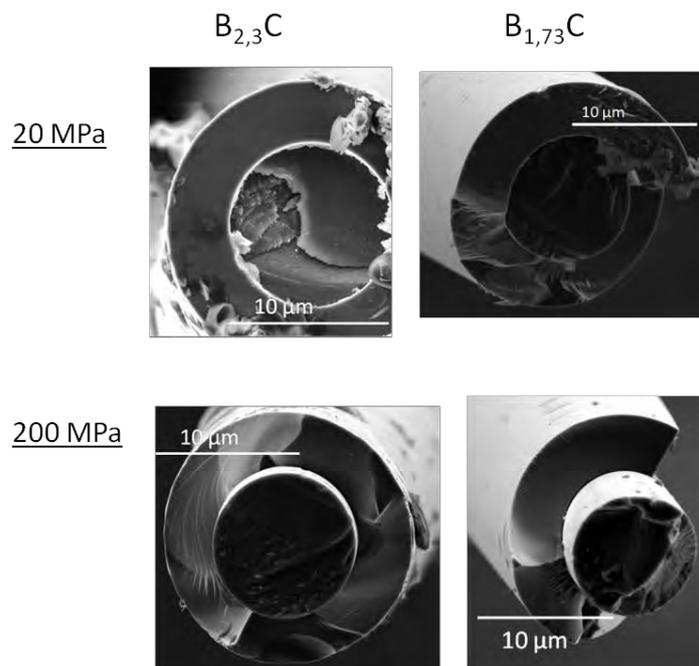


Figure 153 : Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites XN05/B-C traités à  $1000^\circ\text{C}$  et sous des contraintes de 20 et 200 MPa ( $t = 1000 \text{ min}$ )

### 1.2.3. Fluage à 1100 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$

Une température d'essai de fluage de 1100 °C n'engendre pas de modifications majeures par rapport aux résultats précédents.

A 1100 °C, sous une contrainte de 20 MPa, la contraction est plus faible et beaucoup plus rapide pour la composition  $XN05/B_{2,3}C$  (Figure 154). Après 10 minutes, la contraction cesse et une dilatation de  $XN05/B_{2,3}C$  est observée. Elle est dans un premier temps rapide puis ralentit. Le même phénomène est également observé pour la composition  $XN05/B_{1,73}C$ , mais la transition entre contraction et dilatation intervient dans ce cas seulement après 50 minutes d'essai.

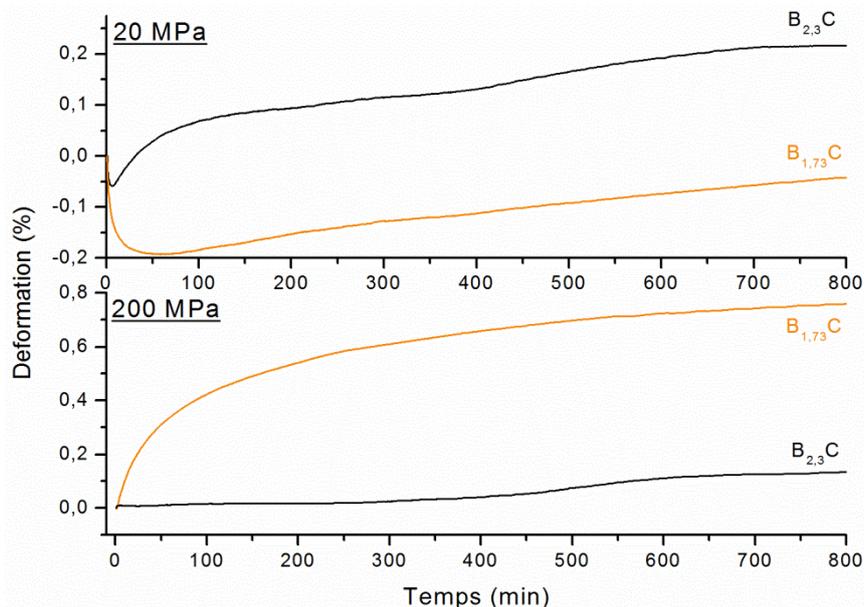


Figure 154 : Comparaison des courbes de fluage des microcomposites  $XN05/B-C$  en fonction de la composition de la matrice et de la contrainte pour une température d'essai de 1100 °C

Sous une contrainte de 200 MPa,  $B_{2,3}C$  se déforme très peu une fois la mise sous tension effectuée. A l'opposé, sous la même contrainte,  $B_{1,73}C$  se déforme de façon marquée. Cette déformation élevée est sans doute associée à la ségrégation du carbone pour former du carbone libre et au fait que la réorganisation structurale d'une céramique B-C élaborée à 1000 °C est retardée par rapport à celle des céramiques élaborées à 900 °C ( $B_{2,3}C$  est élaboré à 1000 °C et  $B_{1,73}C$  seulement à 900 °C). L'intensité encore très faible des bandes D et G du carbone libre (Figure 152) serait alors la conséquence de la température d'élaboration plus élevée de  $B_{2,3}C$ .

#### 1.2.4. Fluage à 1200 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$

Sous une contrainte de 20 MPa, une contraction apparaît au début de l'essai dans le cas du microcomposite XN05/ $B_{2,3}C$ , alors qu'il n'y en avait pas pour le microcomposite XN05/ $B_{1,73}C$  (Figure 155). Elle est plus rapide et d'amplitude plus forte que pour le microcomposite XN05/ $B_{2,3}C$  traité à 1100 °C, ce qui signifie qu'à 1200 °C, l'évolution de la phase  $\alpha$ - $B_xC$  est accélérée et plus complète. Le fait que cette contraction apparaisse pour  $B_{2,3}C$  et non pour  $B_{1,73}C$  est sans doute la conséquence de sa teneur en carbone plus faible. La densification initiale de la phase amorphe se distingue de la dilatation induite par l'apparition du carbone libre dans la suite de l'essai. Pour  $B_{1,73}C$ , matériau riche en carbone, la formation du carbone libre et la dilatation prédominent sur l'ensemble du comportement.

La caractérisation par spectroscopie Raman du dépôt  $B_{2,3}C$  traité à 1200 °C sous une contrainte de 20 MPa (Figure 152) révèle la présence à la fois de carbone libre et de  $B_4C$  (la bande des chaînes linéaires C-B-C est observée à  $500\text{ cm}^{-1}$ , contrairement à  $B_{1,73}C$ , car la quantité de carbone libre est moindre), signifiant que la phase  $B_4C$  a au moins partiellement cristallisé. En revanche, la morphologie observée sur la tranche est nettement différente entre  $B_{2,3}C$  et  $B_{1,73}C$ . Le dépôt  $B_{2,3}C$  présente une microstructure beaucoup plus fine que celle de  $B_{1,73}C$  (Figure 156). A la différence de  $B_{1,73}C$  qui est poreux,  $B_{2,3}C$ , qui contient moins de carbone, semble visuellement beaucoup plus dense.

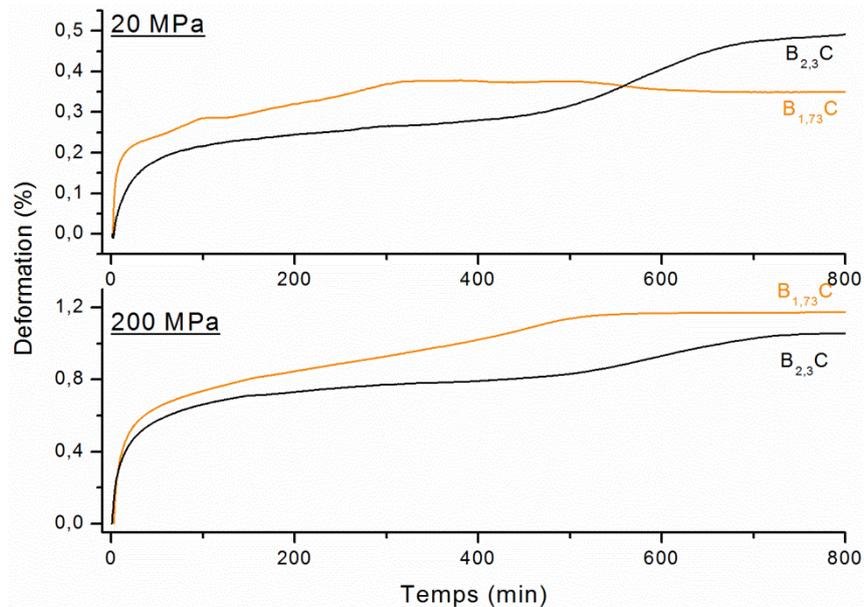


Figure 155 : Comparaison des courbes de fluage des microcomposites XN05/B-C en fonction de la composition de la matrice et de la contrainte pour une température de traitement de 1200 °C

Le comportement en fluage des microcomposites XN05/B-C sous 200 MPa est similaire pour les deux compositions. Il présente une déformation élevée et très rapide, puis la vitesse de déformation diminue pour tendre vers zéro. La réorganisation structurale à l'issue des tests est la même qu'à 20 MPa et consiste en la formation de carbone libre et de  $B_4C$  (Figure 152). La résistance en fluage de  $B_{2,3}C$  est supérieure à celle de  $B_{1,73}C$ . Cette différence s'explique sans doute par la densité plus élevée du premier et par la porosité du second. Compte tenu de la déformation élevée en fin d'essai,  $B_{2,3}C$  a probablement lui aussi relaxé presque entièrement les contraintes.

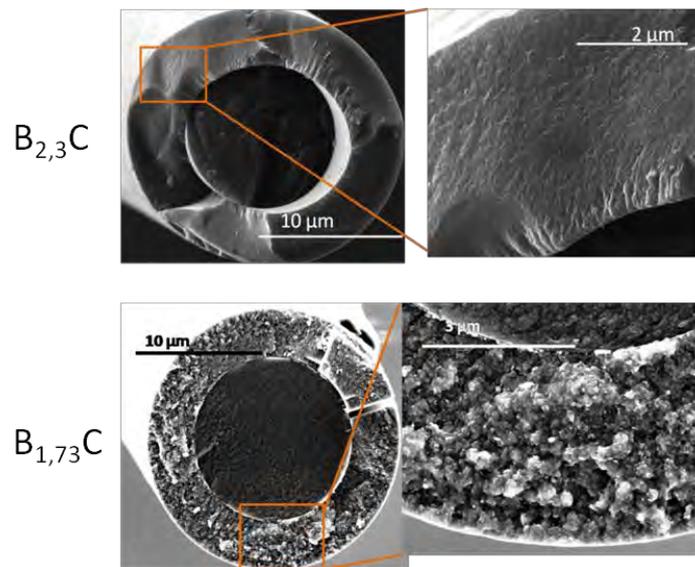


Figure 156: Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites XN05/B-C après traitement à 1200°C sous une contrainte de 20 MPa

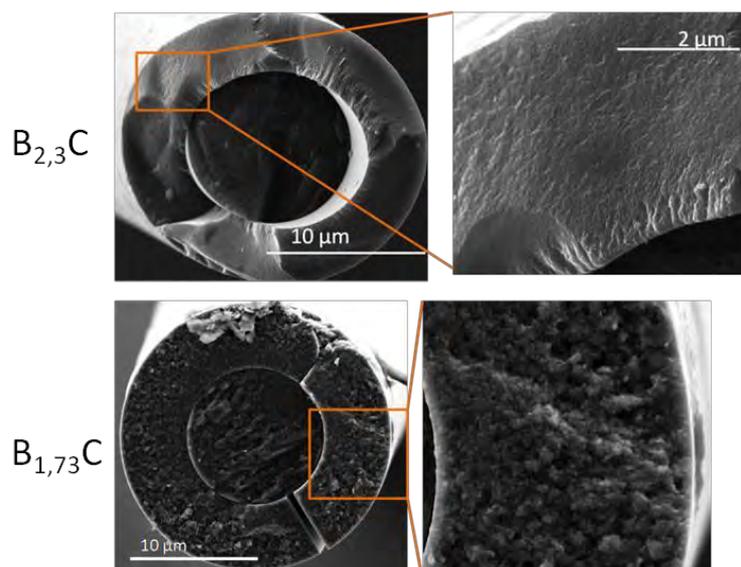


Figure 157: Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites XN05/B-C après traitement à 1200°C sous une contrainte de 200 MPa

### 1.2.5. Fluage à 1300 °C : comparaison avec la composition $B_{1,73}C$

Sous une contrainte de 20 MPa, les deux céramiques n'ont pas le même comportement. En effet, la déformation du microcomposite XN05/ $B_{1,73}C$  augmente brutalement au début de l'essai pour ensuite diminuer et se stabiliser. La déformation du microcomposite XN05/ $B_{2,3}C$  augmente elle aussi fortement au début de l'essai, puis la vitesse de déformation diminue pour tendre vers zéro après 200 minutes d'essai. Dans les deux cas, aucune contraction ne se produit au début de l'essai. La réorganisation structurale est sensiblement la même que celle des matériaux traités à 1200 °C et consiste en la formation de  $C_{\text{libre}}$  et la cristallisation de la phase amorphe  $a\text{-}B_xC$  en  $B_4C$  (Figure 152). Comme précédemment, la morphologie de  $B_{1,73}C$  après les essais est plus rugueuse que celle de  $B_{2,3}C$  (Figure 159). Le phénomène de densification de la microstructure poreuse de  $B_{1,73}C$  (phase de retrait observée à partir de 15 minutes) n'est pas observé dans le cas de  $B_{2,3}C$ . En effet, du fait de la plus faible proportion de  $C_{\text{libre}}$  formé,  $B_{2,3}C$  demeure plus dense dès les premiers instants et ne subit pas de densification par la suite.

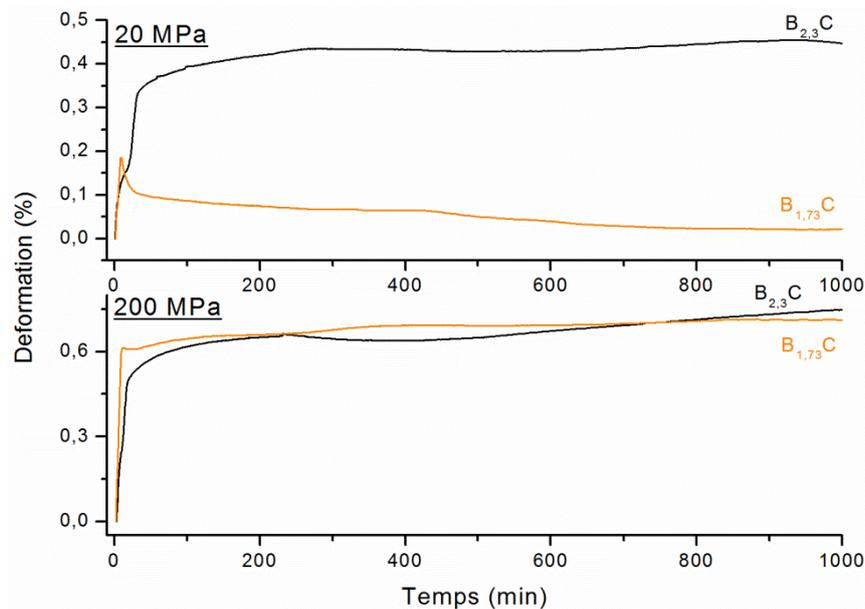


Figure 158 : Comparaison des courbes de fluage des microcomposites XN05/B-C en fonction de la composition de la matrice et de la contrainte pour une température d'essai de 1300 °C

Sous une contrainte de 200 MPa, le comportement des deux microcomposites est identique et consiste en une déformation très rapide et un palier de déformation atteint dès 20 minutes d'essai, en raison de la cristallisation rapide de toutes les phases au sein du dépôt.

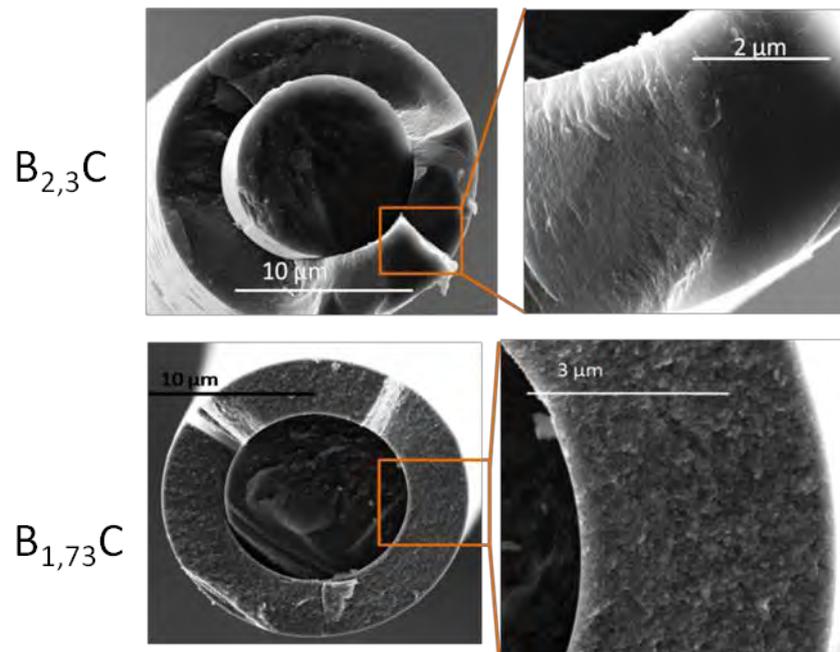


Figure 159 : Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites XN05/B-C après fluage à 1300°C et 20MPa

#### 1.2.6. Conséquences des essais de fluage sur le module élastique du microcomposite

Le comportement élastique à température ambiante des microcomposites XN05/B<sub>2,3</sub>C avant et après essai est similaire à celui des microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C, quelle que soit la température de l'essai de fluage. Il consiste en une augmentation de la rigidité à 1000 et 1100 °C, puis en une forte diminution à 1200 et 1300 °C. Du fait de la plus faible porosité de B<sub>2,3</sub>C par rapport à B<sub>1,73</sub>C, la diminution du module élastique à 1200 et 1300 °C est moins élevée pour XN05/B<sub>2,3</sub>C que pour XN05/B<sub>1,73</sub>C.

Température de l'essai (°C)	Contrainte (Mpa)	Evolution du module élastique (%)	
		B <sub>2,3</sub> C	B <sub>1,73</sub> C
<b>1000</b>	20	+6,8	+0,7
	200	+5,3	+7,3
<b>1100</b>	20	+0,4	-4,4
	200	+0,4	+9,4
<b>1200</b>	20	-12,9	-25
	200	-9,6	-25,9
<b>1300</b>	20	-10,5	-21,2
	200	-13,5	-22,3

Tableau 32 : Evolution du module élastique des microcomposites XN05/B<sub>1,73</sub>C et XN05/B<sub>2,3</sub>C après les essais de fluage

### 1.3. Dilatation

Des essais de dilatation ont été réalisés sur les deux familles de microcomposites B-C. Au cours de ces essais, la contrainte est maintenue à 20 MPa et la température varie linéairement entre 1000 et 1400 °C. Deux types d'essais correspondant à deux vitesses de rampe (1 et 5 °C/min) ont été menés. Ils sont décrits dans le chapitre II.5.2.

Les essais de dilatation thermique permettent de caractériser la contraction et/ou la dilatation irréversible (due à la modification structurale) et la dilatation thermique (réversible) tout le long de l'essai. L'analyse suivant deux vitesses de rampe différentes permet de faire apparaître l'éventuelle influence de la cinétique sur la réorganisation structurale.

Pour les deux matériaux, une phase de densification est observée lors de la montée en température : la déformation diminue lorsque la température augmente de 1000 °C à environ 1100-1150 °C (cette température dépendant de la composition du dépôt) puis une phase de dilatation est observée jusqu'à environ 1300 °C. Le comportement au delà de 1300 °C diffère selon la composition des échantillons. Enfin, une contraction thermique linéaire est observée lors du refroidissement de 1400 à 1000 °C, signe que la réorganisation structurale est terminée après le palier à 1400 °C.

Plus précisément, les deux matériaux présentent une phase de densification dont la durée dépend de la vitesse de montée en température et de la composition des dépôts. En effet, la plage de température sur laquelle se déroule la contraction de  $B_{1,73}C$ , plus riche en carbone, est plus restreinte que celle de  $B_{2,3}C$  et cela, quelle que soit la vitesse de montée en température. Cette densification est la conséquence de l'évolution de la phase  $a-B_xC$ , plus marquée dans le cas de  $B_{1,73}C$  plus riche en carbone, et qui de plus, a été élaboré à une température plus basse. La plage de température couvrant la période de contraction est plus étendue de 50 °C pour le matériau  $B_{2,3}C$  et cela, pour les deux vitesses de rampe. Elle est également limitée à des températures plus basses lorsque la vitesse de chauffage est de 1°C/min (50 °C d'écart sont visibles entre la montée à 1 et 5 °C/min pour les deux matériaux). Ce phénomène traduit l'effet du temps sur la réorganisation structurale, comme il a été montré dans le chapitre IV. Plus la durée d'exposition à la température est longue, plus la structure du matériau évolue.

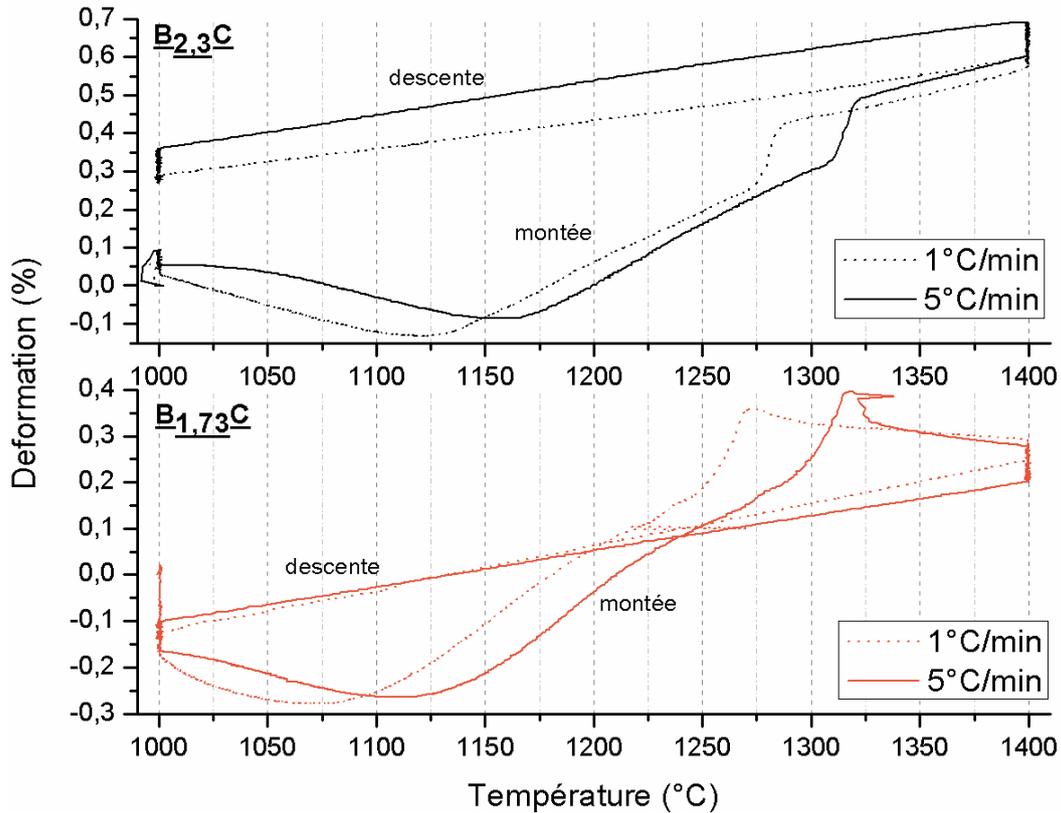


Figure 160 : Essais de dilatation réalisés sur des microcomposites XN05/B-C en fonction de la composition de la matrice et de la vitesse de montée en température

Après la phase de contraction, une phase de dilatation est observée. Ce domaine n'est pas linéaire et reflète le processus de formation du carbone libre à partir de la phase amorphe. Des modifications brusques et assez distinctes de la vitesse de déformation sont observées sur les deux courbes des matériaux  $B_{1,73}C$  et  $B_{2,3}C$ . Les changements de régime de déformation en fonction du temps observés sur les courbes des essais de fluage ont été attribués à divers phénomènes liés à la cristallisation de  $B_4C$  et à la réorganisation de la microstructure à plus grande échelle. Ces mêmes phénomènes sont clairement identifiables lors des essais de dilatation.

La linéarité de la courbe de descente en température révèle que le matériau n'évolue plus, la réorganisation structurale étant soit bloquée dès que l'on abaisse la température, soit totale après le palier à 1400 °C. Les coefficients de dilatation des microcomposites mesurés lors de la descente en température sont élevés par rapport à celui du SiC et dépendent du rapport  $(B/C)_{at}$  dans la céramique car il est de  $6,75 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour  $B_{1,73}C$  et de  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour  $B_{2,3}C$ .

#### 1.4. Conclusion : comportement mécanique des matériaux B-C

Les mesures d'allongement des microcomposites XN05/B-C en fonction de la température, du temps et du chargement mécanique révèlent un comportement particulièrement complexe. Celui-ci semble être consécutif de l'évolution structurale des céramiques B-C.

En absence de contrainte, les résultats obtenus permettent d'expliquer le comportement mécanique par trois étapes de réorganisation structurale. La première se produit dès 1000 °C et consiste en une densification de la céramique. Grâce à des analyses de diffraction électronique, elle a été interprétée par une réorganisation de la phase amorphe  $a-B_xC_x$ , les environnements  $\underline{B}B_{6-x}C_x$  désordonnés se réorganisant pour former des environnements  $\underline{B}B_{6-x}C_x$ , plus réguliers et ainsi plus propices à la cristallisation. Plus le matériau est élaboré à haute température, plus le phénomène de contraction est réduit (la phase amorphe est dans ce cas, sans doute mieux organisée). Cette évolution structurale n'a pas été détectée lors des essais menés au cours du chapitre IV, car aucun des moyens de caractérisation employés ne permettait de détecter seulement un réarrangement de la phase amorphe sans apparition de carbone libre. Ce phénomène de contraction engendre une augmentation de la rigidité des matériaux. Il est également accéléré à plus haute température (1100 et 1200 °C) mais il est dans ce cas là rapidement supplanté par une phase de dilatation. Celle-ci a été attribuée à la ségrégation de l'excès de carbone provenant de la phase amorphe en carbone libre de faible densité (de façon identique à ce qui était observé dans le chapitre IV.). Tout porte à croire que la cristallisation de  $B_4C$  intervient pour des temps longs dès 1200 °C (et plus rapidement à 1300 °C). L'apparition et la croissance des cristallites de  $B_4C$  ne semblent pas avoir d'influence sur l'allongement du microcomposite. Cependant, pour le dépôt riche en carbone, une seconde étape de densification se produit à 1300 °C. L'observation par MEB révèle que cette étape pourrait résulter de la résorption à 1300°C des pores qui sont formés dans le dépôt à 1200 °C. L'apparition de la phase carbone libre et de porosités intergranulaires est probablement à l'origine de la forte diminution du module élastique.

Sous une contrainte de 200 MPa, le phénomène de densification est en compétition avec la déformation induite par le fluage (pour  $T \geq 1000$  °C). Seul un domaine de fluage primaire, fortement activé par la température est observé. La vitesse de déformation décroît rapidement au cours du temps à mesure que la structure se stabilise. En revanche, à température constante, l'état final de la céramique est le même quelle que soit la contrainte.

## 2. Comportement mécanique des céramiques Si-B-C

Les deux conditions employées pour réaliser les dépôts Si-B-C sur les fibres XN05 sont :

- Condition 1  $\{\alpha = 16, \beta = 0,6, T = 900 \text{ }^\circ\text{C}, p = 5 \text{ kPa}\}$
- Condition 2  $\{\alpha = 12, \beta = 1, T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}, p = 5 \text{ kPa}\}$

Les matériaux élaborés présentent des compositions voisines de celles obtenues à partir des mêmes conditions, mais sur d'autres substrats et en utilisant une autre cage de diffusion des gaz dans le réacteur. La composition du matériau élaboré pour la condition 1 est 62%<sub>at</sub> B + 7 %<sub>at</sub> Si + 31%<sub>at</sub> C ce qui correspond à  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$ . Le matériau obtenu à partir de la condition 2 est  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  de composition 39%<sub>at</sub> B + 19 %<sub>at</sub> Si + 42%<sub>at</sub> C.

D'après le chapitre III, les matériaux Si-B-C sont constitués d'une phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  similaire à celle des matériaux B-C et d'une phase SiC présente sous forme de cristallites dispersées dans la phase amorphe. En première approximation, si tout le silicium est inclus dans la phase SiC, la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  dans  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  est de composition  $\text{B}_{1,63}\text{C}$ , c'est-à-dire qu'elle est voisine de  $\text{B}_{1,73}\text{C}$ , céramique étudiée précédemment (V.2), tandis que celle dans  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  a une composition  $\text{B}_{2,6}\text{C}$  proche de celle de  $\text{B}_{2,3}\text{C}$ , l'autre composition du binaire explorée dans le chapitre V.

Si la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  est de même nature dans les matériaux B-C et Si-B-C, les essais de fluage et de dilatation devraient permettre de mettre en évidence l'influence des cristallites de SiC sur les propriétés mécaniques des matrices. Les résultats des mesures d'allongement obtenus pour les microcomposites XN05/ $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  sous faible et forte charges, sont tout d'abord exposés, puis, ils sont comparés à ceux obtenus pour  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$ .

### 2.1. Comportement en fluage de $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$

#### 2.1.1. Caractéristiques du matériau brut

Les microcomposites XN05/  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  ont un diamètre moyen de 15,5  $\mu\text{m}$ . La fraction volumique de matrice correspondante est de 0,584.

Les observations réalisées en microscopie électronique à balayage révèlent une section des dépôts lisse ce qui témoigne d'une micro-texture homogène. Aucune fissure longitudinale ni transverse n'est de surcroît constatée (Figure 161). L'observation en mode détection des électrons rétrodiffusés ne révèle pas de contraste chimique.

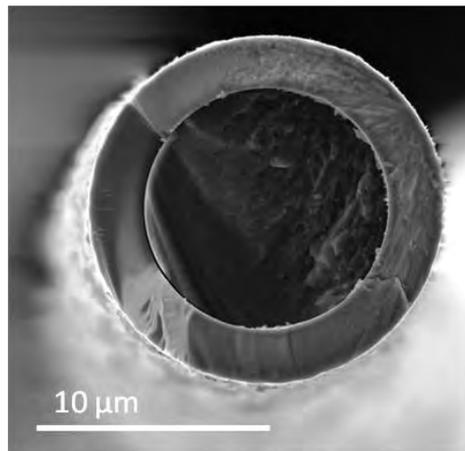


Figure 161 : Image MEB en mode électrons secondaires d'un microcomposite XN05/  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$

Le module élastique moyen de la céramique  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  seule est de  $269,7 \pm 10,9$  GPa. Il est du même ordre de grandeur que celui de  $\text{B}_{1,73}\text{C}$  et inférieur à ceux déterminés par Michaux sur des matériaux Si-B-C dont les conditions d'élaboration ne sont pas connues [MICHAUX 2003].

### 1.1.1. Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 20 MPa

Les premiers essais de mesure de déformation ont été réalisés sous une contrainte très faible de 20 MPa afin qu'elle n'ait pas d'influence significative sur les phénomènes pouvant se produire au sein de la matrice. Ainsi, seule l'influence de la température et du temps sur la déformation est enregistrée.

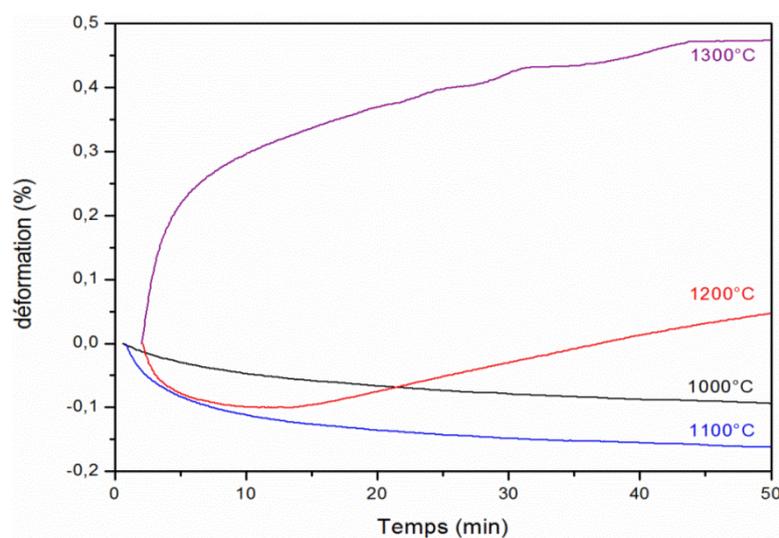


Figure 162 : Mesures d'allongement de microcomposites XN05/  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  dans la gamme de températures comprise entre 1000 et 1300 °C sous une contrainte de 20 MPa : zoom sur le début de l'essai (suppression des domaines transitoires de chauffage et de mise sous tension)

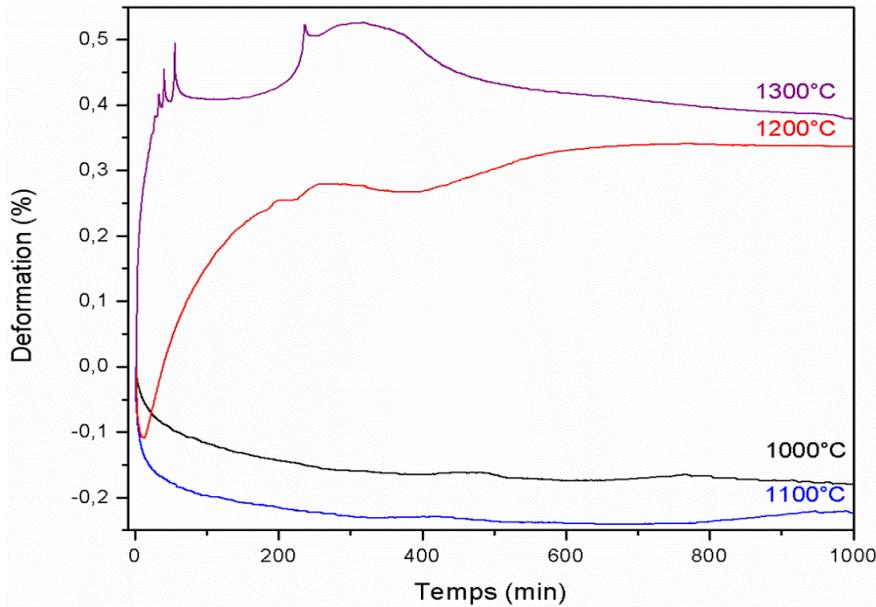


Figure 163 : Mesures d'allongement de microcomposites XN05/  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  dans la gamme de température comprise entre 1000 et 1300 °C sous une contrainte de 20 MPa

Dans les premiers instants de l'essai, une diminution de la déformation est visible sur les essais menés à 1000, 1100 et 1200 °C (Figure 162). Dans le cas des matériaux B-C, ce retrait a été associé à une densification de la phase amorphe  $\text{a-B}_x\text{C}$ . La phase amorphe  $\text{a-B}_x\text{C}$  des céramiques Si-B-C présente de nombreux points communs avec celle des céramiques B-C. La contraction visible sur les essais mécaniques menés sur les microcomposites XN05/  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  peut donc être également associée à une densification de la céramique. En effet, l'évolution de la taille des cristallites de SiC est sans doute mineure à 1000 °C et a donc peu d'influence sur la densification de la phase  $\text{a-B}_x\text{C}$ . Ce phénomène ne s'accompagne que de la formation d'une très faible quantité de carbone libre après 1000 minutes à 1000 °C dans le matériau  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  (Figure 164).

Pour cette même condition d'essai, aucune modification de la morphologie de la matrice  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  n'est observée post mortem (Figure 165-a). Le phénomène de contraction est également observé à 1100 °C, mais il est suivi d'une légère dilatation qui se produit après 800 minutes. Les observations par MEB montrent une évolution locale de la céramique autour de la fibre et la morphologie devient rugueuse traduisant un début de cristallisation (Figure 165-b). Ce phénomène est amplifié à 1200 °C, puisque l'épaisseur de dépôt cristallisé est plus élevée (Figure 166-a). Le phénomène de contraction n'est limité qu'aux premiers instants à 1200 °C (environ 10 minutes) puis est suivi d'une phase de dilatation, de manière similaire au cas des céramiques B-C. A 1300 °C, la vitesse et l'amplitude de la dilatation sont beaucoup plus élevées. Après 1000 minutes, la couche est presque entièrement transformée (Figure 166-

b) et le spectre Raman montre la formation d'une grande quantité de carbone libre (Figure 164). Tous ces éléments, assez semblables à ceux observés pour  $B_{1,73}C$ , suggèrent que la formation de carbone libre est dans ce cas également responsable de la dilatation du matériau.

Il faut également signaler la présence d'oscillations dans l'évolution de la déformation, ces phénomènes devenant très marqués après 30 minutes d'essais à 1300 °C. Des modifications de la vitesse de déformation sont également visibles sur l'essai mené à 1200 °C, mais pour des durées plus longues. Ces fluctuations de la déformation induites par des variations de puissance dissipée par effet Joule (dont l'origine n'est pas encore définitivement établie), pourraient provenir de phénomènes de décohésion interfaciale qui affecteraient la distribution de température entre l'interface et la surface externe du microcomposite. Les observations MEB montrent en effet une liaison très faible, voire inexistante, entre la fibre et la matrice en fin d'essai (Figure 166).

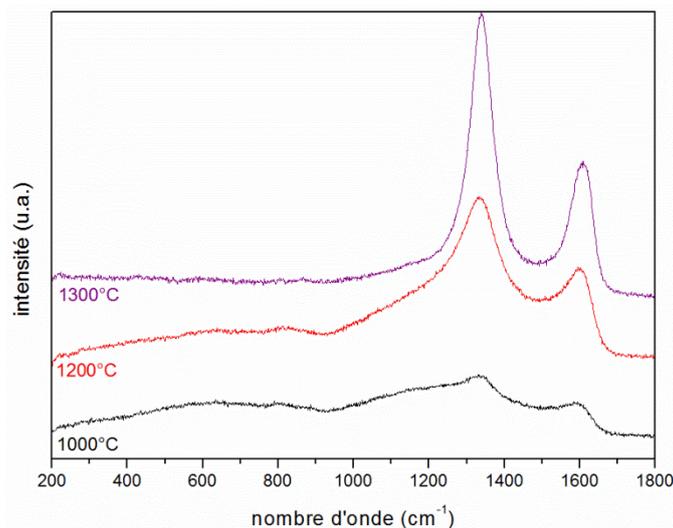


Figure 164 : Spectres Raman des céramiques  $Si_{0,45}B_{0,9}C$  après les essais de fluage sous 20 MPa pour plusieurs températures de traitement thermique ( $t = 1000$  min)

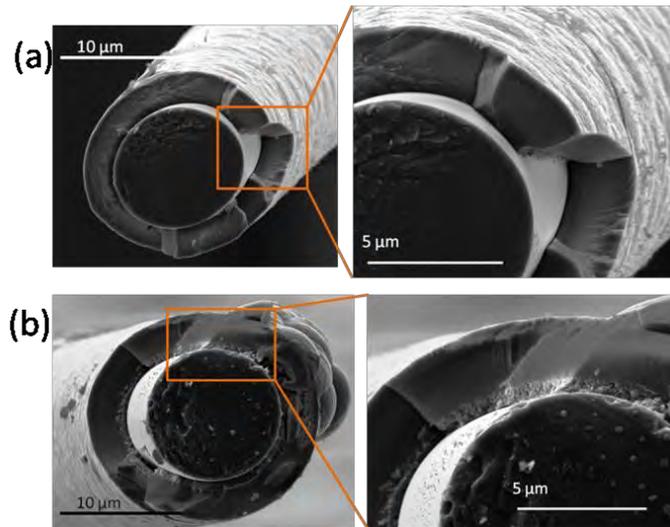


Figure 165 : Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites ayant subi des essais sous 20 MPa à (a) 1000 °C et (b) 1100 °C (t = 1000 min)

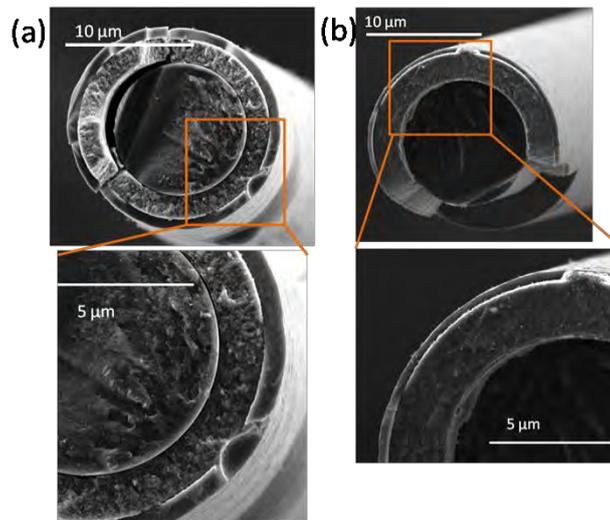


Figure 166 : Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites ayant subi des essais sous 20 MPa à (a) 1200 °C et (b) 1300 °C (t = 1000 min)

Comme dans le cas des céramiques B-C, un traitement thermique à 1200 °C pendant 90 minutes dans un four produisant un chauffage externe a été réalisé sur des microcomposites XN05/  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$ . L'observation par MEB montre dans ce cas également une zone de texture différente dans la matrice au contact de la fibre. Le chauffage par effet Joule n'engendre donc pas de gradient de température dans l'épaisseur de la céramique au point de favoriser la cristallisation à l'interface avec la fibre. Ce phénomène semble inhérent au matériau et pourrait être la conséquence du début du dépôt CVD ou d'interactions chimiques entre la fibre de carbone et la céramique. Dans le cas de la CVD, on observe souvent que la zone de dépôt au contact du substrat a une structure et une composition

différentes, qui peuvent être induites par le substrat lui-même (nucléation) ou par un régime transitoire lors de l'introduction des gaz réactifs, le mélange gazeux n'étant alors pas complètement stable en composition.

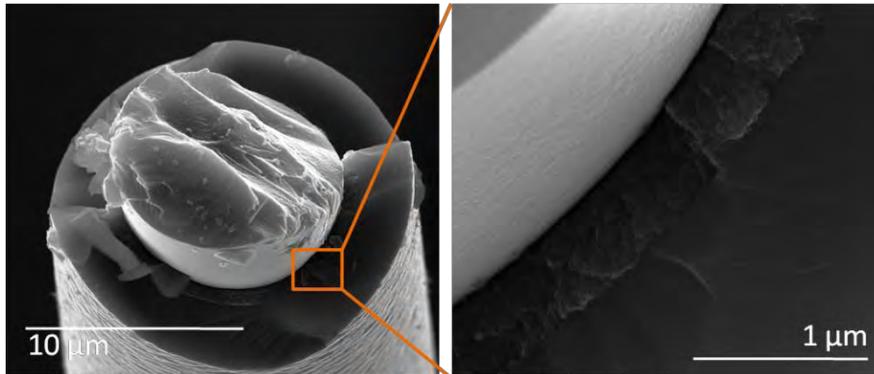


Figure 167 : image MEB d'un microcomposite traité à 1200 °C pendant 90 minutes dans un four résistif

### 1.1.1. Evolution de la déformation en fonction de la température sous une contrainte de 200 MPa

L'influence d'une contrainte de 200 MPa sur le comportement mécanique a été étudiée pour des températures comprises entre 1000 et 1300 °C.

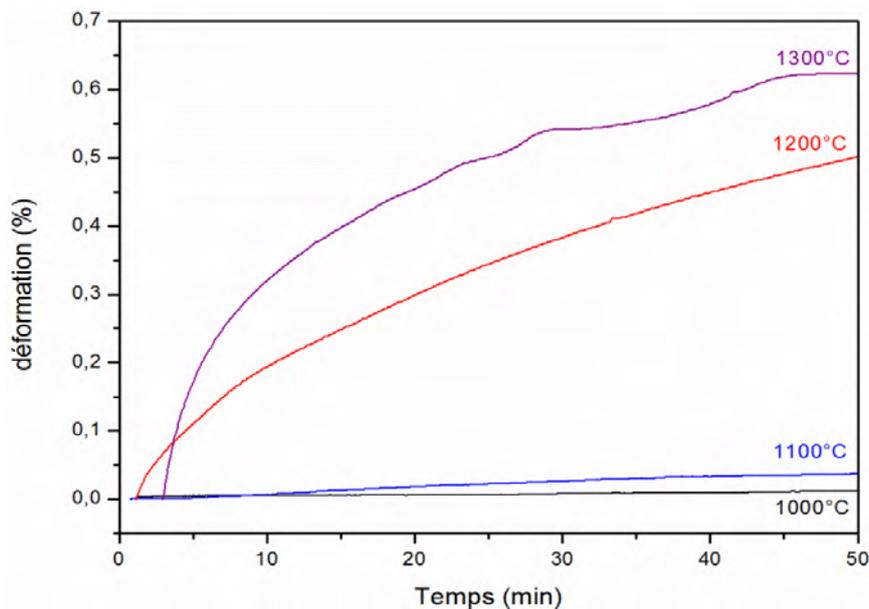


Figure 168 : Mesures d'allongement de microcomposites XN05/ Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C dans la gamme de températures 1000 à 1300 °C sous une contrainte de 200 MPa : zoom sur le début de l'essai (suppression des domaines transitoires de chauffage et de mise sous tension)

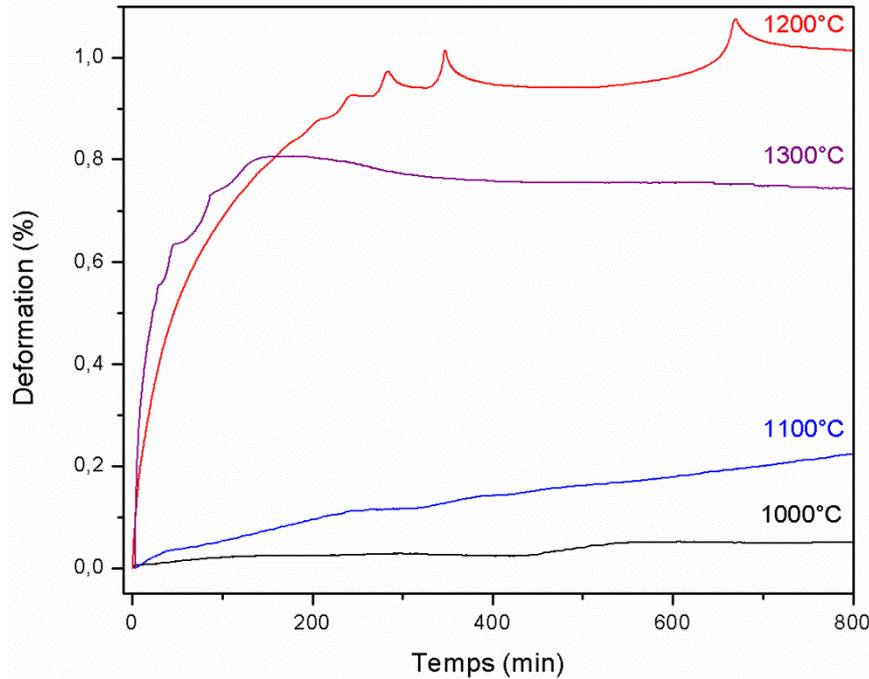


Figure 169 : Mesures d'allongement de microcomposites XN05/  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  dans la gamme de températures 1000 à 1300 °C sous une contrainte de 200 MPa (suppression des domaines transitoires de chauffage et de mise sous tension)

Les phénomènes de contraction ne sont plus observés à ce niveau de contrainte car ils sont complétement compensés par la déformation induite par la contrainte. Ceci est particulièrement visible pour l'essai mené à 1000 °C pour lequel le matériau ne se déforme pratiquement pas. L'analyse par spectroscopie Raman révèle tout de même dans ce cas la présence de traces de carbone libre après 1000 minutes d'essai (Figure 170). La réorganisation structurale du matériau, notamment l'évolution de la phase amorphe, débute donc bien dès 1000 °C. A 1100 °C, on observe une légère déformation positive en fluage. Le changement de texture visible sur les images MEB révèle que l'évolution structurale du matériau a débuté, comme dans le cas des matériaux traités à 1100 °C en absence de contrainte (Figure 171-a). A la fin de l'essai à 1200 °C, le matériau est presque entièrement transformé (Figure 171-b), la présence de  $\text{B}_4\text{C}$  est confirmée par spectroscopie Raman (Figure 170). Ce niveau de contrainte semble également provoquer des oscillations de puissance et de déformation qui pourrait provenir de phénomènes de décohésion fibre-matrice, notamment à 1200 et 1300 °C. La déformation finale obtenue en fin d'essai à 1200 et 1300 °C est en accord avec l'hypothèse d'une relaxation complète de la contrainte au sein de la matrice (la fibre subit alors entièrement la charge).

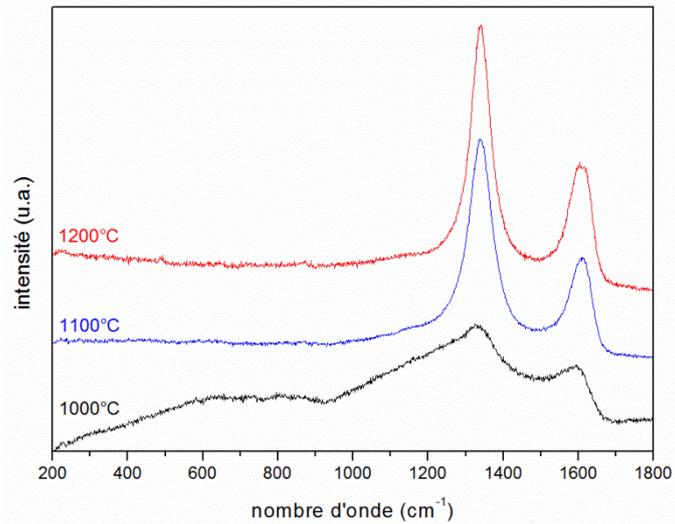


Figure 170 : Spectres Raman des céramiques  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  après les essais de fluage sous 200 MPa en fonction de la température ( $t = 1000 \text{ min}$ )

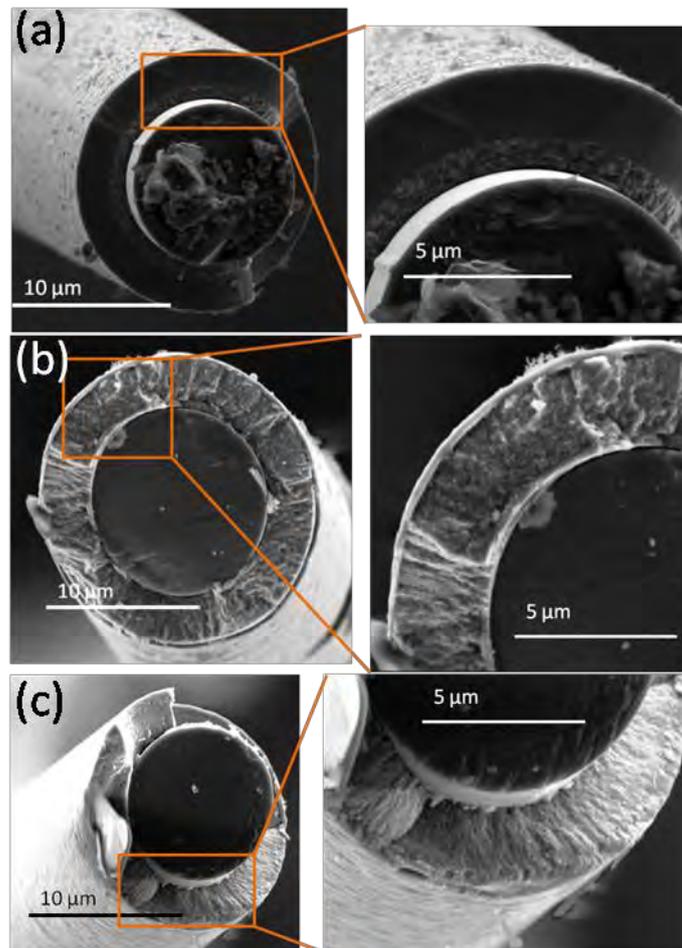


Figure 171 : Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites ayant subi des essais sous 200 MPa à (a) 1100 °C, (b) 1200 °C et (c) 1300 °C ( $t = 1000 \text{ min}$ )

2.1.2. Conséquences des essais de fluage sur le comportement élastique des microcomposites à température ambiante

Les conséquences des essais de fluage sur les propriétés élastiques des matériaux sont les mêmes que pour les matériaux B-C. Ce sont :

- Une légère rigidification du matériau induite par la réorganisation structurale de la phase amorphe  $\alpha$ -B<sub>x</sub>C se produisant dès 1000 °C et cela quelle que soit la contrainte,
- Une forte diminution du module élastique du microcomposite lorsque la phase carbone libre apparaît en quantité significative dans le matériau à 1200 °C (t = 1000 min). A 1200 °C, elle est d'autant plus marquée que la contrainte est élevée, la déformation en fluage accentuant probablement la présence de porosités entre les domaines de carbone libre et les autres phases. En revanche, le module élastique se rapproche de sa valeur initiale après les essais à 1300 °C. Cette température conduit à la cristallisation complète de  $\alpha$ -B<sub>x</sub>C et à la croissance des cristallites de SiC et B<sub>4</sub>C. Ces phénomènes permettent d'assurer une meilleure cohésion de la céramique (par exemple aux joints de grains entre B<sub>4</sub>C et SiC) qu'à 1200 °C.

Température de l'essai (°C)	Contrainte (Mpa)	Evolution du module élastique (%)
<b>1000</b>	20	+4,1
	200	+2,6
<b>1100</b>	20	-1,9
	200	-0,8
<b>1200</b>	20	-9,8
	200	-19,3
<b>1300</b>	20	-0,8
	200	-6,6

Tableau 33 : Evolution du module élastique des microcomposites XN05/ Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C après les essais de fluage

## 2.2. Influence de la quantité de silicium : comportement en fluage de $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$

### 2.2.1. Caractéristiques du matériau $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$ brut

Le diamètre moyen des microcomposites XN05/  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  est de 16  $\mu\text{m}$ . La fraction volumique de matrice est donc de 0,61. Sur la section, la texture de  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  apparaît lisse, le dépôt présente très peu d'irrégularités de surface.

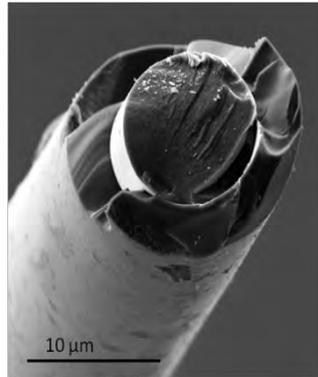


Figure 172 : Image MEB de la section d'un microcomposite XN05/  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  en mode électrons secondaires

Le module élastique de la céramique  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  est de  $352,4 \pm 26,5$  GPa. Comparer cette valeur de module à celle du matériau  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  et à celle des matériaux B-C, semble montrer qu'insérer du silicium (et donc du carbure de silicium) dans une matrice  $\text{a-B}_x\text{C}$  tend à diminuer le module élastique de la céramique. Les interfaces entre les nanocristaux de SiC et la matrice amorphe pourraient également contribuer à la diminution de la valeur du module élastique.

Les essais réalisés sur les microcomposites XN05/  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  ont été comparés aux résultats obtenus à partir de XN05/  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  afin de déterminer l'influence de la quantité de silicium sur les propriétés mécaniques des microcomposites.

### 2.2.2. Fluage à 1000 °C : comparaison avec la composition $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$

La diminution de la quantité de silicium au sein de la matrice engendre une contraction et donc une densification plus élevée (Figure 173). Or, la phase  $\text{a-B}_x\text{C}$  est potentiellement moins riche en carbone dans  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  (8,05 %<sub>at</sub>) que dans  $\text{Si}_{0,19}\text{BC}$  (13,25%<sub>at</sub>) et nous avons par ailleurs constaté que dans le cas des matériaux B-C, plus la quantité de carbone est faible, plus la contraction est limitée. Dans le cas des matériaux Si-B-C, la tendance observée indique que la phase amorphe  $\text{a-B}_x\text{C}$  n'est pas la seule à avoir une influence sur la contraction et que ce comportement est sans doute également imputable aux cristallites de SiC. On peut

en effet imaginer que des cristallites de SiC de plus grande taille et en proportion volumique plus élevée s'opposent davantage à la densification de la phase amorphe  $\alpha$ -B<sub>x</sub>C.

Sous une contrainte de 200 MPa, le domaine de contraction demeure pour Si<sub>0,23</sub>B<sub>2</sub>C alors qu'il est entièrement compensé par la contrainte pour Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C.

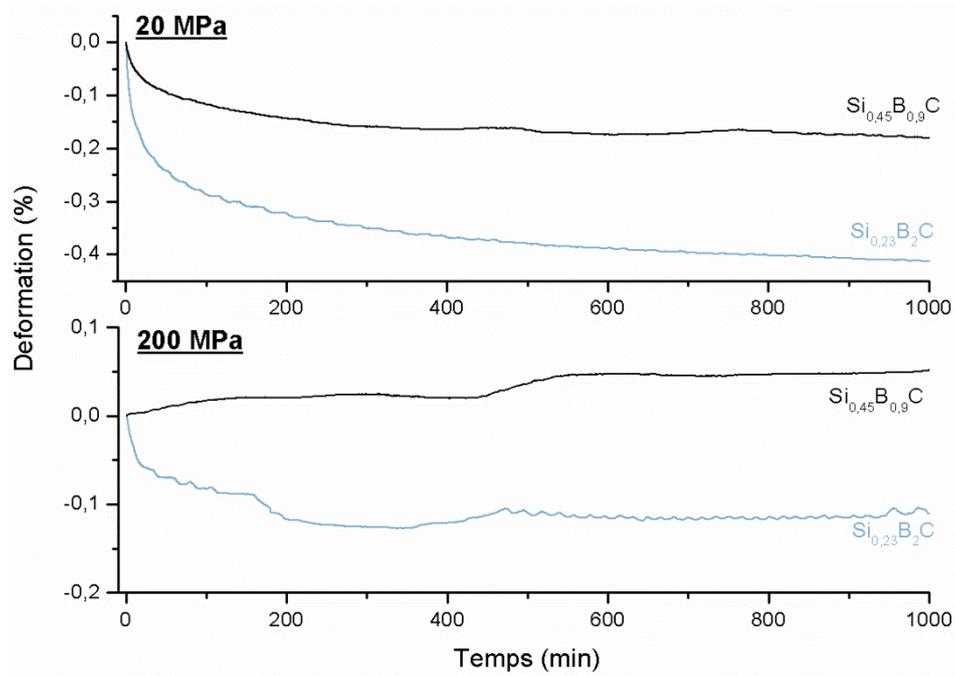


Figure 173 : Comparaison des courbes de mesures d'allongement des microcomposites XN05/Si-B-C en fonction de la composition de la matrice et de la contrainte pour une température d'essai de 1000 °C

### 2.2.3. Fluage à 1100 °C : comparaison avec la composition Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C

A 1100 °C, la contraction de Si<sub>0,23</sub>B<sub>2</sub>C est moindre que celle de Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C et la dilatation apparaît dès 20 minutes sous une contrainte de 20 MPa, alors que seule une contraction est observée sur la courbe de Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C. Cette différence de comportement est difficile à interpréter, elle pourrait être la conséquence de la température d'élaboration plus élevée de Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C (1000 °C contre 900 °C pour Si<sub>0,23</sub>B<sub>2</sub>C), qui engendrerait une plus grande stabilité à 1000 °C (voir paragraphe précédent) et induirait un décalage de la température seuil d'évolution structurale. Ce phénomène avait également été constaté lors de la comparaison des résultats relatifs aux matériaux B<sub>1,73</sub>C (élaboré à 900 °C) et B<sub>2,3</sub>C (élaboré à 1000 °C).

Le réarrangement structural se manifeste par l'apparition de carbone libre en quantité encore très limitée (Figure 175). Une zone cristallisée de faible épaisseur est également observée par microscopie électronique à balayage au voisinage de la fibre (Figure 176).

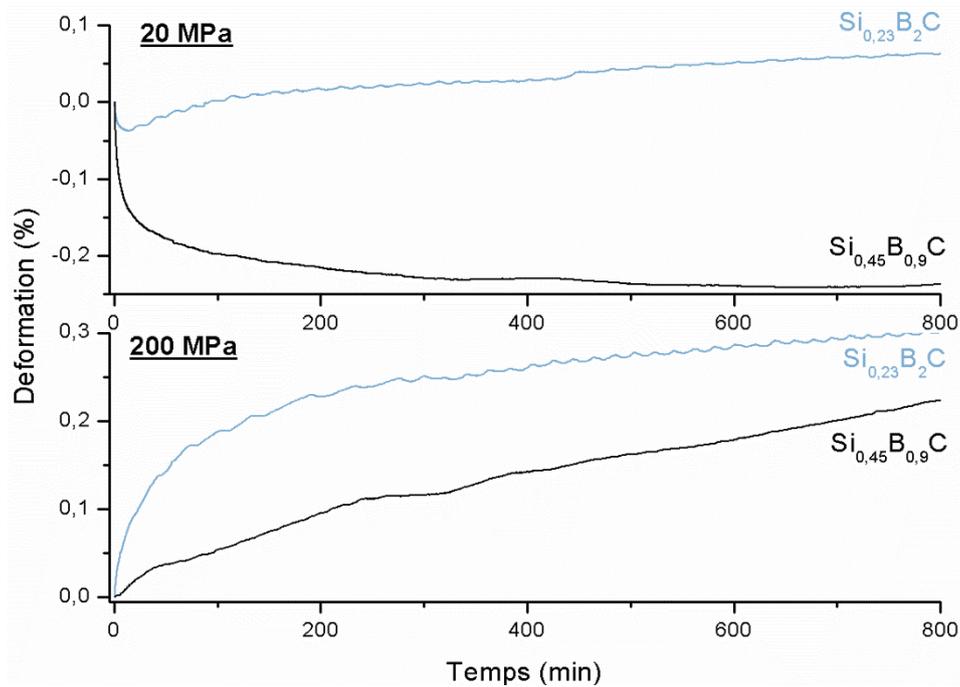


Figure 174 : Comparaison des courbes de mesures d'allongement des microcomposites XN05/Si-B-C en fonction de la composition de la matrice et de la contrainte pour une température d'essai de 1100 °C

A une contrainte de 200 MPa, la contraction est équilibrée par la tension mécanique au début de l'essai. Comme précédemment, l'évolution structurale débute à partir de l'interface XN05/Si<sub>0,23</sub>B<sub>2</sub>C, cependant, l'épaisseur transformée est trop faible pour être caractérisée par spectroscopie Raman.

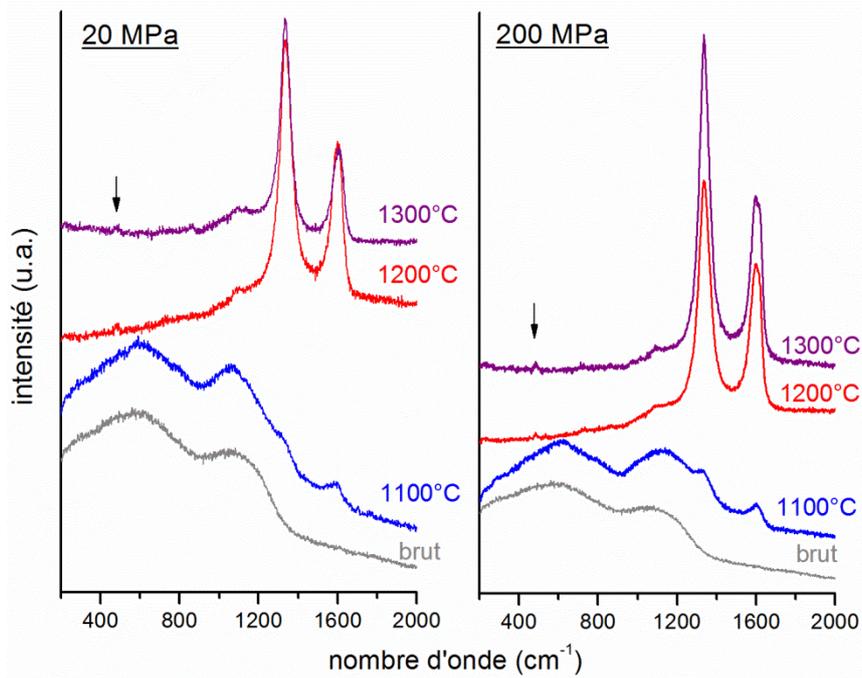


Figure 175 : Spectres Raman de  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  après les essais de fluage en fonction de la contrainte et de la température ( $t = 1000 \text{ min}$ )

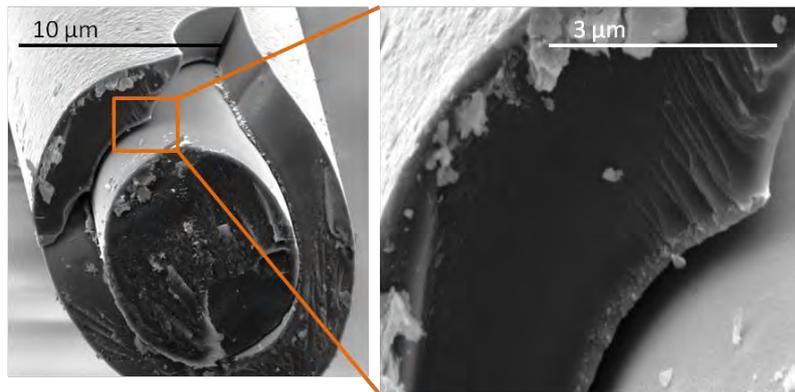


Figure 176 : Images MEB en mode électrons secondaires des microcomposites  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  ayant subi des essais sous 20 MPa à 1100 °C ( $t = 1000 \text{ min}$ )

#### 2.2.4. Fluage à 1200 °C : comparaison avec la composition $\text{Si}_{0,19}\text{BC}$

Quand une température de 1200 °C et une contrainte de 20 MPa sont appliquées aux microcomposites XN05/Si-B-C, une contraction apparaît pour les deux matériaux sur une courte durée en début d'essai. Ensuite, de fortes fluctuations de dilatation/contraction apparaissent sur la courbe relative à  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  (Figure 177). Bien qu'elles soient également observées lors des essais menés sur les deux matériaux sous 200 MPa, il apparaît que la courbe de  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  présente une amplitude et une vitesse de déformation plus élevées que celle de  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$ . Une plus grande proportion de SiC dans la céramique semble donc conduire à une vitesse de fluage plus élevée à 1200 °C.

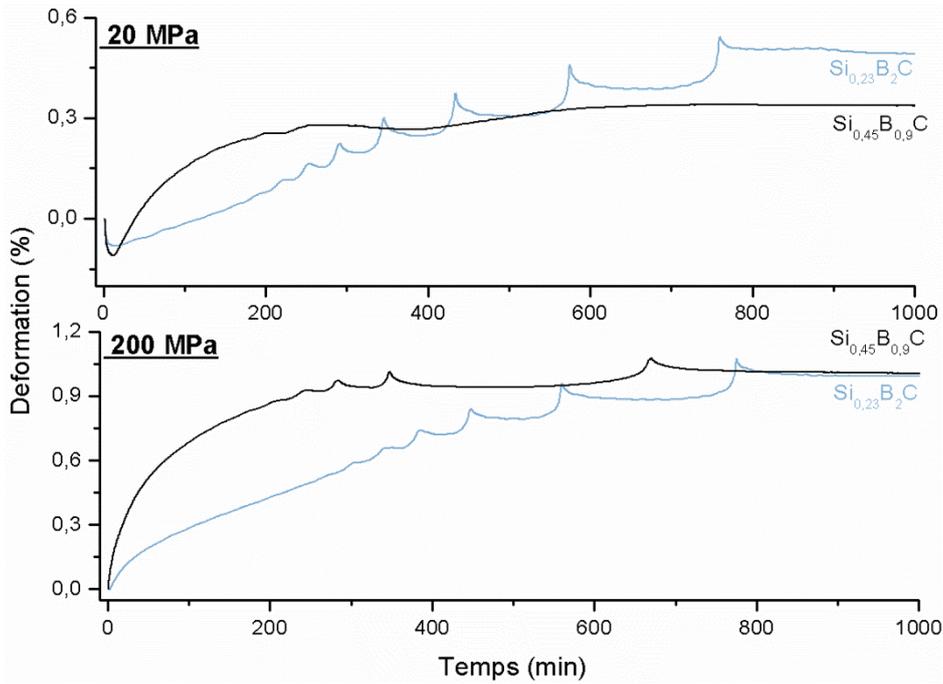


Figure 177 : Comparaison des courbes de mesures d’allongement des microcomposites XN05/Si-B-C en fonction de la composition de la matrice et de la contrainte pour une température d’essai de 1200 °C

A la fin des essais à 1200 °C, les matériaux  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  sont probablement entièrement cristallisés et constitués de SiC, de carbone libre et de  $\text{B}_4\text{C}$ . En effet, la transformation de la phase  $\alpha\text{-B}_x\text{C}$  est détectable par spectroscopie Raman qui révèle les bandes très intenses D et G du carbone, ainsi que la bande caractéristique des chaînes linéaires C-B-C de  $\text{B}_4\text{C}$  rhomboédrique (Figure 175).

#### 2.2.5. Fluage à 1300 °C : comparaison avec la composition $\text{Si}_{0,19}\text{BC}$

A 1300 °C sous 20 MPa, seul un domaine de dilatation apparaît pour les deux matériaux Si-B-C, l’amplitude de dilatation étant nettement supérieure en fin d’essai dans le cas de  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$ . Sous une contrainte de 200 MPa, la vitesse de déformation initiale de  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$  est supérieure à celle de  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  (comme à 1200 °C). Cependant, sous cette contrainte, les deux matériaux atteignent l’état d’équilibre au bout d’une durée identique de 100 minutes.

Quelle que soit la contrainte appliquée, la structure du matériau  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$  traité à 1300 °C est identique à celle du matériau traité à 1200 °C (Figure 175).

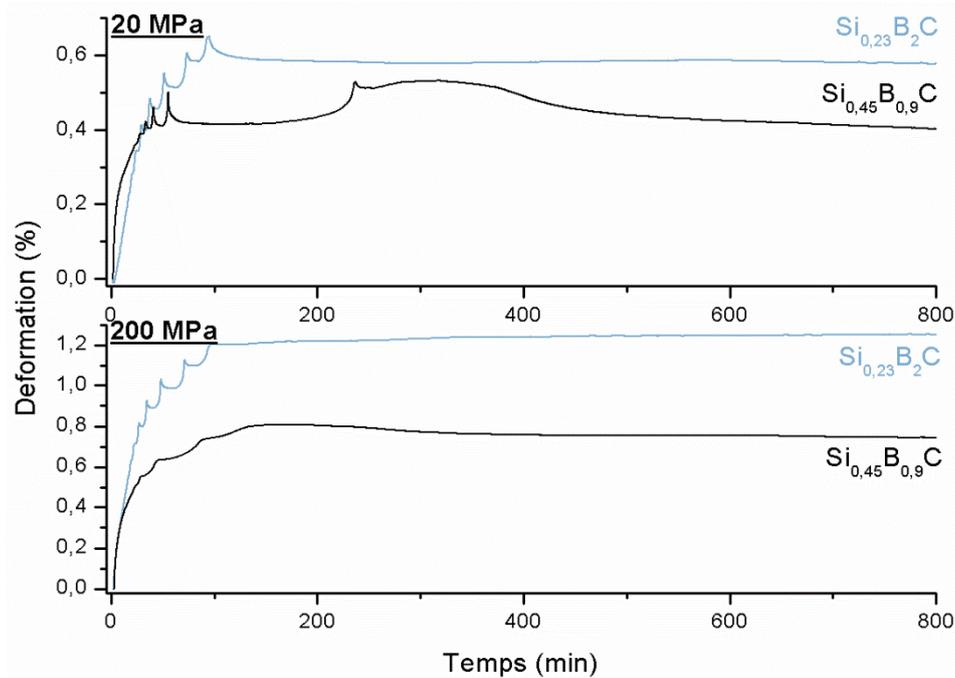


Figure 178 : Comparaison des courbes de mesures d'allongement des microcomposites XN05/Si-B-C en fonction de la composition de la matrice et de la contrainte pour une température d'essai de 1300 °C

#### 2.2.6. Conséquences des essais mécaniques sur le comportement élastique des microcomposites à température ambiante

Quelle que soit la contrainte et la composition des matériaux, les essais de fluage réalisés à 1000 °C engendrent une augmentation du module élastique. En revanche, à 1100 °C, le module élastique diminue très légèrement dans le cas de  $\text{Si}_{0,45}\text{B}_{0,9}\text{C}$ , alors qu'il augmente dans celui de  $\text{Si}_{0,23}\text{B}_2\text{C}$ .

L'évolution du module après les essais à plus haute température est extrêmement complexe à analyser. Par ailleurs, des informations sur la microstructure des différents matériaux en fin d'essai manquent pour pouvoir correctement interpréter les résultats. De plus, la présence de décohésions fibre/matrice à haute température se traduit par un comportement en traction qui n'est plus complètement linéaire à température ambiante. Les résultats n'ont donc pas pu être davantage exploités.

Température de l'essai (°C)	Contrainte (Mpa)	Evolution du module élastique du microcomposite(%)	
		Si <sub>0,45</sub> B <sub>0,9</sub> C	Si <sub>0,23</sub> B <sub>2</sub> C
1000	20	+4,1	+2,7
	200	+2,6	+7,5
1100	20	-1,9	+5,1
	200	-0,8	+5
1200	20	-9,8	+6,1
	200	-19,3	-42
1300	20	-0,8	-63,6
	200	-6,6	-37,2

Tableau 34 : Evolution du module élastique à température ambiante des microcomposites XN05/Si-B-C en fonction de la contrainte et de la température des essais de fluage

### 2.3. Dilatation

Des essais de dilatation ont également été menés sur les matériaux Si-B-C. Les phénomènes se produisant lors de la montée en température sont assez similaires à ceux observés pour les matériaux B-C et en accord avec les essais de mesure de déformation sous 20 MPa en fonction du temps et de la température.

Une contraction se produit à partir de 1000 °C et jusqu'à une température qui dépend de la vitesse de chauffage et du matériau. Cette limite est d'environ 1250 °C pour Si<sub>0,23</sub>B<sub>2</sub>C alors qu'elle est de 1225 °C pour Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C, lorsque la vitesse de rampe est de 5°C/min. La plage de température sur laquelle se déroule la contraction est toutefois plus large pour les matériaux Si-B-C que pour les matériaux B-C. Par exemple, dans le cas de B<sub>1,73</sub>C, elle s'étend de 1000 à 1075 °C (Figure 160), alors qu'elle s'étend de 1000 à 1175 °C pour Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C (la composition de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C étant supposée être la même)(Figure 179), lorsque la vitesse de rampe est de 1 °C/min. Comme pour les matériaux B-C, cette étape de densification a été associée à une réorganisation de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C. Une phase de dilatation succède à celle de contraction, elle commence donc à une température plus élevée que pour les matériaux B-C (1175 °C pour Si<sub>0,45</sub>B<sub>0,9</sub>C contre 1075 °C pour B<sub>1,73</sub>C à une vitesse de 1 °C/min)(Figure 179). Comme pour les matériaux B-C, elle est attribuée à la formation de carbone libre de faible densité. Le décalage de température seuil entre les phénomènes de contraction et de dilatation, observés pour les deux systèmes chimiques, est en accord avec les conclusions du chapitre IV. Ceux-ci montraient en effet que le carbone libre apparaissait à

plus basse température pour les céramiques B-C que pour les céramiques Si-B-C (la phase SiC stabilise la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C grâce aux interfaces entre ces deux phases).

La déformation lors de la redescente en température est parfaitement linéaire, signifiant que le matériau n'évolue plus dès que l'on abaisse la température, la réorganisation structurale étant soit figée dès que l'on abaisse la température, soit totale après le palier à 1400 °C.

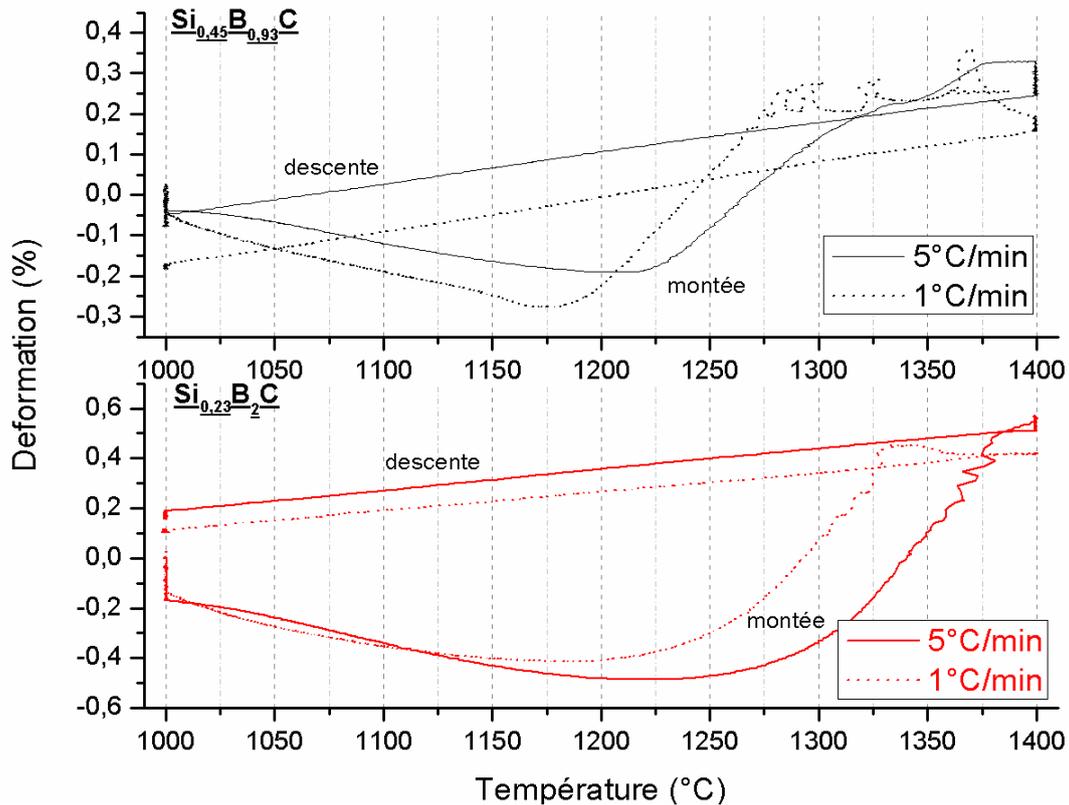


Figure 179 : Essais de dilatation réalisés sur des microcomposites XN05/Si-B-C en fonction de la composition de la matrice et de la vitesse de montée en température

#### 2.4. Conclusion : comportement mécanique des matériaux Si-B-C

Le comportement mécanique des céramiques Si-B-C présente de nombreuses similitudes avec celui des céramiques B-C. En effet, la présence de cristallites de SiC n'a apparemment que peu d'influence sur le comportement mécanique ; celui-ci est essentiellement dicté par celui de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C.

Dès 1000 °C, une première réorganisation de la phase a-B<sub>x</sub>C se produit et conduit à une densification de la céramique. Elle engendre une réorganisation des environnements  $\text{BB}_{6-x}\text{C}_x$  moins fautés sans que ni le carbone libre, ni B<sub>4</sub>C n'apparaissent. Par ailleurs, cette réorganisation induit une augmentation de la rigidité du matériau à température ambiante. A partir de 1100 °C, la ségrégation du carbone excédentaire dans la phase a-B<sub>x</sub>C par rapport à la

stœchiométrie  $B_4C$  forme du carbone libre. Ce phénomène engendre une forte augmentation de volume, visible par la forte dilatation longitudinale et qui se traduit par une déformation élevée en fluage. Comme ce fut montré pour les matériaux B-C, cette étape est également corrélée à une chute du module élastique. Ce phénomène se poursuit à plus haute température (1200 et 1300 °C) et est suivi par la cristallisation de  $B_4C$ . Celle-ci ne provoque pas de changement de volume notable, mais augmente seulement la viscosité à haute température (diminution de la vitesse de fluage).

Simultanément, d'après les résultats obtenus dans le chapitre IV.2.2., la taille des cristallites de SiC doit augmenter en fonction de la température. En effet, en raison des faibles dimensions des échantillons, seules des caractérisations MET auraient pu nous renseigner sur l'évolution de cette phase. Les interactions entre la phase SiC et la phase carbure ( $\alpha$ - $B_xC$  puis  $B_4C$ ), expliquent probablement les différences de comportement entre les deux systèmes B-C et Si-B-C. Ainsi, dans le matériau Si-B-C brut, l'augmentation de la proportion et la taille des cristallites de SiC se traduit par un blocage de la densification de la phase  $\alpha$ - $B_xC$  vers 1000 °C, puis par un retard de la dilatation liée à l'apparition du carbone libre, vers 1100 °C.

Même si les matériaux Si-B-C ne présentent pas de fissures longitudinales après élaboration à haute température, des décohésions fibre/matrice se produisent. Elles sont sans doute à l'origine de perturbations au niveau des courbes d'allongement. Mais elles ne modifient pas notablement les tendances observées pour le comportement mécanique. Elles pourraient être dues aussi bien à une liaison faible à l'interface XN05/Si-B-C due à une discontinuité chimique, qu'à une différence de coefficients de dilatation défavorable.



# *Conclusion générale*



Ce mémoire est consacré à l'étude de la structure des céramiques (Si)-B-C et à leur évolution sous contrainte thermomécanique dans la perspective d'applications des CMC-MAC à haute température ou de procédés d'élaboration mixtes nécessitant une étape de densification à haute température (par exemple par infiltration de silicium). La démarche adoptée débute par l'état de l'art sur les différents constituants des matrices autocicatrisantes (élaboration, structure et comportement mécanique), et elle comporte une étude structurale des céramiques (Si)-B-C brutes d'élaboration et traitées à haute température ( $T \geq 1000$  °C), puis sous contraintes mécaniques. Ainsi, les couplages entre le comportement mécanique à chaud et l'évolution structurale de la céramique sont étudiés. Chaque système chimique, B-C et Si-B-C, a été étudié séparément.

Dans le système binaire B-C, des céramiques, de rapport  $(B/C)_{at}$  compris entre 1,78 et 3,81, ont été élaborées par CVD en faisant principalement varier les proportions des gaz précurseurs ( $BCl_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ). Ainsi, les relations entre la composition, la structure et les conditions d'élaboration des céramiques ont été établies. Quelle que soit la composition de la céramique, le matériau est amorphe. En dépit d'un rapport  $(B/C)_{at}$  inférieur à celui du composé défini  $B_4C$  et pour lequel le diagramme de phase prévoit la présence de graphite, aucune trace de carbone libre n'a été détectée, en particulier par microspectroscopie Raman (technique très sensible à cette espèce). L'excès de carbone est donc inclus dans une phase amorphe homogène de carbure de bore  $a-B_xC$ . Les seules entités structurées existantes au sein de la phase amorphe sont quelques motifs « quasi-icosaédriques » très distordus et probablement incomplets. Des caractérisations plus fines (RMN<sup>11</sup>B-MAS, XANES) ont permis d'identifier les principaux environnements atomiques : des sites hexacoordonnés  $\underline{B}B_{6-x}C_x$  et  $\underline{C}B_{6-x}C_x$ , arrangements atomiques voisins de ceux qui constituent les icosaèdres  $B_{11}C$  de  $B_4C$ , et qui sont reliés à des sites tricoordonnés du bore  $\underline{B}C_3$  (inexistants dans  $B_4C$ ) et tétracoordonnés du carbone  $\underline{C}B_4$ . La proportion entre les sites intra (i.e. hexacoordonnés) et inter (tricoordonnés)-icosaédriques dépend de la composition : plus le dépôt est riche en carbone, plus ces derniers sont nombreux. La description de la structure des céramiques B-C, déduites des analyses de l'ordre local, a été confirmée par simulation par dynamique moléculaire ab initio.

La structure du même matériau traité thermiquement à 1300 °C pendant deux heures sous atmosphère neutre a été déterminée. Les céramiques sont alors constituées de deux

phases : une phase carbure de bore cristallisée de type  $B_4C$  rhomboédrique dont l'ordre à grande distance n'est pas encore parfaitement établi, et une phase de carbone libre très désordonnée dont l'organisation est proche de celle d'un carbone vitreux. Les environnements  $\underline{BC}_3$  ont disparu au profit des environnements  $\underline{BC}_2$  appartenant aux chaînes linéaires  $CBC$  qui relient les icosaèdres entre eux ; tandis que les environnements hexacoordonnés  $\underline{BB}_{6-x}C_x$  se sont réorganisés pour former des icosaèdres réguliers  $B_{11}C$ . Les environnements  $\underline{CB}_4$  sont toujours présents mais ils sont désormais localisés aux extrémités des chaînes linéaires  $CBC$ .

Les mesures d'allongement en fonction de la température et du temps révèlent que le comportement thermomécanique est directement influencé par les différentes étapes de la réorganisation structurale. La première étape commence dès  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Elle consiste en une réorganisation structurale de la phase  $a-B_xC$ , qui demeure amorphe, mais inclut alors des environnements  $\underline{BB}_{6-x}C_x$  plus réguliers (qui préfigurent les icosaèdres  $B_{11}C$ ), et donc plus propices à la cristallisation ultérieure de  $B_4C$ . Cette étape s'accompagne d'une densification du matériau résultant d'une redistribution des sites intra- et inter-icosaédriques, et entraîne une rigidification de la céramique. La deuxième étape est la ségrégation d'une partie du carbone de la phase amorphe pour former du carbone libre  $C_{sp^2}$ , la phase  $a-B_xC$  demeurant amorphe. Cette étape peut débuter dès  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  sur des temps long (à partir de 800 minutes de traitement thermique), mais elle intervient plus rapidement à partir de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . La formation de carbone libre (transformation de  $C_{sp^3}$  en  $C_{sp^2}$ ) induit une dilatation du matériau et une réduction très nette de ses propriétés élastiques. La dernière étape est la cristallisation de  $a-B_xC$  en  $B_4C$ , qui intervient à des températures supérieures à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Les températures seuils de ces étapes dépendent de la composition et de la température d'élaboration des dépôts. En effet, plus le matériau est riche en carbone, plus l'évolution structurale (notamment l'apparition de carbone libre) intervient à basse température. Augmenter la température d'élaboration de  $900$  à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a par ailleurs tendance à stabiliser la structure de  $a-B_xC$ , la céramique se réorganisant alors à plus haute température. Par ailleurs, la cinétique d'évolution des phases est rapide (de quelques secondes à quelques minutes) et la structure des matériaux semble figée (au moins pour des durées inférieures à une heure) dans un état intermédiaire qui dépend de la température. Dans le cas où une contrainte uniaxiale est appliquée au matériau, à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , le fluage compense le phénomène de contraction qui résulte de la densification. A plus haute température (dès  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ), la dilatation de la céramique due à l'apparition de  $C_{\text{libre}}$  contribue à une forte déformation en fluage primaire. De manière générale, appliquer une contrainte élevée sur les matériaux n'engendre pas de différences concernant l'état final de la

céramique, qui est similaire à celui obtenu sans contrainte, et cela quelle que soit la température de traitement thermique. A  $T \geq 1300$  °C, le matériau est entièrement cristallisé, mais sa microstructure (i.e. l'agencement des différentes phases) peut malgré tout évoluer. En particulier pour les matériaux riches en carbone, une densification attribuable à l'élimination des porosités intergranulaires induites lors de la ségrégation du  $C_{\text{libre}}$  est observée.

La même méthodologie a été appliquée à l'étude des céramiques Si-B-C. Les caractéristiques structurales communes entre les deux systèmes et les conclusions sur le système binaire B-C ont aidé à comprendre le comportement des matériaux Si-B-C. Diverses conditions d'élaboration ont conduit à des dépôts de compositions variées, en particulier concernant la teneur en silicium (comprise entre 7 à 42 %<sub>at</sub>). La structure des céramiques Si-B-C est relativement proche de celle des céramiques B-C, puisqu'elle est constituée d'une phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  similaire à celle des matériaux B-C, et qu'elle ne contient pas de carbone libre (contrairement à ce que prévoit le diagramme d'équilibre ternaire). La seule différence réside dans la présence de clusters, voire de nanocristallites de SiC-3C dont la taille augmente avec le taux de silicium. Les environnements atomiques observés sont donc  $\underline{\text{SiC}}_4$  et  $\underline{\text{CSi}}_4$  dans SiC-3C, les environnements hexacoordonnés  $\underline{\text{BB}}_{6-x}\text{C}_x$ ,  $\underline{\text{CB}}_{6-x}\text{C}_x$  et tricoordonnés  $\underline{\text{BC}}_3$  ainsi que les sites  $\underline{\text{CB}}_4$  de la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  et enfin les sites mixtes  $\underline{\text{CB}}_{4-x}\text{Si}_x$  à l'interface entre les deux phases. La proportion d'environnements  $\underline{\text{BC}}_3$  par rapport aux  $\underline{\text{BB}}_{6-x}\text{C}_x$  augmente avec le taux de silicium. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité d'interfaces entre les cristallites de SiC et la phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  où sont majoritairement localisés les environnements  $\underline{\text{BC}}_3$  et  $\underline{\text{CB}}_4$  et par le fait que le volume de taille amorphe diminuant entre les cristallites de SiC. Elle n'est alors plus de taille suffisante pour permettre la formation des icosaèdres. Par ailleurs, cet enrichissement en environnements  $\underline{\text{BC}}_3$  conduit à une phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  plus riche en carbone.

La structure du matériau après traitement thermique à 1300 °C dépend de la composition du dépôt. Plus le dépôt est riche en silicium, moins l'évolution structurale du carbure de bore est aboutie. En effet, contrairement aux matériaux B-C,  $\text{B}_4\text{C}$  n'est pas toujours observé dans les matériaux étudiés après traitement thermique. De plus, l'environnement  $\underline{\text{BC}}_3$  est toujours présent à 1300 °C, même si sa proportion diminue avec la température. Il semblerait donc que les liaisons chimiques à l'interface entre les deux carbures stabilisent la phase  $a\text{-B}_x\text{C}$ . A plusieurs titres (taille des grains de SiC,  $C_{\text{libre}}$  et continuum

chimique), la structure du matériau brut et traité rappelle celles des fibres de SiC de première et seconde génération.

On observe deux phénomènes simultanés lors de la réorganisation structurale des céramiques Si-B-C : d'une part le réarrangement de la phase a-B<sub>x</sub>C qui est identique à celui qui est observé dans les matériaux B-C et se décompose en trois étapes (décrites précédemment), et d'autre part l'augmentation continue de la taille des cristallites de SiC. La présence de SiC ne semble pas modifier l'étape de densification du matériau à 1000 °C, qui est dans ce cas également attribuable à la réorganisation de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C et qui conduit à une rigidification de la céramique. Le carbone libre se forme par la suite par ségrégation du carbone de la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C, cette étape se produisant à une température seuil qui augmente avec le taux de silicium. Enfin, la phase amorphe a-B<sub>x</sub>C cristallise en B<sub>4</sub>C. L'augmentation du taux de silicium tend à stabiliser la structure amorphe de la céramique en décalant la cristallisation de B<sub>4</sub>C vers les hautes températures. Cet effet peut être la conséquence du nombre et de la taille élevée des cristallites de SiC, qui limitent l'espace alloué à la phase a-B<sub>x</sub>C pour se réorganiser.

Du point de vue des mesures d'allongement et des essais de fluage, les phénomènes observés sont assez similaires à ceux se déroulant dans les céramiques B-C. A 1000 °C, la contrainte s'oppose à la contraction qui résulte de la densification, alors qu'à  $T \geq 1100$  °C, la formation de carbone libre accentue la déformation en fluage primaire. Les essais de dilatation montrent que la présence de SiC augmente la plage de température dans laquelle se produit la densification (+ 50 °C vers les hautes températures par rapport aux matériaux B-C (les compositions de la phase a-B<sub>x</sub>C étant proches)). Une fois entièrement cristallisées, les céramiques Si-B-C sont stables. Grâce à la présence de SiC, elles semblent moins sensibles à la densification à haute température que les céramiques B-C.

Ces travaux ont été réalisés pour répondre aux nombreuses questions restées en suspens après la thèse de Berjonneau sur l'élaboration et la caractérisation de céramiques (Si)-B-C. La structure des matériaux, soit brut d'élaboration, soit traités thermiquement, ainsi que les différentes étapes de l'évolution structurale sont désormais bien identifiées. Ce travail pourrait être complété par une étude cinétique plus rigoureuse de la réorganisation structurale, réalisée par exemple par calorimétrie (DSC). Par ailleurs, la première étape de la réorganisation structurale se déroulant vers 1000 °C, qui correspond à la formation d'une phase amorphe a-B<sub>x</sub>C mieux organisée, mériterait d'être étudiée plus en détails, par exemple

par des analyses de diffusion des neutrons avec éventuellement traitement thermique in situ. Ces résultats pourraient également être confrontés à des simulations par dynamique moléculaire ab initio, en réalisant des traitements thermiques virtuels. Cette méthode permettrait également de mieux identifier les environnements présents aux interfaces SiC/a-B<sub>x</sub>C dans les matériaux bruts Si-B-C. L'étude de traitement thermique qui a été réalisée soit sous vide soit sous atmosphère neutre, pourrait être effectuée sous pression partielle d'oxygène contrôlée afin de déterminer l'influence de ce facteur sur la réorganisation structurale et ainsi de se rapprocher des conditions d'utilisation des CMC.



# *Références bibliographiques*



[AHN 2005] H.S. Ahn, P.D. Cuong, K.H. Shin, K.S. Lee. Tribological behavior of sputtered boron carbide coatings and the influence of processing gas. *Wear*, 259(7-12), 807-813 (2005)

[APPERLEY 1991] D.C. Apperley, R.K. Harris, G.L. Marsall, D.P. Thompson. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Silicon Carbide Polytypes. *Journal of American Ceramic Society*, 74 [4], p 777-782 (1991)

[BAO 2011] R. Bao, D.B. Chrisey. Short range order structure of amorphous B<sub>4</sub>C boron carbide thin films. *Journal of Materials Science*, vol 46, p 3952-3959 (2011)

[BARNES 2003] A.C. Barnes, H.E. Fischer, P.S. Salmon. La structure des systèmes désordonnés et sa mesure par diffraction. *J. PHYS.IV France*, 111, 59-96. (2003).

[BENOIT 2003] Benoit. Spectroscopie d'électrons - XPS . *Vide N°308 Volume 2/2* (2003)

[BERJONNEAU 2006] J. Berjonneau. Mécanismes de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C. *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I*, n° 3146 (2006)

[BERJONNEAU 2007] J. Berjonneau, F. Langlais, G. Chollon. Understanding the CVD process of (Si)-B-C ceramics through FTIR spectroscopy gas phase analysis. *Surface and Coatings Technology* 201, p 7273-7285 (2007)

[BERGER 2005] F. Berger, A. Müller, F. Aldinger, K. Müller. Solid-state NMR Investigations on Si\_B\_C\_N Ceramics derived from Boron-Modified Poly(allylmethylsilazane). *Z. Anorg. Allg. Chem*, vol 631, p 355-363 (2005)

[BERTRAND 1998] S. Bertrand. Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC : interphases nanoséquencées (PyC/SiC)<sub>n</sub> et (BN/SiC)<sub>n</sub>. *Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I*, n° (1998)

[BUCHANAN 1993] F.J. Buchanan, J.A. Little. Glass sealants for carbon-carbon composites. *Journal of material Science*, vol 28, p 2324-2330 (1993)

[CARETTI 2008] I. Caretti, R. Gago, J. M. Albella, I. Jiménez. Boron carbides formed by coevaporation of B and C atoms: Vapor reactivity, B<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> composition, and bonding structure. *Physical Review B*, vol 77, 174109 (2008)

[CARRERE 1996] P. Carrere. Comportement thermomécanique d'un composite de type SiC/SiC. *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 1592 (1996)*

[CERMIGNANI 1995]. W. Cermignani, T.E. Paulson, C. Onneby. Synthesis and characterization of boron doped carbons. *Carbon*, 33(4), 367-374.

[CHEN 2009] H.M. Chen, H.Y. Qi, F. Zheng, L.B. Liu, Z.P. Jin. Thermodynamic assessment of the B-C-Si system. *J. Alloys and Compounds*, vol 481, p 182-189 (2009)

[CHENG 1979] M.C. Cheng. Vaporization of silica in steam atmosphere. *Journal of American Ceramic Society*, vol 62[11-12], p 593-596 (1979)

[CHENG 2001] L. Cheng, Y. Xu, L. Zhang, X. Yin. Effect of carbon interlayer on oxidation behavior of C/SiC composites with a coating from room temperature to 1500°C. *Materials Science and Engineering*, vol A300, p 219-225 (2001)

[CHOLLON 1997] G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, F. Laanani, M. Monthieux, P. Olry. Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon). *Journal of materials science*, vol 32, p 327-347 (1997)

[CHOLLON 2001] G. Chollon, S. Le Gallet, P. Forio, A. Guette, R. Naslain, J.L. Bruneel, M. Couzi. Microstructural investigations of ceramix matrix composites by Raman Microspectroscopy. *HTMC Proceedings*, p 504-509 (2001)

[CHRISTIN 1979] F.Christin. Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à hautes températures. *Thèse de doctorat d'état es Sciences de l'Université de Bordeaux I, n°641 (1979)*

[CONARD 1986] J. Conard, M. Bouchacourt, F. Thevenot, G. Hermann.  $^{13}\text{C}$  and  $^{11}\text{B}$  nuclear magnetic resonance investigations in the boron carbide phase homogeneity range : a model of solid solution. *Journal of the Less-Common Metals*, 117, 51-60 (1986).

[DANDO 1990] N.R. Dando, M.A. Tadayyoni. Characterization of polyphasic silicon carbide using surface-enhanced Raman and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of American ceramic Society*, 73 [8], p 2242-2246 (1990)

[DEAL 1965] B.E. Deal, A.S. Groove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *J. Applied Physics*, vol 36, n° 12, p 3770-3778 (1965)

[DOMNICH 2011] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla. Boron Carbide : Structure, Properties, and Stability under Stress. *J. American Ceramic Society*, vol 94 [11], p 3605-3628 (2011)

[DUCARROIR 1976] M. Ducarroir, C. Bernard. Thermodynamic domains of the various Solid Deposits in the B-C-H-Cl vapor system. *Journal of electrochem society*, 123(1), 136-140. (1976).

[DUNCAN 1984] T.M. Duncan. The Distribution of Carbon in Boron Carbide : A <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Study. *Journal of American Chemical Society*, 106(8), 2270-2275. (1984).

[EBER 1998] M. Eber, D. Bray, L.L. Jones. Si-C-B based preceramic polymer system: the influence of boron on microstructural evolution. *22<sup>nd</sup> annual conference on Composites, Advanced Materials and Structure; Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol 19[13] (1998)

[FAVIA 1996] P. Favia, T. Stoto, L. Zuppiroli, M. Carrard, P-A. Stadelmann. Order and Disorder in Boron Phases. *Microscopy Microanalysis Microstructure*, vol 7 (4), p 225-234 (1996)

[FARIZY 2002] G. Farizy. Mécanisme de fluage sous air de composites SiCf-SiBC, à matrice auto-cicatrisante. *Thèse de doctorat de l'Université de Caen* (2002)

[FELDMAN 1968] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke . Phonon dispersion curves by Raman Scattering in SiC : polytypes 3C, 4H, 6H, 15R and 21R. *Physical Review* 173, 3, (1968)

[FILIK 2003] J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce, R.K. Wild, K.R. Hallam. XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films. *World*, 12, 974-978. (2003)

[FILIPUZZI 1991] L. Filipuzzi. Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale modélisation et influence sur le comportement mécanique. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux*, n° 1948 (1991)

[FISCHER 2002] H.E. Fischer, G.J. Cuello, P. Palleau, D. Feltin, A.C. Barnes, Y.S. Badyal, J.M. Simonson, J. M. D4c : A very high precision diffractometer for disordered materials. *Applied Physics A*, 162, 160-162. (2002).

[FONTAINE 1989] A. Fontaine. Spectroscopie d'absorption X (EXAFS et XANES)- Application du rayonnement synchrotron. *Technique de l'ingénieur* P2698 (1989)

[GERVAIS 2003] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, R. Riedel. Solid-state NMR investigations of the polymer route to SiBCN ceramics. *Can.J. Chem* 81. 1359-1369 (2003)

[GIESKE 1991] H. Gieske, T.L.Alesage, D. Emin. Elastic properties of boron carbides. *AIP Conference Proceeding*, vol 231, p 376-379 (1991)

[GOSSET 2001] D. Gosset, B. Provot. Boron carbide as a potential inert matrix : an evaluation. *Progress in Nuclear Energy*, vol 38, n° 3-4, p 263-266 (2001)

[GOUJARD 1990] S. Goujard. Protection contre l'oxydation de matériaux composites C/C et C/SiC par des revêtements réalisés par CVD à base des éléments silicium, bore et carbone. *Thèse de doctorat de l'université d'Orléans* (1990)

[GOUJARD 1994 a] S. Goujard, L. Vandenbulcke, H. Tawil. The oxidation behavior of two and three dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical vapor deposition polylayers coatings. *Journal of Material Science*, vol 29, p 6212-6220 (1994)

[GOUJARD 1994 b] S. Goujard, L. Vandenbulcke, H. Tawil. Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by Si-B-C CVD coatings. *Thin Solid Films*, n° 245, p 86-97 (1994)

[GOUJARD 1994 c] S. Goujard, L. Vandenbulcke. Deposition of Si-B-C materials from the vapor phase for applications in ceramic matrix composites. *Advances in ceramic matrix composites II, Ceramic Transactions*, vol 46, p 925-935 (1994)

[GOUJARD 1995] S. Goujard, L. Vandenbulcke, C. Bernard. On the chemical vapour deposition of Si-B-C based coatings in various conditions of supersaturation. *J. European Ceramic Society*, vol 15, p 551-561 (1995)

- [GUIBAN 1993] M.A. Guiban, R. Berjoan, G. Male. Etude du système Si-B-C par L.P.C.V.D. *Composés solides minéraux*, p 159-175 (1993)
- [HANNACHE 1984] H. Hannache. CVD du nitrure et carbure de bore – Application aux matériaux composites céramique. *Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences de l'Université Bordeaux I*, n° 813 (1984)
- [HARAZONO 1996] T. Harazono, Y. Hiroyama, T. Watanabe. Solid State NMR of  $^{11}\text{B}$  and  $^{13}\text{C}$  in Boron Carbide,  $\text{B}_{12}\text{C}_3$  and  $^{11}\text{B}$  Enriched  $\text{B}_{12}\text{C}_3$ . *Bull. Chemical Society of Japan*, vol 69, p 2419-2423 (1996)
- [HATFIELD 1989] G. Hatfield, K. Carduner. Review Solid state NMR: Applications in high performance ceramics. *Journal of Materials Science*, 24, 4209-4219, (1989)
- [HARTMAN 1987] J. S. Hartman, M.F. Richardson, B.L. Sherriff, B.G. Winsborrow. Magic Angle Spinning NMR Studies of Silicon Carbide: Polytypes, Impurities, and Highly Inefficient Spin-Lattice Relaxation. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 109, No. 20, p 6059-6067 (1987)
- [HIRAI 1988] T. Hirai, M. Sasaki. Silicon carbide prepared by chemical vapor deposition . *Silicon Carbide Ceramics – 1 : Fundamental and Solid Reaction*, edited by S. Somiya, Y. Inomata (Elsevier Applied Science), p 77-98 (1988)
- [HITCHCOCK 1997] A.P. Hitchcock, S.G. Urquhart, A.T. Wen, A.L.D. Kilcoyne, T. Tyliczszak, E. Ruhl, N. Kosugi, J.D. Bozek, J.T. Spencer, D.N. McIlroy, P.A. Dowben. Inner-Shell Excitation Spectroscopy of closo-Carboranes. *J. Phys. Chem B* 101, 3498-3493 (1997)
- [HOUSKA 2005] J. Houska, M.M.M. Bilek, O. Warschkow, D.R.McKenzie, J. Vlcek. *Ab initio* simulations of nitrogen evolution in quenched  $\text{CN}_x$  and SiBCN amorphous materials. *Phys rev B*, vol 72, issue 5 (2005)
- [HU 1998] T. Hu, L. Steihl, W. Rafaniello, T. Fawcett, D.D. Hawn., J.G. Mashall, S.J. Rozeveld et al. Structures and properties of disordered boron carbide coatings generated by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 332(1-2), 80-86. (1998)

[HWANG 2008] G.C. Hwang, J. Matsushita. Fabrication and properties of SiB<sub>6</sub>-B<sub>4</sub>C with phenolic resin as a carbon source. *J. Material Science Technology*, vol 24, n°1, p 102-104 (2008)

[IVASHCHENKO 2009] V. I. Ivashchenko, V. I. Shevchenko, P. E. A. Turchi. First-principles study of the atomic and electronic structures of crystalline and amorphous B<sub>4</sub>C. *Phys.Rev B*, vol 80 (2009)

[JACQUES 1995] S. Jacques. Elaboration et caractérisation de matériaux C(B) – Application en tant qu'interphases dans les composites SiC/SiC. *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I*, n° 1398 (1995)

[JIMENEZ 1998] I. Jimenez ,D. G. J. Sutherland, T. van Buuren, J. A. Carlisle, L. J. Terminello. Photoemission and X-ray absorption study of boron carbide and its surface thermal stability. *Physical Review B*, vol 57, n° 20 (1998)

[KANEHASHI 2002] K. Kanehashi, K. Saito. Structural analysis of boron compounds using <sup>11</sup>B-QMAS solid state NMR. *Journal of molecular Structure*, 602-603, p 105-113 (2002)

[KARAMAN 2009] M. Karaman. Mechanism Studies on CVD of Boron Carbide from a Gas Mixture of BCl<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub> in a Dual Impinging-jet Reactor. *AIChE Journal*, 55(3), (2009).

[KERN 1968] E.L. Kern, D.W. Hamill, K.A. Jacobson. Fabricating SiC parts by chemical vapor deposition. *Advanced Techniques for Materials Investigation and Fabrication*, vol 14, II-2B-3 (1968)

[KEVILL 1986] D.N. Kevill, T.J. Rissman, D. Brewster, C.Wood. Growth of crystal of several boron-carbon compositions by chemical vapor deposition. *J. Crystal Growth*, 74, p 210-216 (1986)

[KIERFEL 1979] A.Kierfel, A. Gupta, G. Will. The nature of the chemical bonding in boron carbide B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>. I. Structure Refinement. *Acta Crystallogr, Sec B : Struct Crystallograph Chem* 35, 1052 (1979)

[KOKAI 2001] F. Kokai, M. Taniwaki, K. Takahashi, A. Goto, M. Ishihara, Y. Koga. Laser ablation of boron carbide : thin-film deposition and plume analysis . *Diamond and Related Materials*, 10, 1412-1416.

[KRISHNAN 1991] K.M. Krishnan. Structure of newly synthesized BC<sub>3</sub> films. *Applied Physic Letters*, 58,1857 (1991)

[LAMOUROUX 1992] F. Lamouroux. Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC. *Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I*, n° 860 (1992)

[LAMOUROUX 1999] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi. Oxidation-resistant carbon-fiber reinforced ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology*, n°59, p 1073- 1085 (1999)

[LAZZARI 1999] R. Lazzari, N. Vast, J.M. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso. Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B<sub>4</sub>C boron carbide. *Physical Review Letters*, vol 89, n°16, 3230-3233 (1999)

[LEE 1999] D. Lee, P.J. Bray, T.L. Aselage. The NQR and NMR studies of icosahedral borides. *J. Phys.: Condens. Matter*, vol 11, 4435-4450 (1999)

[LEPOCHE 2003] H. Lepoche. Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane: cinétique, texture et composition gazeuse. *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, n° 2657 (2003)

[LEWINSOHN 1999] C. A. Lewinsohn, L. A. Giannuzzi, C.E. Bakis, R.E. Tressler. High-temperature creep and microstructural evolution of chemically vapor-deposited silicon carbide fibers. *Journal of American Ceramics Society*, 82, - 407-413 (1999)

[LI 1986] Z. Li, R.C. Bradt. Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC. *J. Material Science*, vol 21, p 4366-4368 (1986)

[LI 2010] S. Li, B. Zeng, Z. Feng, Y. Liu, W. Yang, I. Cheng, L. Zhang. Effects of heat treatment on the microstructure of amorphous boron carbide coating deposited on graphite substrats by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, vol 519, p 251-258 (2010)

[LIU 2009] Y. Liu.,L. Zhang.,L. Cheng.,W. Yang, Y. Xu. Effect of deposition temperature on boron-doped carbon coatings deposited from a  $\text{BCl}_3\text{-C}_3\text{H}_6\text{-H}_2$  mixture using low pressure chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 255(21), 8761-8768. (2009)

[LOPEZ 1991] C. Lopez. Elaboration et caractérisation de composites a matrice SiC assouplie par séquençage. *Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I*, n° (1991)

[LOUMAGNE 1993] F. Loumagne. CVD du carbure de silicium à partir de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  : processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale. *Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I*, n° 1044 (1993)

[MARKS 1996] N. A. Marks, D. R. McKenzie, B. A. Pailthorpe, M. Bernasconi, M. Parrinello. Ab initio simulations of tetrahedral amorphous carbon. *Physical Review B*, vol 54, number 14 (1996)

[MARTIN 2003] X. Martin. Oxydation/Corrosion de matériaux composites (SiCf/SiBCm) à matrice autocicatrisante. *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I*, n° 2749 (2003)

[MAURI 1999] F. Mauri, N. Vast, C.J. Pickard. Atomic Structure of Icosahedral  $\text{B}_4\text{C}$  Boron Carbide from a First Principles Analysis of NMR Spectra. *Physical Review Letters*, vol 87, n°8 (2001)

[MCIC 1979] Metals and Ceramics Information Center (MCIC) Report/ August 1979. *In Engineering Property Data on Selected Ceramics, vol 2 – Carbides (Edited by J.F. Lynch, Reprinted in 1978)*

[MICHAUX 2003] A. Michaux. Amélioration de la durée de vie de composites à matrice céramique à renfort carbone. *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I*, n° 2672 (2003)

[MOCAER 1993] D. Mocaer, R. Paillet, R. Naslain, C. Richard, J.P. Pillot, J. Dunogues, O. Delverdier, M. Monthieux. Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors. *Journal of materials science*, vol 28, p 2639-2653 (1993)

[MOROSIN 1990] B. Morosin, T. L. Aselage, D. Emin. On the crystal structure of boron carbides. *AIP Conference Proceedings*, vol 231, 193-196 (1990)

[NASLAIN 1993] R. Naslain. Fibers matrix interphases and interfaces in ceramic matrix composites processed by CVI. *Composite Interfaces*, vol 1, p 253-286 (1993)

[NÖTH 1974] H. Nöth, B. Wrackmeyer. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, VIII. Vergleichende Betrachtungen von  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzdaten dreifach Koordinierte Bor-Verbindungen mit  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzdaten von Carbonsäure-derivaten und Carbonium-Ionen. *Chemische Berichte*, vol 107, Issue 9, p 3089-3103 (1974)

[OGAWA 1988] I. Ogawa, K. Kobayashi, S. Nishikawa. Oxidation resistance of carbon-ceramics composite materials sintered from ground powder mixtures of raw coke and ceramics. *J. Materials Science*, vol 23, p 1363-1367 (1988)

[PANEK 1993] Z. Panék. The synthesis of  $\text{SiC-B}_4\text{C}$  ceramics by combustion during hot-pressing. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol11[3], p 231–236 (1993)

[PAPAKONSTANTINOOU 2001] C.G. Papakonstantinou, P. Balaguru, R.E. Lyon. Comparative study of high temperature composites. *Composites : Part B*, vol 32, p 637-649 (2001)

[PAQUETON 2006] H. Paqueton, J. Ruste. Microscopie électronique à balayage –Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur* P865 (2006)

[PEDIO 2003] M. Pedio, A. Giglia, N. Mahne, S. Nannarone. C K-edge NEXAFS of  $6\text{H-SiC}$  and  $3\text{C-SiC}$  systems. *Physical Scripta*, vol T115, p 305-311 (2005)

[PIQUERO 1995 1] T. Piquero, H. Vincent, C. Vincent, J. Bouix. Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers. *Carbon*, vol 33, n° 4, p 455-467 (1995)

[PIQUERO 1995 2] T. Piquero, C. Vincent, H. Vincent, J. Bouix.  $\text{B}_4\text{C} + \text{SiC}$  codeposition by RCVD on a graphite substrate. *J. Materials Synthesis and Processing*, vol3, n°4 (1995)

[PLAISANTIN 1999] H. Plaisantin. Etude de la carbonisation de fibres cellulosiques. *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I* (1999)

[PLOOG 1974] K. Ploog. Composition and structure of boron carbides prepared by CVD. *J. Crystal Growth*, vol 24-25, p 197-204 (1974)

[PROUHET 1991] S. Prouhet. Cinétique de la CVD du nitrure de bore dans le système  $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$  – Applications aux matériaux composites SiC/SiC à interphase BN. *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I*, n° 662 (1991)

[QUEMARD 2005] L. Quemard. Corrosion à Haute Température et à haute pression de composites thermostrostructuraux à matrice séquencée SiCf/[Si,C,B]<sub>m</sub> et Cf/[Si,C,B]<sub>m</sub> pour applications aéronautiques. *Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I*, n°3019 (2005)

[RAMANA 1985] S. Ramana Murthy. Elastic properties of boron carbide. *J. Material Science Letters*, vol 4, p 603-605 (1985)

[REINISCH 2010] G. Reinisch. Etude théorique et expérimentale du dépôt CVD de carbures. *Thèse de doctorat de l'université Bordeaux I*, n° 4038 (2010)

[RICCIETELLO 1993] S.R. Riccitiello, M.S. Hsu, T.S.Chen. Ceramic Fibers from Si-B-C polymer precursors. *Sampe Q*, p 9-14 (1993)

[RIDGWAY 1934] R.R. Ridgway. Boron carbide. A new crystalline abrasive and wear-resisting product. *Transaction of the Electrochemical Society*, vol 66, p 117-133 (1934)

[ROCKETT 1965] Rockett. Phase relations in the system boron oxide-silica. *Foster Journal of the American Ceramic Society*, vol 48, n°2, p 75-80 (1965)

[RUGG 1999] K. L. Rugg, R. E. Tressler, C.E. Bakis, J. Lamon. Creep of SiC-SiC microcomposites. *Journal of the European Ceramic Society* 19, p 2285-2296 (1999)

[SALIMIJAZI 2005] H.R.Salimijazi, T.W. Coyle, J. Mostaghimi, L. Leblanc. Microstructure of Vacuum Plasma-Sprayed Boron Carbide. *Journal of Thermal Spray Technology*, 14(3), 362-368. (2005)

[SASAKI 1987] Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato, K. Okamura. Raman study of SiC fibres made from polycarbosilane. *Journal of materials science*, vol 22, p 443-448 (1987)

[SAUDER 2001] C. Sauder. Relation microstructure / propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone. *Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux I, n° 2477 (2001)*

[SCHUHMACHER 2001] J. Schuhmacher, F. Berger, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, K. Müller. Solid-state NMR and FT IR studies of the preparation of Si–B–C–N ceramics from - boron-modified polysilazanes. *Applied Organometallic Chemistry, vol 15, issue 10, p 809-819 (2001)*

[SEZER 2001] A.O. Sezer, J.I. Brand. Chemical vapor deposition of boron carbide. *Material Science Engineering, vol B79, p 191-202 (2001)*

[SHIRASAKI 2000] T. Shirasaki, A. Derre, M. Menetrier, A. Tressaud, S. Flandrois . Synthesis and characterization of boron-substituted carbons. *Carbon, 38, 1461-1467 (2000)*

[SIMEONE 2000] D. Simeone, C. Mallet, P. Dubuisson, G. Baldinozzi, C. Gervais, J. Maquet. Study of boron carbide evolution under neutron irradiation by Raman Spectroscopy. *J. Nuclear Materials, vol 277, p 1-10 (2000)*

[TALLANT 1989] D.R. Tallant , T.L. Aselage , A.N. Campbell. Boron carbide structure by Raman spectroscopy. *Physical Review B 40 (8), 1989*

[TALLARIDA 2006] M. Tallarida, D. Schmeisser, F. Zheng, F.J. Himpsel. X-ray absorption and photoemission spectroscopy of 3C- and 4H-SiC. *Surface Science 600, p 3879-3883 (2006)*

[TEIXERA 2002] J. Teixeira. Introduction à la diffusion de neutrons. *Collection SFN, 8, 1-9. (2007).*

[VANDENBULCKE 1981]L. Vandenbulcke, G. Guillard. Composition and structural changes of boron carbide deposited by chemical vapor deposition under various conditions of temperature and sursaturation. *Journal of the less-common metals, 82, 49-56. (1981).*

[VANDENBULCKE 1985]L. Vandenbulcke. Theoretical and experimental studies on the chemical vapor deposition of boron carbide. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, p568-575 (1985)*

[VAST 1998] N. Vast. Propriétés vibrationnelles du bore  $\alpha$  et du carbure de bore. *Thèse de l'université Paris VI (1998)*

[VAST 2009] N. Vast, J. Sjakste, E. Betranhandy. Boron carbides from first principles. *Journal of Physics: Conference Series 176 (2009)*

[VIRICELLE 2001] J.P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Hourlier. Oxidation behaviour of a boron carbide based material in dry and wet oxygen. *J. Thermal Analysis and Calorimetry, vol 63, p 507-515 (2001)*

[ZENG 2001] Y. Zeng, C. Ding, S.W. Lee. Young's modulus and residual stress of plasma-sprayed boron carbide coatings. *Journal of the European Ceramic Society, 21(1), 87-91. (2001)*

[ZENG 2009] B. Zeng, Z. Feng, S. Li, Y. Liu, L. Cheng, L. Zhang. Microstructure and deposition mechanism of CVD amorphous boron carbide coatings deposited on SiC substrates at low temperature. *Ceramics International, 35(5), 1877-1882. (2009).*

[ZHOU 2007] M.J. Zhou, S.F. Wong, C.W. Ong, Q. Li. Microstructure and mechanical properties of B<sub>4</sub>C films deposited by ion beam sputtering. *Thin Solid Films 516, p 336-339 (2007)*

# *Annexes*



## **Annexe 1 : Suivi de l'évolution structurale par DRX in situ en température**

Les résultats obtenus sur les matériaux déposés sur les fils permettent d'obtenir de nombreuses informations sur le comportement en température des céramiques (Si)-B-C. Cependant, le substrat pourrait influencer sur l'évolution structurale des céramiques. De plus, la détermination précise de la cinétique de cristallisation des phases demanderait un trop grand nombre de recuits à température et temps différents et de caractérisation ex-situ. Par conséquent, en complément de l'étude menée au cours du chapitre IV, un suivi de l'évolution structurale in situ par DRX en fonction du temps à une température fixée de 1200 °C (température maximale atteinte par le système) a donc été réalisé sur trois matériaux (Si)-B-C sous forme de poudre.

### **Conditions opératoires**

L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée sur un palier fixé à 1200°C durant 3 heures sous flux d'azote (0,5 l/min). La rampe utilisée pour la montée en température à 1200 °C était de 30 °C/min. Le creuset a été choisi en nitrure de bore (BN) pour éviter autant que possible toute réaction entre le creuset et l'échantillon.

L'acquisition a été réalisée à l'aide d'un détecteur linéaire Vantec, ouvert à 8°. La gamme angulaire étudiée est 32 à 41 ° (2θ). Elle couvre le pic (111) du SiC et les deux pics principaux de B<sub>4</sub>C ((104) et (021)). La fente de divergence est fixée à 0,6° tandis que le pas de déplacement angulaire est de 0,024473°. Dans ces conditions, la durée totale d'acquisition pour un diffractogramme est de 5 minutes.

### **Matériau B<sub>2,20</sub>C**

Parmi les matériaux B-C, seul l'échantillon B<sub>2,23</sub>C a été analysé par DRX en température à 1200 °C. Précédemment, il avait été observé que pour ce matériau, seul le carbone libre apparaît à 1200°C pour une durée de traitement thermique de 60 minutes. Par DRX ex situ, aucune bande caractéristique du carbure de bore n'était alors observée. Lors de la mesure de DRX en température du même matériau sous forme de poudre, la croissance du pic situé à 37,8°, correspondant à la réflexion (021) de B<sub>4</sub>C rhomboédrique apparaît dès le début du palier à 1200 °C (Figure 180). En réalisant la somme des spectres acquis sur une durée de 180 minutes, il est possible d'observer deux pics caractéristiques de B<sub>4</sub>C, à 35° et

37,8°. En revanche, le rapport signal sur bruit est encore trop faible pour permettre d'exploiter quantitativement ces résultats.

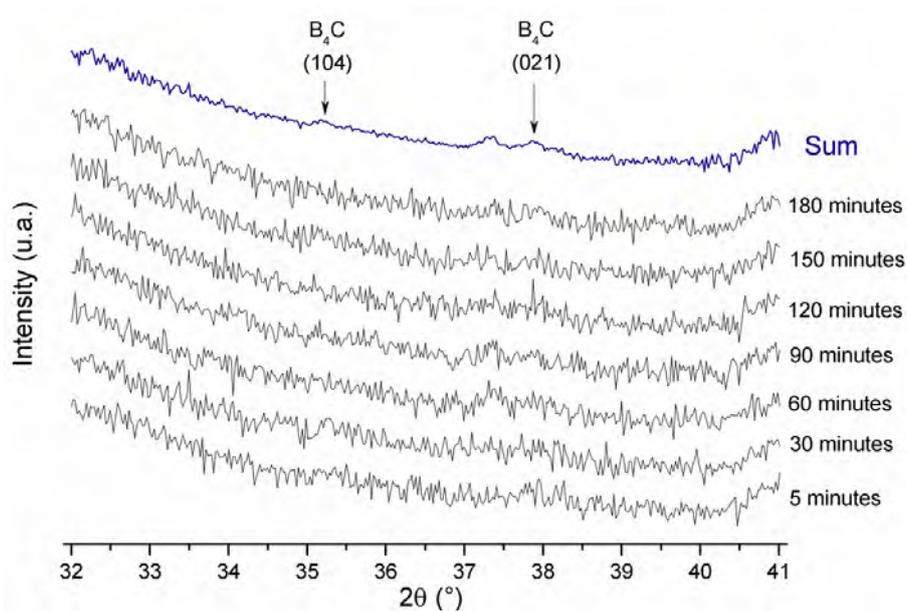


Figure 180 : Evolution de la réflexion (021) de  $B_4C$  (fiche JCPDS 035-0798) de  $B_{2,20}C$  en fonction du temps de palier à 1200°C sous azote. Le diffractogramme somme (en bleu) est obtenu en sommant les 36 diffractogrammes acquis sur palier.

La faible intensité des pics de  $B_4C$  explique que l'on n'ait pu observer ces pics par DRX ex-situ sur les échantillons déposés sur les fils de carbone et traités moins de 60 minutes à 1200 °C.

### Matériau Si-B-C

L'étude par DRX-haute température du matériau  $Si_{0,44}B_{0,92}C$  sous forme de poudre ne révèle qu'un seul pic attribué à SiC (Figure 181). Ce pic apparaît au cours de la montée en température et s'affine au cours du temps de palier, traduisant une augmentation de la taille des cristallites de SiC. Ce phénomène confirme celui observé sur les matériaux déposés sur fil pour lesquels seul SiC était visible par DRX.

Compte tenu de la grande largeur du pic, la taille apparente des cristallites de SiC est nanométrique (mesurée par la méthode de Scherrer à partir de la réflexion (111)). De plus, cette taille augmente très peu en fonction du temps (Figure 182). Dès le début du palier, la taille des cristallites croît rapidement (elle était de 1-2 nm pour le matériau brut) puis la vitesse de croissance diminue et la taille des cristallites semble se stabiliser autour d'une

valeur de 5,5-6 nanomètres au bout de deux heures de traitement thermique. Ceci confirme les résultats obtenus après traitement thermique à 1300 °C qui avaient montré que la taille des cristallites de SiC augmente rapidement, pendant environ 10 minutes, pour ensuite se stabiliser.

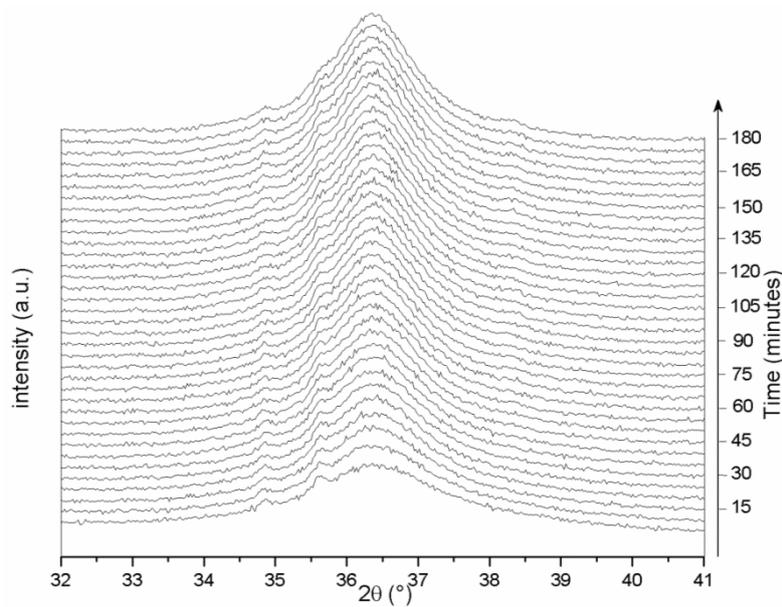


Figure 181 : Evolution de la réflexion (111) du SiC (fiche JCPDS 029-1129) de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  en fonction du temps de palier à 1200°C sous azote

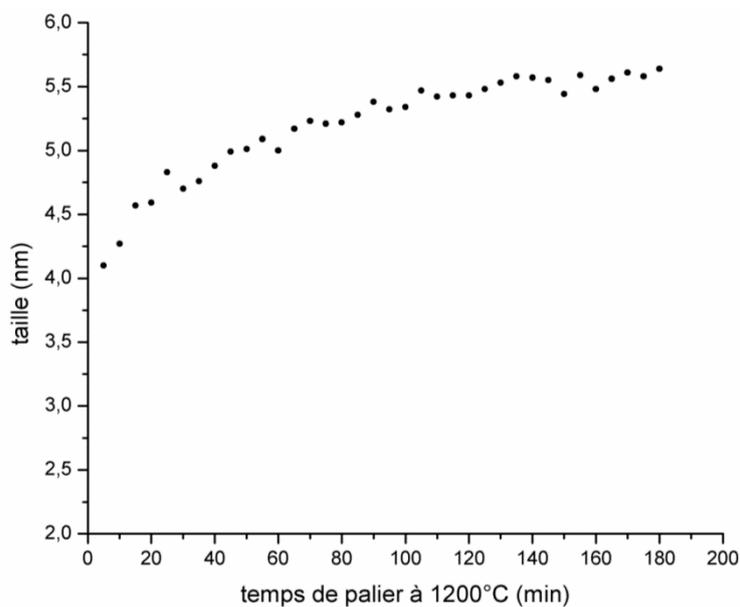


Figure 182 : Evolution de la taille des cristallites de SiC de  $\text{Si}_{0,44}\text{B}_{0,92}\text{C}$  en fonction du temps de palier à 1200°C sous azote

Un deuxième matériau Si-B-C a été analysé :  $\text{Si}_{0,17}\text{B}_{2,6}\text{C}$ , de composition atomique 69%<sub>at</sub> B + 4,5 %<sub>at</sub> Si + 26,5 %<sub>at</sub> C. Une évolution structurale similaire à celle de  $\text{Si}_{0,07}\text{BC}$  est

attendue pour ce matériau, car leurs compositions sont voisines. Dès 5 minutes de traitement thermique, le pic du SiC (111) est observé, mais il est de très faible intensité. Après 30 minutes de traitement thermique à 1200°C, la cristallisation de B<sub>4</sub>C est observée grâce à la croissance du pic situé à 37,8°. Ce pic est cependant de faible intensité et le rapport signal sur bruit relativement faible (probablement dû à la faible quantité d'échantillon) ne nous permet pas de caractériser davantage cette phase.

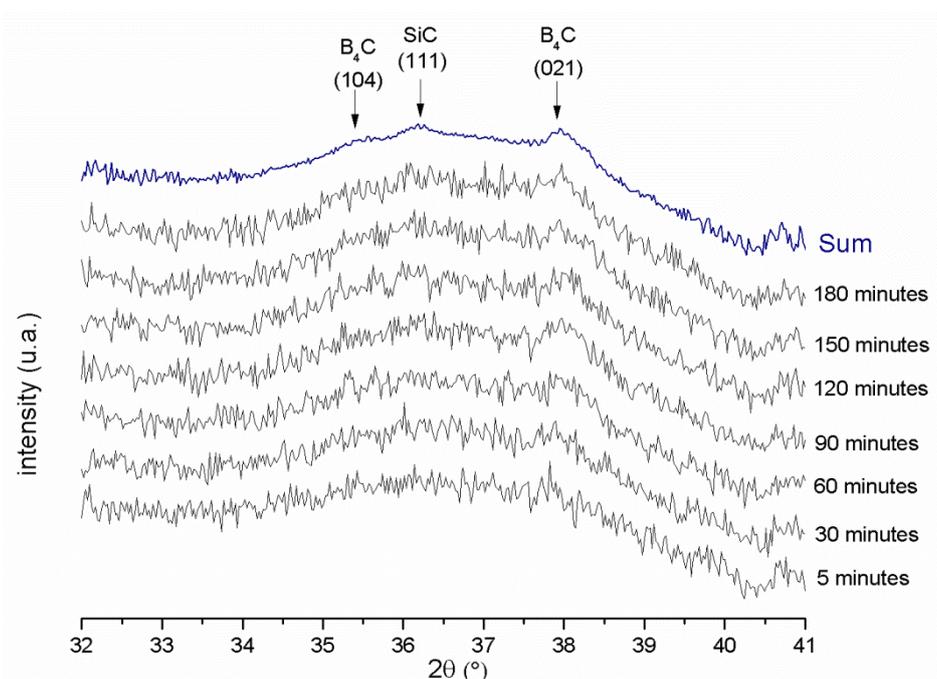


Figure 183 : Evolution de la réflexion (021) du B<sub>4</sub>C (fiche JCPDS 035-0798) et de la réflexion (111) du SiC (fiche JCPDS 029-1129) de Si<sub>0,17</sub>B<sub>2,6</sub>C en fonction du temps de palier à 1200°C sous azote. Le diffractogramme somme (en bleu) est obtenu en sommant les 36 diffractogrammes acquis sur palier

## Conclusion

Peu d'informations concernant l'évolution structurale des matériaux (Si)-B-C en fonction du temps à 1200 °C sont obtenues car les phases SiC et B<sub>4</sub>C se forment en très faible quantité à cette température. L'influence du temps à 1200 °C sur la taille des cristallites de SiC au sein de Si<sub>0,44</sub>B<sub>0,92</sub>C confirme les résultats obtenus sur fils revêtus à 1300 °C. Des mesures à plus haute température permettraient de suivre plus aisément la cinétique d'apparition de B<sub>4</sub>C et de croissance de SiC, mais l'incompatibilité des matériaux (Si)-B-C avec le platine (matériau de la résistance chauffante) rend toute mesure à des températures supérieures à 1200°C très délicate.