



# THÈSE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Julien CABRERO**  
Ingénieur ENSIL

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

## AMELIORATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE POUR LES REACTEURS DE 4<sup>ème</sup> GENERATION

---

Thèse dirigée par Mlle Audubert Fabienne et Mr Pailler René

Thèse Soutenue le 20 Novembre 2009

Devant la commission d'examen formée de :

<b>MM</b>	F. BERNARD L. THOME	Professeur à l'Université de Bourgogne Directeur de recherche au CNRS	<b>Rapporteurs</b>
	J.M. HEINTZ F. TEYSSANDIER	Professeur à l'Université de Bordeaux 1 Directeur de recherche au CNRS	<b>Examineurs</b>
<b>Mme</b>	S. GOMES	Chargée de recherche au CNRS	
<b>Mlme</b>	G. CARLOT	Ingénieur CEA	
<b>Mlle</b>	F. AUDUBERT	Ingénieur CEA	
<b>MM</b>	R. PAILLER A. KUSIAK	Ingénieur de recherche HC CNRS Maitre de conférence à l'Université de Bordeaux 1	



# Remerciements

Ce travail de recherche initié par le Commissariat à l'Énergie Atomique a été effectué au Laboratoire des Composites Thermostructuraux. Je tiens tout d'abord à remercier Alain Guette, Professeur de l'Université de Bordeaux 1, et Francis Teyssandier, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au LCTS.

La thèse a été encadrée par René Pailler, Ingénieur de recherche hors classe, et Fabienne Audubert Ingénieur CEA. Je remercie chaleureusement René Pailler de m'avoir épaulé dans la bonne humeur durant ces trois années. Sa créativité, sa disponibilité et l'autonomie qu'il m'a laissée ont contribué à la réussite de ce projet. Je dois énormément à Fabienne Audubert, pour tout ce qu'elle a pu m'apporter tant sur le plan professionnel que personnel. Je la remercie de m'avoir fait partager ses connaissances et sa passion pour la recherche. Je mesure à présent le chemin accompli, et garde bien en tête ses nombreux enseignements.

Il a été fait appel à différents laboratoires pour mener à bien ce projet de recherche pluridisciplinaire. Je tiens à remercier particulièrement J.L. Battaglia, Professeur de l'Université de Bordeaux I, et Andrzej Kusiak, Maître de Conférence de l'Université de Bordeaux 1, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire TREFLE ainsi que pour leur précieuse aide lors de la caractérisation thermique des échantillons.

Je tiens à remercier Isabelle Monnet Ingénieur CEA au GANIL pour le temps qu'elle m'a consacré lors de l'irradiation des échantillons. Je n'oublie pas non plus Jean Galy, Professeur Émérite, et Claude Estournes, Ingénieur de recherche au CNRS, pour leur aide lors de l'élaboration des échantillons par frittage flash.

J'aimerais également remercier P. Weisbecker, Ingénieur de recherche au LCTS, pour sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté au sujet. Ses qualités de microscopiste ne sont pas étrangères à la bonne réalisation de ce travail.

Ce travail a été jugé par Mr Lionel Thomé, Directeur de Recherche au CSNSM, et Mr Frédéric Bernard, Professeur de L'institut Carnot de Bourgogne. Je les remercie pour cela et pour leur participation au jury de soutenance de thèse. Je remercie à ce même titre Mme Gaëlle Carlot, Ingénieur CEA, Mme Séverine Gomes, Chargée de Recherche CNRS, ainsi que Mr Jean Marc Heintz, Professeur de l'Université de Bordeaux 1.

Je n'oublie pas non plus Robin Duval pour son aide au cours de son stage de fin d'étude.

Et puis bien sur, un grand merci à tous ceux qui m'ont aidé au quotidien, notamment Vincent et Muriel pour leur soutien technique, et à tous ceux qui ont eu l'occasion de passer au laboratoire, stagiaires et autres thésards, sans qui l'ambiance n'aurait probablement pas été la même : Man, le club fanfare, Guigui, Sophie, Alixe, Podo, Poulet...

Pour finir, je remercie ma famille, mes parents et Maude pour leur soutien si important à mes yeux.



*Ce sont rarement les réponses qui apportent la vérité, mais l'enchaînement des questions.*  
*Daniel Pennac*



# Sommaire

<b>Glossaire et nomenclature .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>3</b>
<b>Partie A : Etat de l'art .....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I: Les CMC comme matériaux de gainage du combustible dans les réacteurs du futur.....</b>	<b>7</b>
I-1 LE CONTEXTE .....	7
I-1.1 Les réacteurs du futur .....	7
I-1.2 Les éléments combustibles pour les RNR-G .....	10
I-2 QU'EST CE QU'UN CMC ? .....	11
I-2.1 Renfort fibreux.....	12
I-2.2 Matrice.....	13
I-2.3 Interphase .....	13
I-3 QUEL CMC POUR LES RNR-G ? .....	15
I-3.1 Choix de la matrice .....	15
I-3.2 Choix du renfort fibreux .....	16
I-3.3 Choix des fibres.....	16
I-3.4 Choix de l'interphase .....	17
I-3.5 Procédés d'élaboration .....	18
I-3.6 Conclusion .....	21
I-4 CONDUCTIVITE THERMIQUE EN REACTEUR.....	22
I-4.1 Propriétés thermiques du SiC monolithique sous irradiation.....	22
I-4.2 Propriétés thermiques des SiC <sub>f</sub> /SiC.....	29
I-5 CONCLUSION .....	35
<b>Chapitre II: Vers de nouveaux CMC .....</b>	<b>37</b>
II-1 CONDUCTIVITE THERMIQUE DU CARBURE DE TITANE.....	37
II-1.1 Généralités .....	37
II-1.2 Conductivité thermique du carbure de titane .....	39
II-1.3 Conclusion .....	43
II-2 DEMARCHE .....	43
II-2.1 Les techniques de caractérisation thermique des couches irradiées .....	44
II-2.2 Choix des matériaux de l'étude .....	47
<b>Partie B : Préalable expérimental.....</b>	<b>51</b>
<b>Chapitre III: Elaboration et caractérisation d'échantillons massifs par Spark Plasma Sintering .....</b>	<b>53</b>
III-1 ELABORATION PAR SPS DE MATERIAUX TiC ET TiC-SiC.....	53
III-1.1 Généralités sur le Spark Plasma Sintering .....	53
III-1.2 Etude bibliographique.....	54
III-1.3 Paramètres expérimentaux.....	55
III-1.4 Caractérisations générales.....	57
III-1.5 Sélection de la température de frittage.....	60
III-1.6 Optimisations du procédé .....	66
III-1.7 Bilan .....	68

III-2 CARACTERISATION THERMIQUE DES ECHANTILLONS .....	70
III-2.1 <i>Mesure de la diffusivité thermique</i> .....	70
III-2.2 <i>Résultats et discussion</i> .....	71
III-2.3 <i>Bilan</i> .....	76
III-3 CONCLUSION .....	76

## **Chapitre IV: Application de la radiométrie IR photothermique pour l'étude de matériaux irradiés avec des ions ..... 79**

IV-1 SIMULATION DES NEUTRONS PAR DES IONS LOURDS .....	79
IV-1.1 <i>Interaction ions-matière</i> .....	80
IV-1.2 <i>Créations de défauts</i> .....	81
IV-1.3 <i>Conclusion</i> .....	82
IV-2 ENDOMMAGEMENT DES MATERIAUX DE L'ETUDE .....	83
IV-2.1 <i>Les ions Kr de 74 MeV</i> .....	83
IV-2.2 <i>Les ions Au de 4 MeV</i> .....	85
IV-2.3 <i>Conclusion</i> .....	86
IV-3 UTILISATION DE LA RADIOMETRIE IR POUR LA CARACTERISATION THERMIQUE DES MATERIAUX IRRADIES .....	86
IV-3.1 <i>Principe de la radiométrie IR</i> .....	86
IV-3.2 <i>Paramètres importants</i> .....	87
IV-3.3 <i>Modélisation des échantillons irradiés</i> .....	90
IV-4 CONCLUSION .....	97

## **Partie C : Potentialité du TiC comme matrice des CMC : Résultats et discussions ..... 99**

### **Chapitre V: Etude de la conductivité thermique du SiC du TiC et des mélanges TiC-SiC irradiés aux ions lourds..... 101**

V-1 IRRADIATION AUX IONS KR DE 74 MeV : EFFET DE LA FLUENCE .....	101
V-1.1 <i>Critères de choix de la fluence</i> .....	101
V-1.2 <i>Caractérisations préliminaires</i> .....	102
V-1.3 <i>Choix des conditions d'irradiation</i> .....	107
V-2 ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DU SiC, DU TiC ET DES MELANGES TiC-SiC IRRADIES A TEMPERATURE AMBIANTE .....	108
V-2.1 <i>Caractérisation post irradiation du SiC</i> .....	109
V-2.2 <i>Caractérisation post irradiation du TiC</i> .....	119
V-2.3 <i>Caractérisation post irradiation des mélanges TiC-SiC</i> .....	128
V-2.4 <i>Conclusion</i> .....	129
V-3 MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EN TEMPERATURE DES MATERIAUX IRRADIES A TEMPERATURE AMBIANTE .....	130
V-3.1 <i>Modélisation des matériaux irradiés pour la mesure de la conductivité thermique</i> .....	130
V-3.2 <i>Evolution de la conductivité thermique en température du TiC du SiC et des mélanges TiC-SiC irradiés</i> .....	132
V-3.3 <i>Conclusion</i> .....	145
V-4 IRRADIATIONS EN TEMPERATURE .....	146
V-4.1 <i>Carbure de silicium</i> .....	147
V-4.2 <i>Carbure de Titane</i> .....	152
V-4.3 <i>Comparaison TiC-SiC</i> .....	157
V-4.4 <i>Bilan</i> .....	158
V-5 CONCLUSION .....	158

### **Chapitre VI: Application à la réalisation de Composites à Matrice Céramique ..... 161**

VI-1 DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	161
VI-1.1 <i>Problématique</i> .....	161

VI-1.2 Matériaux modèles.....	162
VI-1.3 Caractérisation thermique des microcomposites.....	164
VI-1.4 Conclusion .....	170
VI-2 ELABORATION DES MICROCOMPOSITES .....	171
VI-2.1 CVI et P-CVI .....	171
VI-2.2 Recherche des conditions d'élaboration du TiC par P-CVI.....	173
VI-2.3 Elaboration de microcomposites SiC <sub>f</sub> /TiC par P-CVI.....	175
VI-3 CARACTERISATION DES MICROCOMPOSITES SiC <sub>f</sub> /TiC .....	180
VI-3.1 Caractérisation mécanique des microcomposites SiC <sub>f</sub> /TiC.....	180
VI-3.2 Caractérisation thermique des microcomposites SiC <sub>f</sub> /TiC.....	183
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>191</b>
<b>Références .....</b>	<b>197</b>
<b>Annexe 1 : Propriétés thermiques du SiC de l'étude .....</b>	<b>217</b>
<b>Annexe 2: Caractérisation mécanique des échantillons élaborés par SPS .....</b>	<b>221</b>
<b>Annexe 3 : Diffusivité thermique des matériaux élaborés par SPS .....</b>	<b>229</b>
<b>Annexe 4: Modèles 1D et 2D utilisés pour l'identification de la conductivité thermique</b> <b>.....</b>	<b>233</b>
<b>Annexe 5: Comparaison des données expérimentales aux valeurs théoriques pour</b> <b>l'identification de la conductivité thermiques des couches irradiées .....</b>	<b>241</b>



# Glossaire et nomenclature

---

## **Réacteurs Nucléaires et irradiation:**

REP	Réacteur à Eau Pressurisée
RNR-G	Réacteur à Neutrons Rapides et Caloporteur Gaz
dpa	Déplacement Par Atome
SRIM	Stopping Range In Matter (code de calcul pour estimer l'endommagement causé par les ions dans la matière)
	Primary Knock-on Atom (premier atome impacté par un projectile)
PKA	

## **Les composites :**

CMC	Composite à Matrice Céramique
SiC	Carbure de silicium
SiC <sub>f</sub>	Fibre de carbure de silicium
PyC	Pyrocarbone
TiC	Carbure de titane
NS	Fibre Hi Nicalon (SiC+C)
HNS	Fibre Hi Nicalon S (SiC)
TSA3	Fibre Tyranno SA3 (SiC)
Composite UN	Composite unidirectionnel
Composite 2D	Composite renforcé dans deux directions (plan)
Composite 3D	Composite renforcé dans les trois dimensions de l'espace

## **Procédé d'élaboration :**

CVI	Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
P-CVI	Pulsed CVI (CVI pulsée)
PIP	Polymer impregnation pyrolysis
NITE	Nanopowder Infiltration and Transient Eutectoid
RMI	Reactice melt infiltration
SPS	Spark Plasma Sintering (frittage flash)

## **Caractérisation :**

DRX	Diffraction des rayons X
MET	Microscopie électronique en transmission
FC	Fond clair
FN	Fond noir
HR	Haute résolution
DEAS	Diffraction en aire sélectionnée
MEB	Microscopie électronique à balayage



# Introduction Générale

---

Ces dernières décennies, la population mondiale n'a cessé d'augmenter, entraînant un accroissement constant des besoins énergétiques. Les problèmes écologiques provoqués par l'utilisation d'énergies fossiles ont rendu incontournable le développement de sources d'énergie peu polluantes. Les énergies renouvelables satisfont aux critères de respect de l'environnement, mais leur coût et leur faible puissance ne permettent pas de les envisager pour une production massive d'énergie à moyen terme. Ces problèmes alliés au vieillissement du parc actuel des réacteurs nucléaires ont conduit le CEA à consacrer une part importante de son effort de recherche et de développement aux systèmes dits de quatrième génération. Ces systèmes ont pour but de répondre aux enjeux d'une production d'énergie durable, dans une vision à long terme, et notamment de minimiser les déchets radioactifs et d'utiliser au mieux les ressources naturelles en combustible, ainsi que de répondre à de nouveaux besoins en énergie : production d'électricité, d'hydrogène pour les transports mais aussi à des besoins en eau potable par dessalement de l'eau de mer.... Parmi les réacteurs étudiés par le CEA, on trouve les réacteurs à neutrons rapides et caloporteur gaz (RNR-G). L'utilisation d'un caloporteur sous forme gazeuse autorise le fonctionnement du réacteur à haute température et permet d'améliorer son rendement.

Les matériaux de gainage entrant dans la constitution de l'élément combustible doivent être capables de supporter des températures avoisinant 1000°C en fonctionnement nominal et susceptibles d'atteindre 1600°C (voire 2000°C) en transitoires accidentels, tout en permettant de garantir conjointement, en toutes circonstances et tout au long de la durée de vie, le confinement de la matière fissile et des produits de fission ainsi que la tenue mécanique du combustible. La gaine devra également assurer un transfert de chaleur optimal entre le combustible et le caloporteur ; une conductivité thermique effective supérieure à 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> en fonctionnement est visée. L'ensemble de ces propriétés devront être maintenues sous flux neutroniques rapides intenses. Ces critères très restrictifs ont mené à envisager dans un premier temps pour le matériau de gainage des céramiques réfractaires. Cependant, le caractère fragile des céramiques monolithiques rend délicat leur utilisation comme matériau de gainage. En revanche, les matériaux composites à matrice céramique (CMC), qui présentent une tolérance aux sollicitations (capacité de déformation non nulle) semblent *a priori* de bons candidats pour répondre à ce cahier des charges.

Grâce à leurs propriétés de tolérance à la déformation et leur stabilité structurale à haute température et sous irradiation, les composites à matrice et fibre de carbure de silicium SiC<sub>f</sub>/SiC se sont rapidement avérés les meilleurs candidats. Cependant, un des inconvénients majeurs des SiC<sub>f</sub>/SiC est leur faible conductivité thermique, liée en partie à leur inhomogénéité et leur porosité intrinsèque, mais aussi à l'évolution de la conductivité thermique de SiC en température et sous irradiation : on observe généralement une chute de la conductivité thermique des SiC<sub>f</sub>/SiC sous 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 1000°C et sous flux neutronique. Afin de satisfaire les critères de dimensionnement des matériaux de gainage du combustible, la conductivité thermique se doit d'être optimisée.

Plusieurs voies sont envisageables pour améliorer la conductivité thermique des CMC : il est possible d'essayer de réduire la porosité des CMC, d'utiliser des fibres plus conductrices ou d'optimiser l'architecture des préformes fibreuses. Cependant, même si toutes ces pistes peuvent conduire à l'augmentation de la conductivité thermique à température ambiante, c'est bel et bien le comportement intrinsèque du SiC sous irradiation, à haute température, qui limite le plus la conductivité thermique

des composites SiC<sub>f</sub>/SiC. Dans ces conditions, une voie alternative consiste à remplacer la matrice SiC par une nouvelle matrice présentant une conductivité thermique plus élevée que celle du SiC sous irradiation et en température. Les carbures de transition métalliques et notamment le carbure de titane (TiC) est un matériau potentiellement intéressant du fait de ses propriétés particulières. En effet, grâce au caractère métallique d'une partie de ses liaisons atomiques, la conductivité thermique du TiC augmente avec la température. On envisage donc de remplacer la matrice SiC des composites SiC<sub>f</sub>/SiC par une matrice TiC afin d'obtenir un composite SiC<sub>f</sub>/TiC qui présenterait, dans la gamme de températures 800-1000°C et sous irradiation, une conductivité thermique supérieure à celle des CMC SiC<sub>f</sub>/SiC.

Pour répondre à la problématique posée, il est nécessaire de vérifier que le TiC présente une conductivité supérieure à celle du SiC dans les conditions rencontrées en réacteur, et que le remplacement de la matrice SiC par une matrice TiC ne conduit pas à une chute importante des propriétés mécaniques du composite.

Afin de comparer le comportement du SiC et du TiC sous irradiation, des matériaux modèles massifs contenant du TiC et du SiC en différentes proportions ont été élaborés par Spark Plasma Sintering à Toulouse sur la plateforme PNF<sup>2</sup> (Plateforme Nationale de Frittage Flash). Le procédé SPS a été optimisé pour obtenir des matériaux denses, sans ajout de frittage et avec une microstructure la plus fine possible. Ces matériaux ont été caractérisés d'un point de vue physicochimique et thermique avant irradiation.

L'effet de l'irradiation neutronique sur les matériaux élaborés par SPS a été simulé à l'aide de faisceau d'ions lourds (Kr 74 MeV et Au 4 MeV) à température ambiante et à 500°C au GANIL à Caen, et au CSNSM à Orsay. Ce type d'irradiation permet de créer suffisamment de dommages dans la matière pour juger de l'évolution d'une grandeur physique telle que la conductivité thermique, et peut, dans une certaine mesure, être jugée représentative d'une irradiation neutronique. L'irradiation par implantation ionique conduisant à la formation d'une couche irradiée de quelques centaines de nm à quelques µm suivant les conditions, la technique de mesure de la conductivité thermique a dû être adaptée à l'étude de couches minces. La mesure de la conductivité thermique en température de couches minces irradiées a été réalisée au TREFLE, à l'université de Bordeaux 1, par radiométrie IR photothermique.

L'évolution de la conductivité avec la température du TiC du SiC et de mélanges TiC-SiC irradiés a été réalisée, et reliée à l'évolution de la microstructure. Cette démarche a permis de mettre en évidence la potentialité du TiC comme matrice dans les CMC.

La dernière partie du travail a porté sur l'élaboration et la caractérisation de microcomposites. Ces matériaux sont considérés comme la cellule élémentaire des CMC. Ils sont constitués d'une fibre unique sur laquelle sont déposés par CVI le matériau d'interphase puis la matrice. Il est admis qu'ils possèdent les caractéristiques globales du composite réel. La caractérisation thermique et mécanique de microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC, comparée à celle de composites et microcomposites SiC<sub>f</sub>/SiC a permis d'évaluer l'effet du remplacement de la matrice SiC par TiC sur les propriétés du composite.

L'ensemble de ces résultats a permis de statuer sur la potentialité du TiC comme nouvelle matrice des céramiques à matrice composite envisagées pour les réacteurs à caloporteur gaz de 4<sup>ème</sup> génération.

# Partie A : Etat de l'art

---



# Chapitre I: Les CMC comme matériaux de gainage du combustible dans les réacteurs du futur

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique concernant l'utilisation de composites à matrice céramique comme matériaux de gainage pour les réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération à caloporteur gaz. Le concept de composite à matrice céramique est succinctement présenté, ainsi que le choix des différents constituants et procédés d'élaboration des composites répondant au cahier des charges de l'application envisagée. Enfin, le comportement thermique du SiC sous irradiation et en température est explicité, et la problématique de l'étude est dégagée.

## I-1 Le contexte

### I-1.1 Les réacteurs du futur

Depuis plus de vingt ans, la politique énergétique française est marquée par la prépondérance du secteur nucléaire qui représente aujourd'hui 80 % de la production totale d'électricité en France. De nombreuses considérations stratégiques laissent à penser qu'il faudra poursuivre dans la voie du nucléaire lorsque les Réacteurs à Eau sous Pression (REP), actuellement en service, arriveront en fin de vie. Parmi ces considérations figurent (i) la pauvreté de la France en ressources énergétiques fossiles, (ii) le souci de garantir l'approvisionnement énergétique à long terme du pays dans les meilleures conditions économiques et (iii) les avantages du nucléaire vis-à-vis d'importantes préoccupations en matière d'environnement (effet de serre). Cependant, ceci passe par l'assurance d'une sûreté de plus en plus accrue des réacteurs.

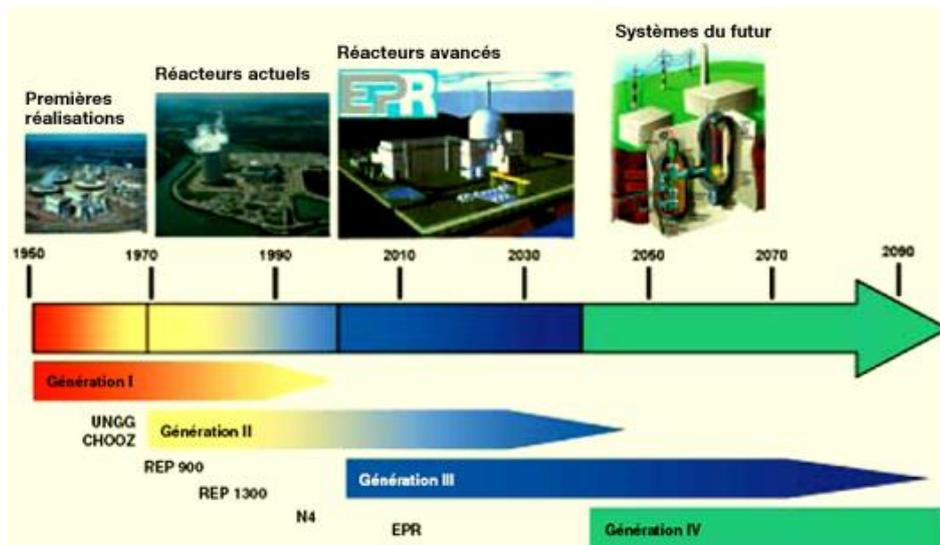


Figure I- 1: Calendrier des différentes générations de réacteurs en France [Clefs CEA, 2007]

La filière de réacteurs nucléaires choisie en France pour produire de l'électricité est celle des REP avec actuellement 58 réacteurs électronucléaires en fonctionnement dans l'hexagone. Leur puissance électrique unitaire nette est de 900 MWe ou de 1300 MWe selon les tranches. Chaque année, 1300 tonnes de combustible sont consommées dans ces réacteurs. Fin 2000, la Direction de l'Energie

Nucléaire du CEA décidait de consacrer une part importante de son effort de recherche et de développement aux systèmes dits de quatrième génération (Figure I- 1). Ces systèmes ont pour but de répondre aux enjeux d'une production d'énergie durable, dans une vision à long terme, et notamment de minimiser les déchets radioactifs et d'utiliser au mieux les ressources naturelles en combustible, ainsi que de répondre à de nouveaux besoins en énergie (production d'électricité et d'hydrogène pour les transports), mais aussi à des besoins en eau potable par dessalement de l'eau de mer.

Parmi les réacteurs étudiés par le CEA, on trouve les réacteurs à neutrons rapides et caloporteur Gaz (RNR-G). Les deux principales caractéristiques du RNR-G sont les suivantes.

- ✓ Une haute température de fonctionnement : le gaz du caloporteur circulera à une température variant de 480°C en l'entrée à 850°C en sortie du réacteur [Abram et coll., 2008]. La température du combustible sera de l'ordre de 800°C à 1000°C en conditions nominales et pourra atteindre 1600°C, voire 2000°C en conditions accidentelles. Ceci implique l'utilisation de matériaux d'enrobage de la phase fissile à haut point de fusion.
- ✓ Un spectre de neutrons rapides ( $E > 0,1$  MeV) et 75 dpa-SiC

La haute température de fonctionnement permettra d'augmenter le rendement énergétique. Le gaz caloporteur sortant à 850°C pourra entraîner directement une turbine à gaz permettant d'obtenir un rendement global de conversion supérieur à celui obtenu dans un REP vapeur (45% contre 35% actuellement). De plus, le gaz est compatible avec un spectre de neutrons rapides contrairement à l'eau utilisée comme modérateur dans les REP (l'eau ralentit les neutrons). Un spectre de neutrons rapides permettra une meilleure gestion des ressources naturelles, la minimisation de la production de déchets et une résistance à la prolifération des armes nucléaires. Les neutrons rapides permettent en effet d'une part d'utiliser un combustible composé d'un mélange d'uranium naturel (uranium 238 majoritaire) au lieu de l'uranium 235, de plutonium 239 (environ 15 à 20 %) et d'actinides mineurs (environ 1 %). Le neutron rapide induit d'autre part deux réactions qui pourraient permettre un recyclage intégral du combustible pour brûler tout l'uranium (au lieu de 1 % seulement actuellement dans les REP) et les actinides. Lors de la première réaction induite, il est capturé par un noyau d'uranium 238, élément fertile qui se transforme alors en plutonium 239 (Figure I- 2). Lors de la seconde réaction, le plutonium fissionne et fournit de l'énergie.

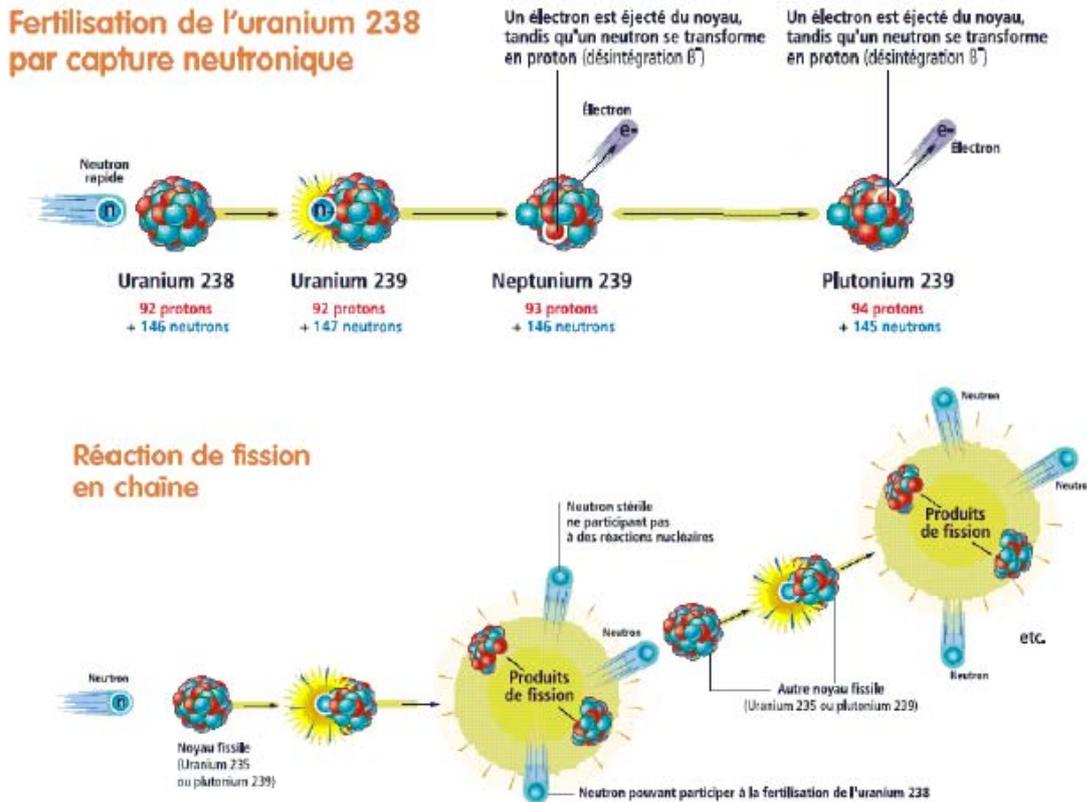


Figure I- 2 : Schéma de principe de la fertilisation de l'uranium 238 et de la fission du plutonium 239 [Clefs CEA, 2007]

La faisabilité du RNR-G repose essentiellement sur la levée de quelques verrous technologiques :

- ✓ Le cycle du combustible. Ces procédés doivent permettre le recyclage au moins de l'uranium et du plutonium co-générés pour éviter la prolifération, voire un recyclage intégral de tous les actinides (cycle fermé représenté sur la Figure I- 3). Avec un tel recyclage, seuls les produits de fission sortiront de la boucle pour former des déchets ultimes. Tous les autres éléments seront récupérables et retransformés en combustible puis réintroduits dans le réacteur.
- ✓ Le développement de matériaux : (i) matériaux de structure pour le cœur du réacteur, (ii) matériaux de gainage et (iii) combustible. Ces matériaux doivent être résistants à la fois à haute température et aux dommages par les neutrons rapides et posséder une conductivité thermique élevée en fonctionnement.

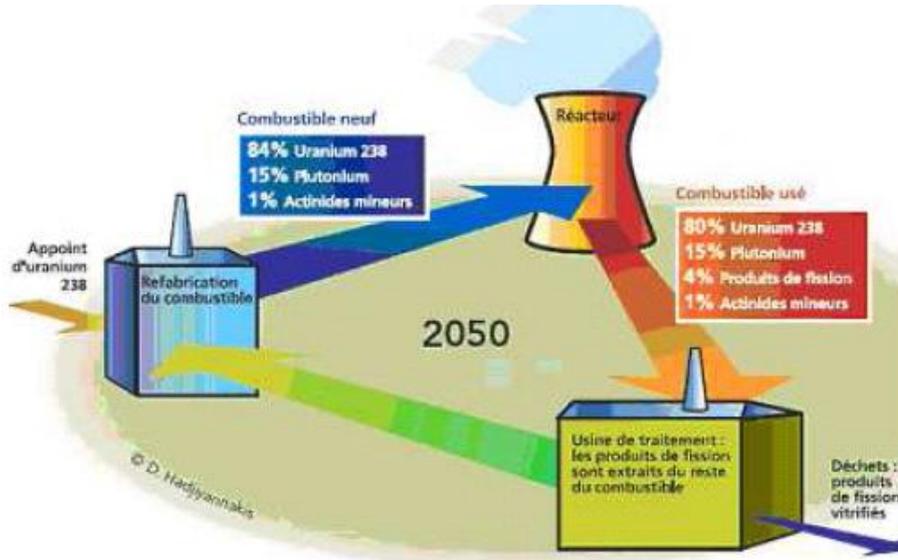


Figure I- 3 : Schéma de principe du cycle fermé [Clefs CEA, 2007]

Les défis technologiques ne manquent pas ; ne serait-ce que la mise au point des futurs combustibles qui nécessite d'importantes innovations techniques.

### I-1.2 Les éléments combustibles pour les RNR-G

L'élément combustible est composé de la phase fissile enrobée d'un matériau de gainage. Cet élément combustible doit répondre à plusieurs exigences :

- ✓ La production d'énergie par fission sous flux neutronique rapide implique une forte densité d'atomes fissiles et l'utilisation de matériaux transparents aux neutrons
- ✓ La transmission de la puissance thermique produite au caloporteur gaz nécessite l'utilisation de matériaux de conductivité thermique élevée et de haute température de fusion
- ✓ Les produits de fission doivent être confinés pour assurer la propreté du caloporteur gaz et présenter une résistance suffisante aux très hautes températures.

Deux concepts d'élément combustible ont été proposés (Figure I- 4):

- ✓ Un concept « plaque » permettant de disperser la phase fissile,
- ✓ Un concept aiguille.

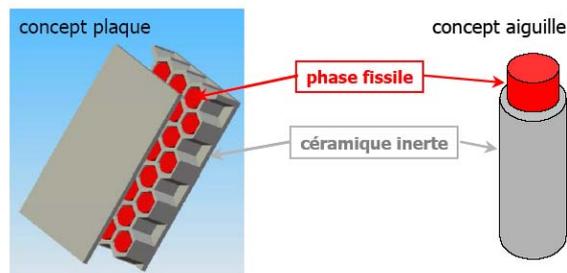


Figure I- 4 : Concepts plaque et aiguille pour l'élément combustible

La phase fissile se présentera sous forme de pastilles qui seront introduites soit dans des alvéoles, soit dans une aiguille selon le concept choisi. Le gaz caloporteur circulera entre les éléments combustibles afin d'évacuer la chaleur.

Les matériaux de gainage entrant dans la constitution de l'élément combustible doivent être capables de supporter des températures avoisinant 1000 °C en fonctionnement nominal et susceptibles d'atteindre 1600°C, (voire 2000°C) en transitoires accidentels, tout en permettant de garantir conjointement, en toutes circonstances et tout au long de la durée de vie, le confinement de la matière fissile et des produits de fission ainsi que la tenue mécanique du cœur. La gaine devra également assurer un transfert de chaleur optimal entre le combustible et le caloporteur. L'ensemble de ces propriétés devront être maintenues sous flux de neutrons rapides intenses.

Ces critères très restrictifs ont mené à envisager dans un premier temps pour le matériau de gainage des céramiques réfractaires, carbure et nitrure tels que SiC, TiC, TiN, ZrC, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Les céramiques techniques combinent des propriétés de faible densité, de résistance à haute température et de stabilité environnementale (inertie chimique dans de nombreux milieux). Elles possèdent en général une dureté et une rigidité importantes ainsi qu'une température de fusion élevée. Elles conservent des propriétés mécaniques acceptables jusqu'à des températures considérables (de l'ordre de 1400°C à 1500 °C pour certains carbures) [Bailon et coll., 2000]. Ce sont également des matériaux qui présentent une très faible activation sous flux neutronique.

Cependant, ces céramiques monolithiques sont intrinsèquement fragiles et peu fiables (dispersion importante de la résistance à rupture). Elles sont caractérisées par une faible tolérance aux dommages et une faible ténacité  $K_{IC}$  (entre 2 et 5 MPa.m<sup>-1/2</sup>) pouvant conduire à des ruptures catastrophiques lors de leur utilisation comme composants structuraux [Dupeux, 2004], [Van de Voorde et coll., 1996], [Bailon et coll., 2000], [Naslain et coll., 2003]. En effet, les céramiques sont des matériaux développant des liaisons principalement à caractère covalent ou ionique. Elles ne présentent pas ou peu de système de glissement et aucune déformation plastique. De plus, ces composés présentent des défauts de surface et de fabrication (impuretés, hétérogénéité) qui représentent des lieux de concentration de contraintes fragilisant encore le matériau et impliquant une grande dispersion des propriétés telles que la résistance à rupture [Bertrand, 1998], [Bailon et coll., 2000], [Labbens, 1980].

Le caractère fragile des céramiques monolithiques rend délicat leur utilisation comme matériau de gainage. En revanche, les matériaux composites à matrice céramique (CMC), qui présentent une tolérance aux sollicitations (capacité de déformation non nulle) semblent a priori de bons candidats pour répondre au cahier des charges.

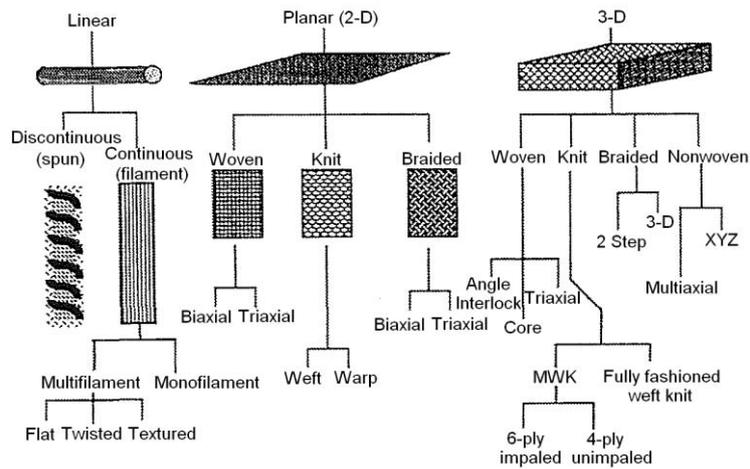
## **I-2 Qu'est ce qu'un CMC ?**

Les composites thermostructuraux ont été développés en particulier pour les besoins des secteurs aéronautique et spatial. Les plus classiques sont les composites à matrice céramique (CMC) C/C, C/SiC et SiC/SiC. Les CMC se présentent sous la forme d'un arrangement hétérogène 2D ou 3D de fibres longues de SiC formant l'architecture du matériau (renfort), et dont la cohésion est maintenue par une matrice céramique SiC. A l'interface fibre – matrice, une couche continue d'un matériau à structure souvent lamellaire appelée interphase est déposée in-situ pour moduler la cohésion fibre / matrice et les propriétés du matériau [Naslain, 1979], [Naslain et coll., 2003], [Naslain, 2005].

## I-2.1 Renfort fibreux

L'addition d'un renfort fibreux dans une matrice céramique permet d'améliorer considérablement la faible ténacité de la matrice tout en conservant la rigidité intrinsèquement élevée du matériau. Les différents types de renfort fibreux se distinguent par la géométrie des fibres (fibres courtes, fibres longues), par leur disposition (assemblage 1D, feutres, tissage 2D ou 3D, structure aiguilletée 3D) et par leur nature [Dupeux, 2004], [Gay, 1997], [Christin, 2005]. A titre d'illustration, la Figure I- 5 présente une classification non exhaustive des architectures fibreuses pouvant être rencontrées.

Pour des applications moyennes et hautes températures (600°C à 1400°C) dans des conditions sévères d'environnement, le registre le plus adéquat de fibres est celui des fibres de carbone, céramiques oxydes ou non oxydes [Naslain, 1979], [Gay, 1997].



**Figure I- 5 : Classification non exhaustive des architectures fibreuses à structures linéaires, planes (2D) ou tridimensionnelles (préformes) [Ko, 1989]**

Le Tableau I- 1 présente un inventaire des avantages et inconvénients propres aux fibres les plus utilisées dans ce secteur des matériaux hautes performances. Pour les applications considérées, les fibres doivent présenter des propriétés en température remarquables, des facilités à être tissées et une déformation à rupture la plus élevée possible. Pour la plupart des applications structurales, les fibres de carbone ou de carbure de silicium sont préférentiellement choisies malgré les problèmes de durée de vie en atmosphère oxydante que leur utilisation peut poser. Les fibres de carbone présentent l'avantage du coût et de leur excellente stabilité et conductivité thermique tandis que les fibres de SiC sont plus rigides et bien plus résistantes à l'oxydation [Naslain et coll., 2003], [Naslain, 2005].

Nature des fibres céramiques	Avantages	Inconvénients
Oxydes (alumine, mullite, zircone)	Inertes en atmosphère oxydante	* Chute des propriétés mécaniques à haute température * Croissance de grains et fluage au-delà de 1000°C * Isolantes thermiquement * Densités supérieures aux fibres C ou SiC
Carbone	*Excellentes propriétés thermomécaniques *Bonne conductivité thermique et électrique *Quantité importante sur une large gamme de caractéristiques (suivant les applications) *2 grands groupes : fibres haut module ou haute résistance *Faible coût (pour les fibres moyen module) *Faible densité (1,7 – 2.0) *Tissage aisé (pour les fibres moyen module)	Sensibilité à l'oxydation dès 400°C
Carbure de silicium	*Très bonnes propriétés mécaniques à haute température *Faible densité (2,5 – 3,2) *Oxydation passive dès 800°C jusqu'à 1500°C (si la pression partielle en oxygène est supérieure à 100 Pa)  *3 versions : Fibres Si-C-O (Nicalon, Tyranno Lox M ou ZMI) Fibres nanocristallines sans oxygène C-SiC (Hi-Nicalon) Fibres de SiC stœchiométriques hautement cristallines (Hi-Nicalon S, TyrannoSA3 ou Sylramic)	*Tissage d'autant plus difficile que la fibre est rigide et présente une faible déformation à rupture (cas des fibres de SiC pur) *Prix très élevé par rapport aux fibres de carbone *Stabilité thermique inférieure à celle des fibres de carbone *Faible conductivité électrique *Nécessité d'utiliser des procédés d'élaboration du composite peu contraignant en terme de température (au moins pour les fibres non pures)

Tableau I- 1 : Avantages et inconvénients des fibres les plus utilisées dans le secteur des matériaux hautes performances [Eberlin Fux, 2006]

## I-2.2 Matrice

Le rôle de la matrice est d'enrober les fibres afin de les protéger de l'agression du milieu extérieur, tant mécanique que chimique. Elle permet également le transfert de charge appliquée au composite vers les fibres tout en maintenant le renfort selon les axes privilégiés de chargement [Pailler, 2009]. Suivant les applications, la matrice est composée soit de carbone, soit de matériaux à base de SiC. Pour des applications sur le long terme (plusieurs milliers d'heures) à moyenne et haute températures (600°C – 1400°C) sous atmosphère oxydante, les CMC à matrice SiC sont privilégiées en raison de la sensibilité à l'oxydation du carbone dès 400°C [Naslain, 2005], [Christin, 2005].

## I-2.3 Interphase

L'amélioration considérable de la tolérance aux dommages et de la ténacité du matériau composite à fibres longues par rapport à la céramique monolithique constitue une conséquence du renfort associé à la présence d'une interphase entre fibres (F) et matrice (M) de manière à moduler et optimiser la

liaison F/M [Bailon et coll., 2000], [Naslain et coll., 2003], [Naslain, 2005]. Sous contrainte mécanique, la matrice subit une multi fissuration. La présence de l'interphase entre fibre et matrice va permettre la déviation de ces fissures aux interfaces F/M, évitant ainsi toute rupture catastrophique du matériau (matrice et fibres à caractère fragile). La rupture est ainsi différée. A terme, la charge est exclusivement supportée par les fibres avant rupture de ces dernières [Naslain, 2001], [Lamon, 2005]. L'amélioration de la ténacité du composite prend donc forme avec l'ajout de mécanismes dissipatifs d'énergie autres que les mécanismes intrinsèques de rupture de la matrice. Ce phénomène de micro endommagements diffus dans tout le composite permet d'aboutir au comportement non fragile et élastique endommageable développé par les CMC (à matrice à base de SiC) [Naslain, 2001], [Lamon, 2005], [Bailon et coll., 2000].

L'interphase est constituée d'une fine couche de matériau déposée entre la fibre et la matrice, et joue un rôle important dans le contrôle des propriétés du composite, puisqu'elle permet :

- ✓ Le transfert de charge entre la fibre et la matrice
- ✓ La déviation des fissures matricielles (fonction de fusible mécanique)
- ✓ La limitation des sur-contraintes locales dues aux contraintes résiduelles d'origine thermique

Pour cela, sa structure doit être lamellaire avec des couches parallèles à la surface des fibres. Du fait de ses propriétés particulières (faible liaison inter-feuillets propices aux déviations de fissures et aux frottements) le pyrocarbone (PyC) est l'interphase la plus utilisée dans les composites SiC<sub>f</sub>/SiC. Il peut être déposé par CVI à partir d'une grande variété d'hydrocarbures (CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ou C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) et est compatible avec les fibres et les matrices à hautes températures. Le PyC doit être fortement lié à la fibre pour favoriser une déviation diffuse des fissures au sein de l'interphase, mais il doit aussi assurer un bon transfert de charge. Ces phénomènes seront favorisés par un PyC orienté parallèlement aux fibres (donc fortement anisotrope).

L'interphase est un constituant essentiel qui détermine le comportement mécanique du composite (Figure I- 6). En effet, selon que la force de liaison fibre/matrice est importante, le composite peut présenter un comportement fragile, ou élastique non linéaire (non fragile). Ainsi, plus la liaison est faible, plus les décohésions fibres/matrices sont longues et l'endommagement de la matrice limité. Au contraire, plus la liaison est forte, plus les décohésions sont courtes et plus le chargement et la multi fissuration de la matrice sont possibles [Naslain, 2004], [Naslain, 2005].

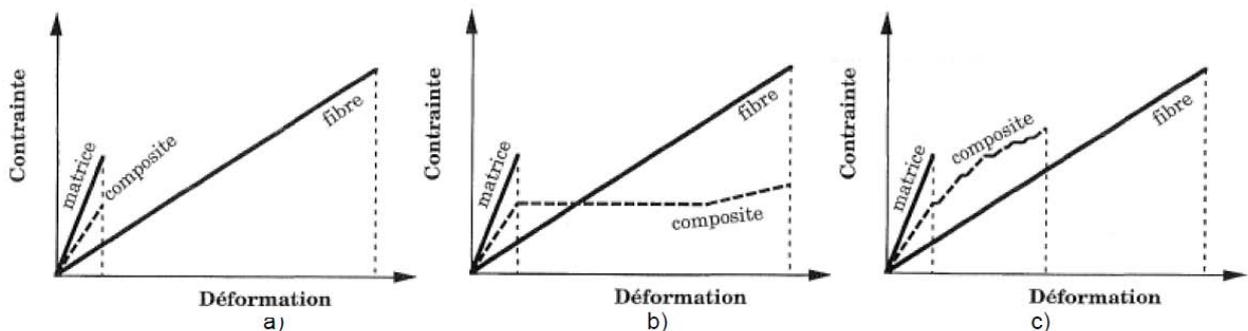


Figure I- 6 : Comportement en traction des CMC en fonction de la force de liaison fibre/matrice  
Liaison forte b) Liaison faible, c) Liaison intermédiaire

Ainsi, de par leur architecture particulière, les CMC sont à même de combiner la réfractarité des céramiques à un comportement mécanique bien supérieur. Les composites céramiques SiC<sub>f</sub>/SiC sont des candidats prometteurs pour les matériaux de gainage du combustible dans les réacteurs de 4<sup>ème</sup> génération à caloporteur gaz.

### **I-3 Quel CMC pour les RNR-G ?**

Compte tenu des exigences de fonctionnement du RNR-Gaz, on attend de la gaine un certain nombre de caractéristiques extrêmement pointues qu'aucun matériau existant ne possède. Rappelons ici les différentes caractéristiques de la gaine attendues :

- ✓ Une fonction première de rétention de la matière fissile et des produits de fission ;
- ✓ La capacité de supporter les hautes températures du gaz en fonctionnement dans la durée ;
- ✓ La capacité de supporter de très hautes températures sur des durées limitées afin de conserver l'intégrité du cœur pendant des transitoires thermiques sévères ;
- ✓ Une bonne conductivité thermique (au moins 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> dans la plage de fonctionnement) pour que la température de fonctionnement de l'élément combustible soit basse ;
- ✓ Une aptitude à la déformation (0,5%) ;
- ✓ Une transparence aux neutrons rapides ;
- ✓ La conservation des propriétés mécaniques et thermiques ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle sous irradiation.

Dans les conditions de fonctionnement actuellement définies, seuls les composites fibreux SiC<sub>f</sub>/SiC, sous réserve d'amélioration, sont susceptibles de satisfaire ces exigences. En effet, le carbone présente une instabilité dimensionnelle sous irradiation trop importante pour que les composites C/C soient utilisés comme matériau de gainage du combustible.

#### **I-3.1 Choix de la matrice**

Sur le plan structural, le carbure de silicium est représenté par des motifs tétraédriques qui peuvent s'empiler différemment et conduire à plusieurs polytypes (3C, 2H, 4H, 6H, 15R,...). Parmi ceux-ci, la forme cubique, 3C ou SiC-β (a = 0,43589 nm), est celle que l'on retrouve le plus souvent dans les CMC. Ce composé réfractaire montre une stabilité thermique jusqu'aux environs de 2500°C, et se décompose en silicium liquide et en carbone au-delà de cette température. Il présente une dureté élevée (13 sur l'échelle de Mohs, soit 1600-3100 kg.mm<sup>-2</sup>). C'est un des matériaux les plus durs, il se situe juste derrière le diamant, le carbure de bore et le nitrure de bore cubique. En raison de ses propriétés, le SiC-β est un matériau de choix. La matrice SiC et les fibres SiC sont naturellement compatibles thermiquement et chimiquement, leur coefficient d'expansion thermique (α ou CTE) et leur coefficient de Poisson sont voisins. Par ailleurs, l'utilisation de SiC comme matrice des CMC s'est rapidement imposée pour protéger le renfort de l'action de l'oxygène de l'air, grâce notamment à la formation d'une fine couche de silice protectrice en surface. Il est à souligner, toutefois, que cette passivation ne se fait pas pour de faibles pressions partielles d'oxygène ; il se forme alors du SiO gazeux à 1500°C, et l'on bascule dans un régime d'oxydation active [Schneider et coll., 1998]. Dans le cas d'une application pour les réacteurs à caloporteur gaz, pour lesquels l'environnement sera constitué d'une faible pression partielle d'oxygène, le comportement du SiC devra être évalué,

notamment en cas d'accident. Enfin le SiC semble démontrer une bonne stabilité chimique et structurale sous irradiation [Snead et coll., 2007].

### **I-3.2 Choix du renfort fibreux**

La logique d'optimisation proposée est de développer une architecture fibreuse pour les gaines possédant la conductivité thermique la plus élevée possible, ayant une épaisseur la plus fine et la plus constante possible, ce dernier point étant crucial pour le dimensionnement, et possédant un comportement mécanique satisfaisant suivant la géométrie. Les études de dimensionnement actuelles indiquent des épaisseurs de gaines aux alentours de 1 mm, ce qui exclut pratiquement les structures 3D.

### **I-3.3 Choix des fibres**

Les performances des composites SiC<sub>f</sub>/SiC sont fortement liées aux caractéristiques des fibres et à la capacité de celles-ci à maintenir leurs propriétés à haute température. Depuis leur apparition au milieu des années 70, trois générations de fibres se sont succédées. La première génération de fibres SiC (Si-O-C) possédait de bonnes propriétés mais la présence d'oxygène couplée à celle de carbone libre limitait leur température d'utilisation au voisinage de 1000°C. Par la suite, deux avancées significatives ont eu lieu dans la production de fibres SiC. La première fut la production de fibres SiC à taux d'oxygène réduit, la seconde fut la production de fibres SiC "stœchiométriques" (fibres de 3<sup>ème</sup> génération). Du fait de leur plus grande pureté, ces dernières possèdent une meilleure résistance à l'oxydation et au fluage ainsi qu'une conductivité thermique plus élevée. Leur stabilité thermique permet d'envisager leur utilisation au dessus de 1400°C [Ichard, 2002].

Le Tableau I- 2 regroupe les caractéristiques des principales fibres SiC envisagées pour une application nucléaire.

<b>Fibers</b>	<b>Hi Nicalon</b>	<b>Hi-Nicalon type S</b>	<b>Sylramic</b>	<b>Tyranno SA</b>
<b>d(μm)</b>	<b>14</b>	<b>12</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>C/Si(at.)</b>	<b>1.39</b>	<b>1.05</b>	<b>1.0</b>	<b>1.08</b>
<b>O(wt. %)</b>	<b>0.5</b>	<b>0.2</b>	<b>0.8</b>	<b>0.3</b>
<b>ρ (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>2.55</b>	<b>3.10</b>	<b>3.06</b>	<b>3.02</b>
<b>E(GPa)</b>	<b>270</b>	<b>420</b>	<b>386</b>	<b>420</b>
<b>σ<sub>R</sub>(GPa)</b>	<b>2.8</b>	<b>2.6</b>	<b>3.0</b>	<b>2.8</b>
<b>ε<sub>R</sub>(%)</b>	<b>1.0</b>	<b>0.6</b>	<b>0.8</b>	<b>0.7</b>
<b>λ(W/mK)</b>	<b>8</b>	<b>18</b>	<b>42</b>	<b>65</b>

**Tableau I- 2 : Propriétés des principales fibres SiC envisagées pour les matériaux de gainage dans les RNR-G.**

Parmi ces fibres, la Hi Nicalon S (HNS) et la Tyranno SA3 (TSA3) sont les plus prometteuses pour l'élaboration de composites SiC<sub>f</sub>/SiC pouvant répondre au cahier des charges des réacteurs à

caloporteur gaz. En effet, ces deux fibres ont un comportement sous irradiation identique au SiC CVD pur (stabilité des propriétés mécaniques, stabilité dimensionnelle, absence de densification) [Hinoki et coll., 2002], liée à une composition exempte d'impuretés pénalisantes vis à-vis de l'irradiation. De par leur procédé d'élaboration différents, ces deux fibres présentent des caractéristiques microstructurales différentes qui influent grandement sur leurs propriétés. Par exemple, la taille des grains de SiC dans les fibres TSA3 est de 150 nm contre 20 nm pour la HNS. Ainsi, la conductivité thermique de la Tyranno SA3 est supérieure à celle de la Hi Nicalon S ( $64 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la TSA3 contre 18 pour la HNS à l'ambiante). Les états de surface différents de ces deux fibres semblent également jouer un rôle important, notamment sur le comportement mécanique du composite final. Plusieurs études ont montré que les composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  élaborés par CVI à base de fibre TSA3 présentent un comportement mécanique au caractère fragile prononcé avec des déformations à rupture qui restent limitées (<0,3% contre 0,8% pour des composites HNS/PyC/SiC-CVI) et dispersées [Sauder et coll., 2009]. Il semble que l'utilisation de fibres TSA3 nécessite un traitement préalable des fibres avant l'étape de densification.

### I-3.4 Choix de l'interphase

Dans le cadre d'une application nucléaire, il est important de considérer le comportement du PyC sous irradiation. On observe un gonflement irréversible du PyC sous irradiation, conduisant à une chute des propriétés mécaniques [Nozawa et coll., 2007]. Ainsi, dans le cadre d'une application en cœur de réacteur nucléaire, il est primordial de minimiser le plus possible la quantité de PyC contenue dans les composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , voire de le remplacer par une autre interphase. Des études ont montré qu'il est possible de diminuer l'épaisseur de PyC sans nuire au bon comportement mécanique du CMC [Naslain et coll., 2009]. Ceci est d'autant plus vrai avec l'utilisation de fibres Hi Nicalon S.

Une autre voie pour limiter la quantité de PyC est l'élaboration d'interphase nano séquencées SiC-PyC, dans lesquelles la quantité de PyC est réduite par rapport aux interphases PyC classiques, et où la déviation de fissures se fait aux interfaces SiC-PyC (Figure I- 7). Le comportement mécanique sous irradiation est alors amélioré [Nozawa et coll., 2007].

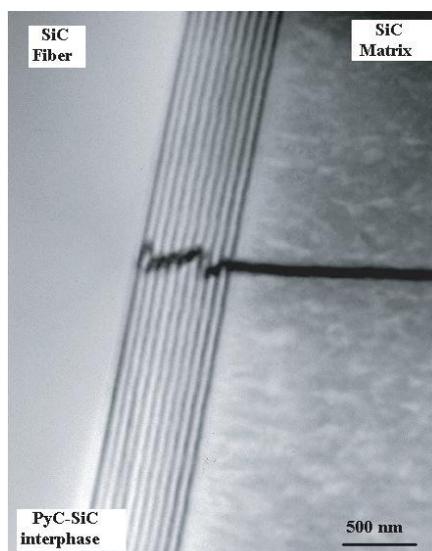


Figure I- 7 : Déviation de fissure au niveau de l'interphase nano séquencée PyC-SiC [Naslain et coll., 2009]

D'autres interphases alternatives sont également à l'étude telle que  $Ti_3SiC_2$ , qui présente une structure lamellaire, un comportement plastique à haute température et semble moins sensible à l'irradiation que le PyC [Nappé et coll., 2009].

Il existe différents procédés permettant l'infiltration de la matrice au sein de la préforme fibreuse. Les voies les plus répandues sont présentées dans la partie suivante.

### I-3.5 Procédés d'élaboration

#### I-3.5.1 Voie gazeuse

Le procédé classique d'élaboration des CMC est l'infiltration par voie chimique en phase vapeur (CVI pour Chemical Vapor Infiltration). Les différents constituants du composite de l'interphase à la matrice sont déposés successivement à partir de précurseurs gazeux autour des fibres pour des températures de réaction modérées entre  $900^{\circ}C$  et  $1100^{\circ}C$  et des pressions faibles ( $p < 10$  kPa). La préforme est maintenue à l'aide d'un outillage en graphite puis chauffée. Le précurseur gazeux conduit à un dépôt à cœur du matériau en surface des fibres pour former la matrice. L'objectif est de conserver l'accessibilité à la porosité du renfort fibreux pour les espèces gazeuses de manière à réduire la porosité résiduelle finale du matériau composite [Mühlratzer, 1999], [Naslain, 2005], [Naslain, 2001].

Les principaux précurseurs gazeux utilisés pour la formation du carbure de silicium et du pyrocarbone sont respectivement le méthyltrichlorosilane (MTS) et les alcanes  $C_xH_y$  ( $CH_4$ ) [Naslain, 2004]. Le dihydrogène est également utilisé en tant que gaz vecteur et réducteur.

La version la plus commune et la plus flexible est la technique de CVI isotherme / isobare ou I-CVI. Adaptée à une grande variété de préformes de par leur nature, leur géométrie ou leur forme, elle permet une consolidation d'un grand nombre de matériaux à la fois. Cependant, cette technique est très lente en raison des vitesses de dépôt très faibles utilisées afin d'éviter une obturation trop rapide des pores d'entrée. A ce titre, le matériau final présente une porosité résiduelle assez importante autour de 15 % (Figure I-8) [Van de Voorde et coll., 1996], [Naslain, 2004]. Enfin, les moyens techniques mis en œuvre sont relativement coûteux (four d'élaboration et outillage graphite).

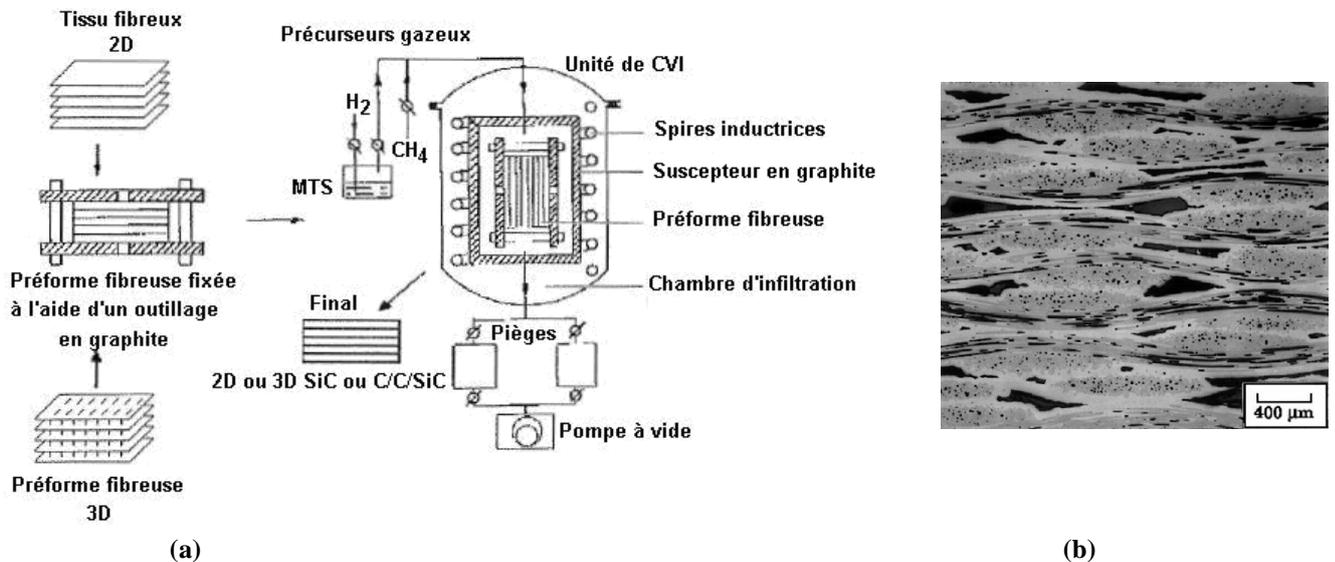


Figure I- 8 : (a) Schéma du procédé I-CVI pour l'élaboration de composites  $C_f/SiC$  et  $SiC_f/SiC$  à partir de préformes 2D ou 3D et de précurseurs gazeux (MTS : méthyltrichlorosilane) [Naslain, 2004]

(b) Micrographie optique d'un composite  $SiC_f/SiC$  consolidé par I-CVI

Notons que la CVI reste le procédé par excellence pour le dépôt d'interphase autour des fibres. C'est également la voie choisie par Snecma Propulsion Solide pour élaborer à l'échelle industrielle des CMC pour des applications spatiales et aéronautiques. La porosité importante des CMC élaborés par CVI est une caractéristique cruciale dans le cadre d'une utilisation comme matériaux de gainage du combustible nucléaire. En effet, la présence de porosité induit une faible conductivité thermique, ainsi qu'une grande perméabilité aux produits de fission de la gaine [Naslain et coll., 2009]. Des procédés alternatifs ont été mis en place de manière à augmenter les taux de densification et/ou diminuer la porosité finale du matériau. Malheureusement, de telles améliorations se font toujours au dépend de la flexibilité du procédé CVI [Naslain et coll., 2003].

### I-3.5.2 Voie liquide

L'élaboration de CMC à matrice SiC peut également être conduite par voie liquide à partir de précurseurs polymériques liquides (ex : polycarbosilane) (procédé PIP) ou de silicium liquide (procédé RMI) [Van de Voorde et coll., 1996], [Mülratzer, 1999], [Naslain, 2004].

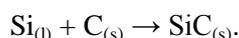
#### I-3.5.2.1 Polymer impregnation pyrolysis (PIP)

Le procédé PIP permet l'imprégnation de préformes fibreuses à partir de précurseurs Si-C en solution ou à l'état fondu. Le précurseur doit pouvoir mouiller convenablement l'architecture fibreuse et permettre d'obtenir après pyrolyse un rendement en matière céramique élevé. Après imprégnation, le matériau est pyrolysé entre 1000°C et 1400°C sous atmosphère inerte ou sous hydrogène. Comme pour le procédé CVI, la technique PIP permet de contrôler la composition de la matrice. Elle utilise aussi des techniques d'imprégnation relativement simples à mettre en œuvre. Malheureusement, en raison d'un retrait significatif durant la pyrolyse, le matériau est poreux et un nombre important de séquences imprégnation / pyrolyse sont nécessaires pour obtenir au final un matériau présentant une porosité résiduelle voisine de celle rencontrée en CVI. Cette succession d'étapes rend le procédé long et coûteux d'autant plus que les précurseurs polymériques sont relativement chers [Van de Voorde et coll., 1996], [Mülratzer, 1999], [Naslain, 2004].

Une amélioration possible du procédé consiste à charger le précurseur avec des poudres céramiques de manière à limiter le retrait de la matrice après pyrolyse. Néanmoins, l'addition de telles espèces augmente considérablement la viscosité du matériau au détriment de l'imprégnation à cœur du composite fibreux [Greil, 1995], [Greil, 1998], [Greil, 2000], [Naslain, 2004].

#### I-3.5.2.2 Reactive Melt Infiltration (RMI)

Le procédé RMI apparaît comme une technique d'élaboration hybride. En effet, la préforme fibreuse est au préalable consolidée par CVI à l'aide d'un dépôt de carbone ou bien imprégnée par PIP à partir de précurseur carbone liquide (ex : résine phénolique) puis pyrolysée. L'objectif est alors d'imprégner le matériau poreux avec du silicium liquide (ou des alliages) aux environs de 1450°C ( $T_f(\text{Si}) = 1410^\circ\text{C}$ ) de manière à former in-situ du SiC suivant la réaction exothermique :

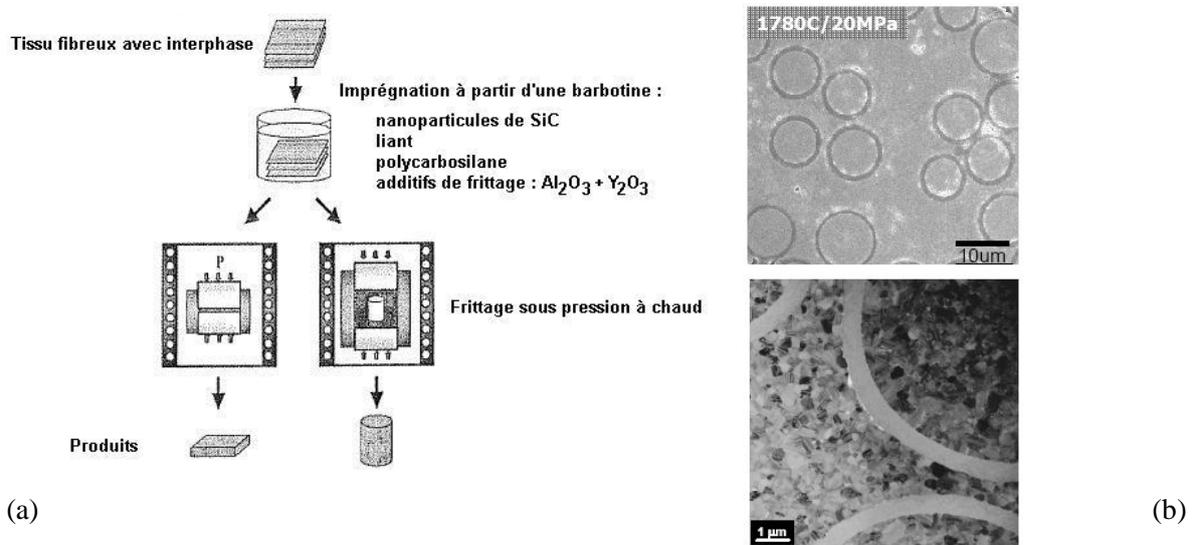


L'application de températures élevées implique l'utilisation de fibres stables thermiquement telles que les fibres de carbone haut module ou haute résistance, ou les fibres de SiC pur. Cette technique est limitée par l'endommagement des fibres suite à des interactions chimiques entre ces dernières et le silicium. La protection des fibres est par conséquent nécessaire. Le dépôt par CVI d'une interphase

servant de barrière de diffusion ou de barrière sacrificielle apparaît comme une méthode efficace pour sauvegarder l'intégrité des fibres. Le matériau utilisé dans cet objectif peut être du pyrocarbone avec une épaisseur suffisamment importante pour ne pas consommer la fibre ou bien du SiC dont la réactivité avec le silicium est plus faible. Au final, le CMC élaboré présente une porosité résiduelle presque nulle et ainsi une étanchéité et une conductivité thermique améliorée par rapport aux procédés CVI ou PIP seuls. Néanmoins, la présence de silicium libre au sein de la matrice va induire une baisse de la réfractarité et de la résistance au fluage du matériau [Van de Voorde et coll., 1996], [Mülratzer, 1999], [Ichard, 2002], [Naslain, 2004].

### I-3.5.2.3 Voie céramique

Cette voie est principalement explorée par le procédé NITE : "Nanopowder Infiltration and Transient Eutectoid" mis en place par A. Kohyama au Japon [Kohyama et coll., 2004]. Ce procédé, détaillé Figure I- 9-a, se déroule en deux étapes. En premier lieu, un renfort fibreux 2D à base de carbure de silicium (fibres Tyranno SA3) recouvert d'une interphase épaisse de PyC (800nm) est imprégné à partir d'une barbotine contenant un mélange de nano poudres de SiC, de polycarbosilane et d'ajouts de frittage ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ).



**Figure I- 9 : (a) Etapes suivies lors du procédé NITE pour élaborer des composites  $SiC_f/SiC$   
(b) Microstructure des composites  $SiC_f/SiC$  élaborés par le procédé NITE  
[Katoh et coll., 2002- 2]**

En second lieu, plusieurs tissus imprégnés sont empilés les uns sur les autres puis l'ensemble est soumis à une compression à chaud. L'utilisation de nano poudres de SiC (< 30 nm) et des additifs de frittage permettent d'abaisser la température de frittage aux environs de 1800°C suite à la formation d'une phase liquide avec la silice provenant de l'oxydation superficielle des poudres de SiC utilisées. Les pressions appliquées varient de 15 à 20 MPa. De telles températures combinées avec l'application de pressions élevées peuvent conduire à la dégradation des fibres tant et si bien que ce procédé est uniquement utilisé avec des fibres de 3<sup>ème</sup> génération. Le procédé NITE conduit à la formation de composites présentant une très faible porosité résiduelle inférieure à 5% (Figure I-9-b), ainsi que des propriétés thermiques et une étanchéité élevées [Dong et coll., 2003], [Naslain et coll., 2003, 2004, 2005]. En revanche ces matériaux présentent un comportement mécanique plutôt fragile, et de plus, les ajouts de frittage utilisés de manière importante devraient conduire à une diminution de la conductivité

du matériau mais aussi à celle des propriétés mécaniques en température et en particulier à la résistance au fluage.

### I-3.6 Conclusion

Les voies liquides tels la PIP et la RMI sont des voies alternatives qui ne semblent pas pour l'instant très adaptées à la réalisation d'un matériau avec une matrice d'une grande pureté (ces deux procédés laissent généralement des traces de carbone libre ou de métal). Les procédés qui sont les plus étudiés à l'heure actuelle pour la mise au point de CMC pour application en cœur de réacteur nucléaire sont les composites élaborés par CVI et par le procédé NITE. D'un point de vue mécanique, le procédé CVI permet l'élaboration de matériaux au caractère élastique non linéaire, pouvant subir des déformations de 0,8%, alors que les composites NITE semblent plus fragiles (Figure I- 10).

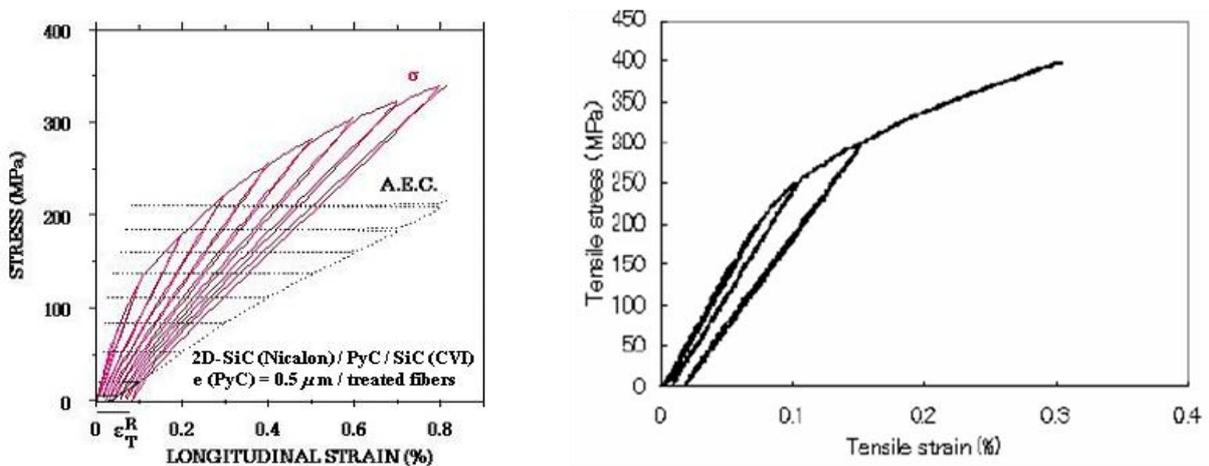


Figure I- 10: Courbe de traction Déformation contrainte pour des composites CVI (gauche) et NITE (droite) [Droillard et coll., 1993] [Katoh et coll., 2002]

L'élaboration par CVI permet d'obtenir des matériaux très purs qui présentent une bonne stabilité sous irradiation (mis à part l'interphase de PyC), alors que le comportement sous irradiation des ajouts de frittage incorporés dans la matrice des CMC NITE n'a pas encore été étudié et pourrait conduire à l'activation de certaines espèces. Notons également que l'interphase de PyC nécessairement épaisse dans les CMC NITE subira un gonflement sous irradiation d'autant plus important, qui conduira inévitablement à une chute des propriétés mécaniques.

Malgré ces inconvénients par rapport au composite CVI, le procédé NITE présente l'avantage de conduire à l'élaboration d'un matériau très dense (porosité inférieure à 5%). Ainsi, la perméabilité et la conductivité thermique des CMC NITE sont bien supérieures à celles des CMC CVI [Kohyama et coll., 2002][Katoh et coll., 2002].

Nous allons par la suite nous intéresser plus particulièrement à la conductivité thermique des CMC, propriété essentielle pour un matériau de gainage du combustible nucléaire, et qui se doit d'être optimisée afin d'assurer un bon transfert de chaleur entre le combustible et le caloporteur pendant le fonctionnement.

## **I-4 Conductivité thermique en réacteur**

Afin d'assurer un transfert de chaleur optimal entre le combustible et le caloporteur, ainsi que pour limiter les contraintes mécaniques d'origine thermique, la conductivité thermique de la gaine en SiC<sub>f</sub>/SiC doit être supérieure à 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> sous flux neutronique à 1000°C.

Afin de comprendre l'effet de l'irradiation sur la conductivité thermique des CMC, il est dans un premier temps nécessaire de bien comprendre les mécanismes de transport de la chaleur qui opèrent dans SiC.

Les matériaux céramiques sont des matériaux semi-transparents dont les propriétés optiques varient fortement sur le domaine des longueurs d'onde associées au rayonnement thermique (0,3 μm < l < 50 μm), sont fortement dépendantes de la température et de la microstructure des matériaux (impuretés, défauts...). L'importance relative de la conduction thermique et du rayonnement dans le transport de la chaleur en leur sein peut ainsi varier en fonction de la température. Dans le cadre de ce travail, comme dans de nombreuses études de la littérature scientifique, le couplage conduction-rayonnement au sein des matériaux céramiques que nous avons étudiés n'a pas été considéré. Dans une première approche, nous avons supposé le régime de transfert thermique purement conductif quelle que soit la température des matériaux.

### **I-4.1 Propriétés thermiques du SiC monolithique sous irradiation.**

La conductivité thermique du SiC a été largement étudiée et la littérature permet d'avoir une vision globale de son évolution pour une large gamme de températures, mais également sous irradiation.

#### **I-4.1.1 Généralités**

La conductivité thermique du carbure de silicium peut être exprimée sous la forme suivante :

$$k = \alpha \rho C_p \quad \text{Equation I- 1}$$

où  $k$  est la conductivité thermique en W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $\alpha$  est la diffusivité thermique en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>,  $\rho$  est la masse volumique en kg.m<sup>-3</sup>, et  $C_p$  le coefficient calorifique massique en J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Il est également possible de l'exprimer en fonction du libre parcours moyen des phonons, c'est à dire la distance moyenne parcourue par un phonon entre deux collisions successives :

$$k = \frac{1}{3} C_v \nu l_p \rho \quad \text{Equation I- 2}$$

Où  $C_v$  est la chaleur spécifique à volume constant en J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>,  $\nu$  la vitesse des phonons en m.s<sup>-1</sup>, et  $l_p$  le libre parcours moyen des phonons en m. Le libre parcours moyen des phonons peut varier sur plusieurs ordres de grandeur (de 0,5 nm à 1 mm) suivant la nature du matériau et la température. Il influence fortement la conductivité thermique du SiC. A l'approche et au-delà de sa température de Debye (situé entre 900°C et 1160°C selon les auteurs et la phase considérée), mais souvent dès l'ambiante, la conductivité thermique du SiC est approximativement proportionnelle à la valeur du libre parcours moyen des phonons  $l_p$  [Senor et coll., 2003].  $l_p$  est contrôlé (i) à basse ou à moyenne température par les impuretés, la nature des joints de grains ainsi que leur taille et les défauts et (ii) à

plus hautes températures par les interactions phonon-phonon (processus "umklapp"). La conductivité thermique du SiC diminue avec la température. L'expression de la conductivité thermique du SiC en fonction de la température peut se mettre en première approximation sous la forme simplifiée suivante [Arthur, 1961] :

$$k(T) = \frac{1}{i.T + j} \quad \text{Equation I- 3}$$

Où  $T$  est la température absolue et  $i$  et  $j$  sont respectivement la résistivité thermique découlant du processus "umklapp" et la résistivité thermique imputable aux défauts et autres irrégularités. A basse température, la conductivité thermique est donc limitée par la diffusion des phonons sur les défauts cristallins, alors qu'à haute température, le processus umklapp devient prédominant conduisant à une chute importante de la conductivité thermique du SiC.

En raison d'une faible densité d'électrons dans la bande de valence, la conductivité thermique de la plupart des matériaux céramiques, et en particulier du carbure de silicium est basée sur le transport des phonons. A haute température le transport de chaleur est limité par différents types de mode de diffusion des phonons tels que :

- ✓ la diffusion des phonons au niveau des joints de grains ( $1/K_{gb}$ )
- ✓ les interactions phonons-phonons (processus umklapp  $1/K_u$ )
- ✓ La diffusion des phonons au niveau des impuretés et des défauts ( $1/K_d$ )

Comme ces différents processus interviennent à diverses fréquences de vibration des phonons, et sont considérés comme indépendants, il est possible d'exprimer la résistance thermique globale du matériau comme la somme de ces différentes contributions [Snead et coll., 2007] :

$$1/K = 1/K_{gb} + 1/K_u + 1/K_d \quad \text{Equation I- 4}$$

L'irradiation du SiC a pour effet la création de défauts, leur concentration dépendant directement de la fluence d'irradiation, mais également de la température d'irradiation. Ces défauts seront autant de sites de diffusion des phonons, et vont contribuer à la chute de la conductivité thermique.

#### I-4.1.2 Effet de la température pour différents types de SiC

Il existe une disparité très importante, en particulier à l'ambiante, entre du SiC de différentes origines (différents polytypes, procédés...). Tout d'abord et comme reporté par Collins [Collins et coll., 1990] la conductivité thermique du SiC augmente avec l'augmentation de la taille des grains. Ces derniers représentent des imperfections dans le cristal, qui sont autant de sites de diffusion des phonons. A température ambiante, le SiC monocristallin présente donc la conductivité thermique la plus élevée (de l'ordre de  $500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), alors qu'elle est de l'ordre de  $300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour un SiC élaboré par CVD (taille des grains de l'ordre de  $3 \mu\text{m}$ , mais matériau très pur). En revanche, avec l'augmentation de la température, le processus de diffusion phonon-phonon devient prépondérant et la taille des grains joue un rôle moins marqué en température (Figure I- 11).

La conductivité thermique dépend également de la nature des joints de grains. En effet, les impuretés et les micros pores résident préférentiellement au niveau des joints de grains. Ainsi, la présence de ce type de défaut conduit à une chute importante de la conductivité thermique. S'ajoute également l'effet des phases secondaires, elles-aussi localisées aux joints de grain, et qui conduisent à la chute de la conductivité thermique. C'est ainsi que le SiC élaboré par frittage présente généralement une conductivité thermique beaucoup plus faible que le SiC élaboré par CVD car il contient des ajouts de frittage présentant eux-mêmes une conductivité thermique inférieure à celle du SiC. Sigl a reporté par exemple que la chute de conductivité thermique du SiC élaboré par frittage est directement liée à la quantité d'ajouts de frittage (YAG) [Sigl et coll., 2003]. Cependant, ces fortes divergences de conductivité thermique à température ambiante sont moins marquées aux plus hautes températures (Figures I-11). Ainsi, à 1000°C, la conductivité thermique du SiC CVD est de l'ordre de 100  $W.m^{-1}.K^{-1}$ , alors qu'elle est de l'ordre de 40  $W.m^{-1}.K^{-1}$  pour un SiC élaboré par frittage.

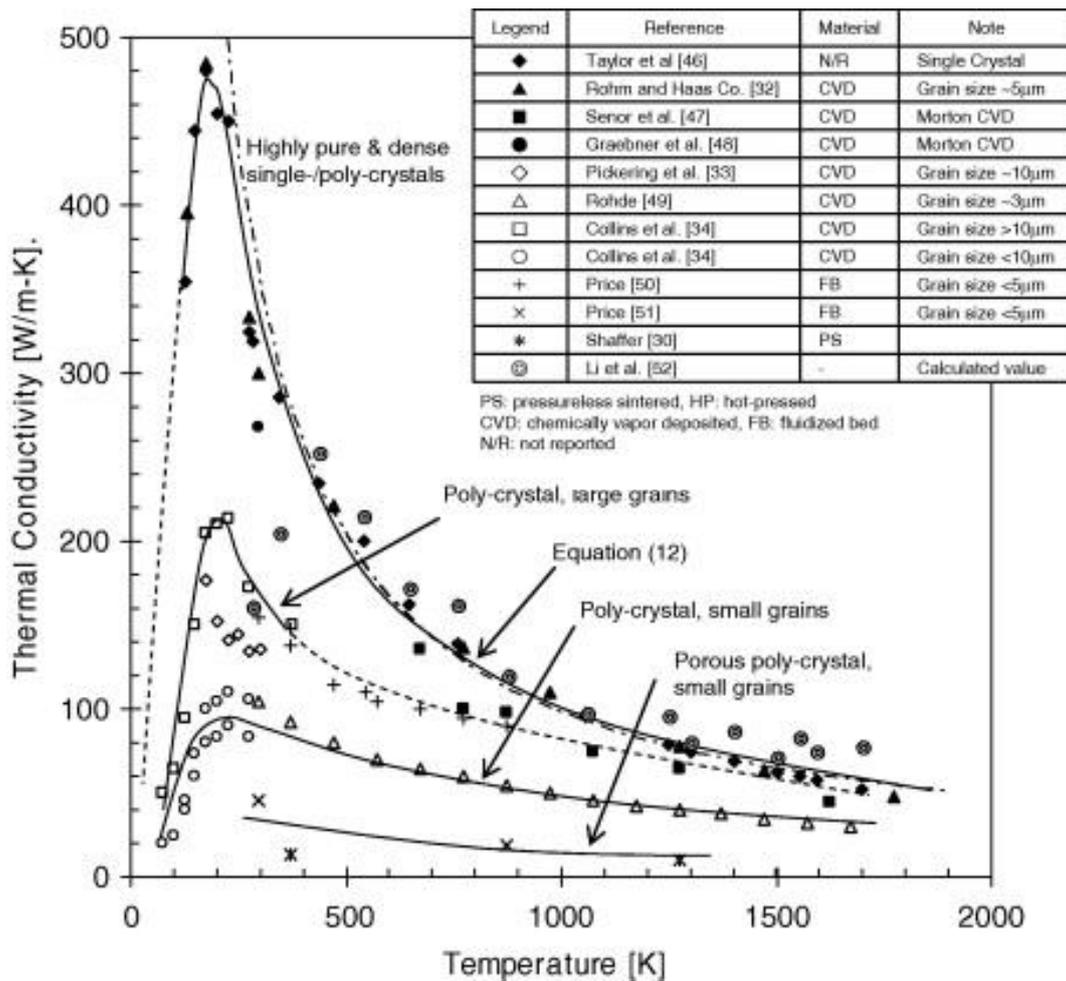


Figure I- 11 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour différents SiC [Snead et coll., 2007]

La conductivité thermique du SiC est donc fortement tributaire de la nature du matériau (taille des grains, impuretés, etc.). Bien que les matériaux puissent être optimisés en contrôlant leur microstructure, la dépendance de la conductivité thermique envers la température ne peut être contrôlée : à haute température, le processus umklapp de diffusion des phonons est alors prépondérant et limite fortement la conductivité thermique du SiC.

### I-4.1.3 Effet de l'irradiation

La Figure I- 12 représente la chute de conductivité thermique mesurée à l'ambiante du SiC en fonction de la dose et de la température d'irradiation [Snead et coll., 2007]. La dose d'irradiation est exprimée en déplacement par atome (dpa) et rend compte de l'endommagement du matériau. Ces mesures sont réalisées sur un SiC CVD très pur et présentant une conductivité thermique élevée à l'ambiante (SiC- $\beta$ ,  $k \approx 380 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Ce matériau permet de suivre de manière très précise l'effet de l'irradiation sur le SiC. L'irradiation peut être exprimée en terme de fluence, en  $\text{n}\cdot\text{m}^{-2}$ , ou de dose en dpa (déplacement par atome,  $1 \text{ dpa} = 10^{25} \text{ n}\cdot\text{m}^{-2}$  pour le SiC). La chute de conductivité thermique est d'autant plus rapide que la température d'irradiation est basse. Lors d'une irradiation à température ambiante, la conductivité thermique est saturée dès 0,1 dpa.

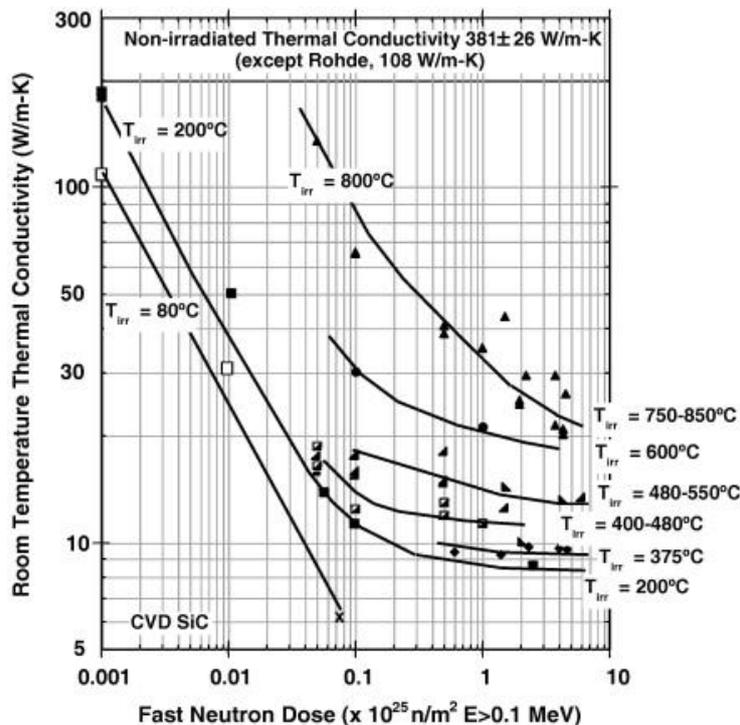


Figure I- 12 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la dose d'irradiation, pour différentes températures d'irradiation [Snead et coll., 2007]

Cette saturation est atteinte pour des fluences plus importantes lorsque la température d'irradiation augmente : autour de 1 dpa et 10 dpa respectivement pour des températures d'irradiation de 500°C et 800°C. Ceci révèle l'effet de la température d'irradiation sur l'endommagement du SiC sous irradiation. En effet, en fonction de la température d'irradiation, on peut mettre en évidence trois régimes d'endommagement différents (Figure I- 13) [Snead et coll., 2007].

#### I-4.1.3.1 Régime d'amorphisation

Pour des températures d'irradiation inférieures à 150°C le SiC est amorphisé par des neutrons rapides ( $E > 0,1 \text{ MeV}$ ) pour une fluence de  $2,6 \times 10^{25} \text{ n}\cdot\text{m}^{-2}$  (soit 2,6 dpa) [Snead et coll., 2002]. Au cours de l'irradiation, des défauts ponctuels tels que des interstitiels sont créés. Du fait de la faible température d'irradiation, ces défauts, peu mobiles, ne se recombinent pas et forment des amas de défauts. Le recouvrement de ces amas ainsi que les contraintes qu'ils imposent au cristal environnant conduisent à l'amorphisation générale du matériau. L'augmentation de la fraction amorphe est alors due à deux effets [Audren, 2006] :

- ✓ une amorphisation par impact direct qui comprend la production et l'accumulation de défauts ponctuels et de petits agrégats au cours des cascades de déplacements
- ✓ une amorphisation stimulée par les défauts présents dans le cristal. Elle est constituée en partie de la nucléation de petits agrégats due à une forte concentration locale de défauts. De plus, la croissance et la coalescence d'agrégats aboutissent à la formation de domaines amorphes.

Le SiC, de structure amorphe présente alors une conductivité thermique très faible, évaluée à  $3,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  expérimentalement [Snead et coll., 2002] et à  $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  par dynamique moléculaire [Crocombette et coll., 2007]. Une telle chute de la conductivité thermique est due à une très grande réduction du libre parcours moyen des phonons dans le SiC amorphe. Il est ici de l'ordre du paramètre de maille de SiC.

#### I-4.1.3.2 Régime saturable

Au-delà de la température critique d'amorphisation, le SiC ne s'amorphise plus. La microstructure obtenue est constituée de « black dots » en plus ou moins grande concentration [Katoh et coll., 2008] [Snead et coll., 2007]. La mobilité des atomes interstitiels augmente, ce qui provoque plus de recombinaisons lacunes-interstitiels (guérison du matériau). Cette plus grande mobilité provoque également la formation d'amas de défauts sous la forme de boucles de dislocation qui croissent avec la température (20 Å à 600°C jusqu'à 50 Å à 1000°C) [Price, 1973].

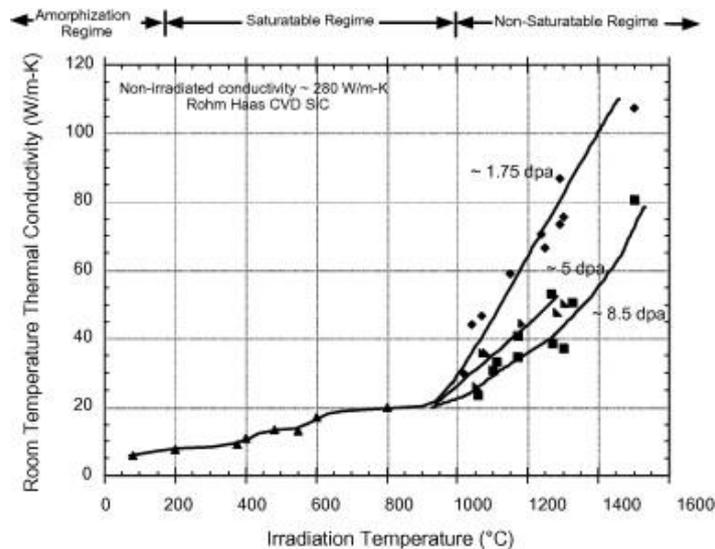


Figure I- 13 : Conductivité thermique à température ambiante du SiC irradié dans les différents domaines d'amorphisation, saturable et non saturable [Snead et coll., 2007]

Ces différents défauts sont des points de diffusion très efficaces des phonons et conduisent à une conductivité thermique très faible du matériau : dans ce « régime de saturation » (de 200°C à approximativement 1000°C), la conductivité thermique peut être saturée avec des doses d'irradiation suffisamment importantes (quelques dpa vers 500°C à la dizaine de dpa à 1000°C). De plus, aux forts taux d'endommagement, si le phénomène de diffusion des phonons au niveau de ces défauts excède la diffusion phonon-phonon, la conductivité thermique peut alors devenir indépendante de la température.

### **I-4.1.3.3 Régime non saturable**

Enfin, à de plus hautes températures, les boucles de dislocation deviennent le type de défauts majoritaires. A partir de 1200°C, les lacunes ont suffisamment d'énergie pour devenir mobiles et former des cavités. Dans ce domaine « non saturable », la conductivité thermique dépend à nouveau de la dose (au moins pour des doses inférieures à 10 dpa), mais est beaucoup plus grande que dans le régime saturable : à 1200°C et selon la dose celle-ci varie de 30 à 60 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Il apparaît donc que la température d'irradiation est un facteur déterminant dans les mécanismes d'endommagement du SiC. La conductivité étant directement reliée à la microstructure du matériau, elle dépend également de la température d'irradiation. Dans les RNR-G, la température de fonctionnement nominale serait aux alentours de 800°C-1000°C pour la gaine, ce qui implique que le SiC serait dans la zone de régime saturable, et sa conductivité thermique connaîtrait une chute importante avec l'irradiation.

### **I-4.1.4 Effet couplé température/irradiation**

La figure I-14 montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour du SiC irradié à différentes températures. Tout d'abord et comme discuté précédemment, on peut voir que pour une irradiation à 800°C, la conductivité thermique semble tendre vers une valeur seuil avec l'augmentation de la dose (Figure I- 14-a) (valeurs de conductivité très proches pour les doses 1,94 dpa et 4,3 dpa). Ensuite, la conductivité thermique à température ambiante est d'autant plus faible que la température d'irradiation est faible (Figure I- 14-a et Figure I- 14-b).

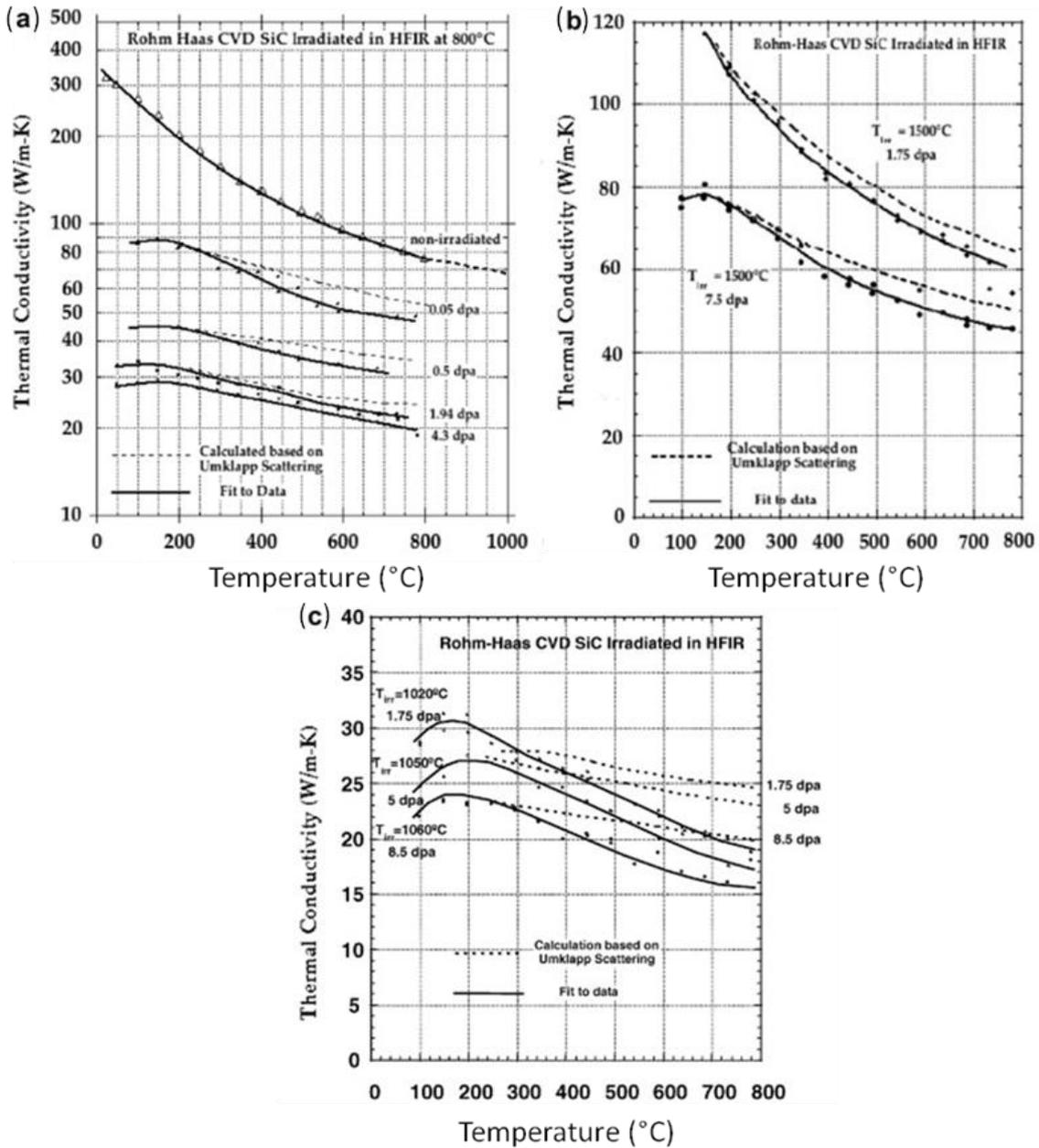


Figure I- 14 : Effet de la température sur la conductivité thermique du SiC irradié, (a)  $T_{irr}=800^\circ\text{C}$ , (b)  $T_{irr}=1500^\circ\text{C}$  et (c)  $T_{irr}=1020-1060^\circ\text{C}$  [Snead et coll., 2007]

Pour le SiC irradié à  $800^\circ\text{C}$ ,  $1020^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$ , à des dose proches de 1 dpa, la conductivité thermique chute avec l'augmentation de la température de mesure. Cette décroissance indique que, en plus de la diffusion des phonons au niveau des défauts d'irradiation, des phénomènes de diffusions phonons-phonons ont lieu. En revanche, avec l'augmentation de la dose, cette décroissance devient moins marquée. Cette baisse de conductivité thermique avec la température de mesure indique également qu'il n'y a pas de recuit des défauts pour des températures de mesure inférieures à la température d'irradiation. Enfin, pour des irradiations conduites à  $800^\circ\text{C}$  et  $1050^\circ\text{C}$ , la conductivité thermique aux plus fortes fluences atteint une valeur comprise entre  $20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Il semble que ces valeurs soient les valeurs limites (maximales) de la conductivité thermique du SiC dans ces conditions.

### I-4.1.5 Conclusion

Les études menées par Snead portent principalement sur la caractérisation du SiC CVD sous irradiation. Il ressort que la température d'irradiation joue un rôle prépondérant dans le type de défaut créé lors de l'irradiation. A basse température, le SiC s'amorphise rapidement, provoquant une chute très importante de la conductivité thermique ( $k < 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Entre 200°C et 1000°C, la conductivité thermique du SiC peut être saturée pour des doses proches de 20 dpa. Au dessus de 1000°C, la migration des lacunes permet la formation de cavités, la microstructure n'est plus saturable, et la chute de la conductivité est moins importante. Dans les conditions envisagées, la conductivité thermique du SiC CVD n'excède pas  $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 1000°C. Cette valeur constitue d'ailleurs la valeur maximale de la conductivité thermique de tout matériau à base SiC (SiC CVD, SiC avec ajouts de frittage,  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ ). Mais si le SiC monolithique présente une conductivité bien supérieure à  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 1000°C (critère spécifié pour la gaine du combustible), ce n'est pas le cas des  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ .

### I-4.2 Propriétés thermiques des $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

Comme le montre la Figure I- 15, la conductivité des  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  est très largement inférieure à celle du SiC monolithique. Ceci est dû à la structure particulière des CMC.

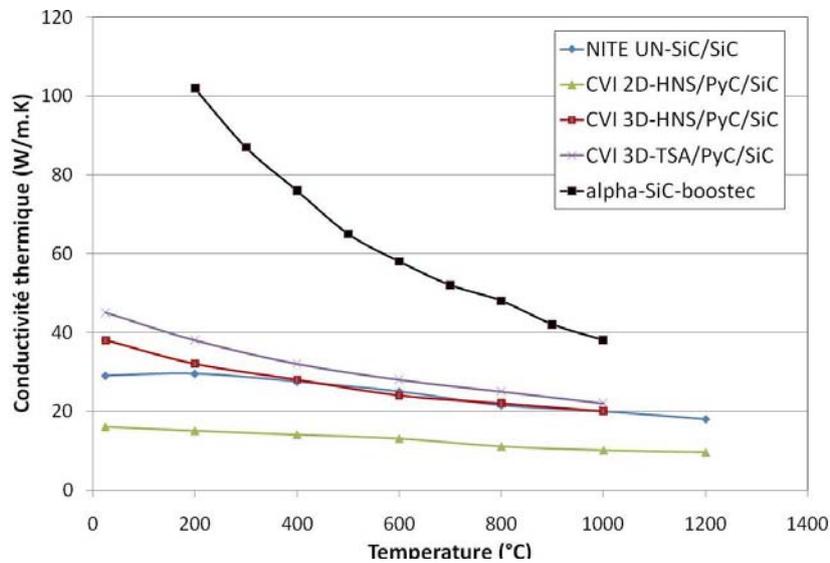


Figure I- 15: Conductivité thermique en température de différents matériaux à base SiC

La porosité, plus ou moins élevée selon le procédé, la pureté de la matrice, le type de fibres et de préformes ainsi que l'interphase de PyC sont autant d'éléments qui influencent grandement la conductivité thermique des CMC. Il est en plus de cela nécessaire de considérer l'environnement de la gaine : la conductivité thermique est fortement diminuée en température et sous flux neutronique intense. Afin d'améliorer la conductivité thermique, il est nécessaire de bien comprendre l'importance des différents éléments (constituants et environnement) sur cette propriété.

#### I-4.2.1 Utilisation de fibres de dernière génération

Dès les premières études sur les composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  pour des applications nucléaires, l'importance des fibres sur les propriétés thermiques a été mise en évidence. L'utilisation de fibres stœchiométriques de dernière génération (HNS, TSA3) permet d'augmenter significativement la diffusivité thermique des  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  (Figure I- 16) [Yamada et coll., 2002, 2004] [Youngblood et coll.,

**2004]**. La plus grande pureté de ces fibres leur confère une conductivité supérieure à celle de la Hi Nicalon ( $64 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la TSA3,  $18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la HNS et seulement  $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la Hi Nicalon à l'ambiante), mais également une meilleure tenue à l'irradiation [Youngblood et coll., 1998], [Hinoki et coll., 2002]. En revanche, tout comme le SiC, la conductivité thermique de ces fibres diminue avec la température. L'évolution de la conductivité thermique de ces fibres sous irradiation n'a en revanche jamais été mesurée.

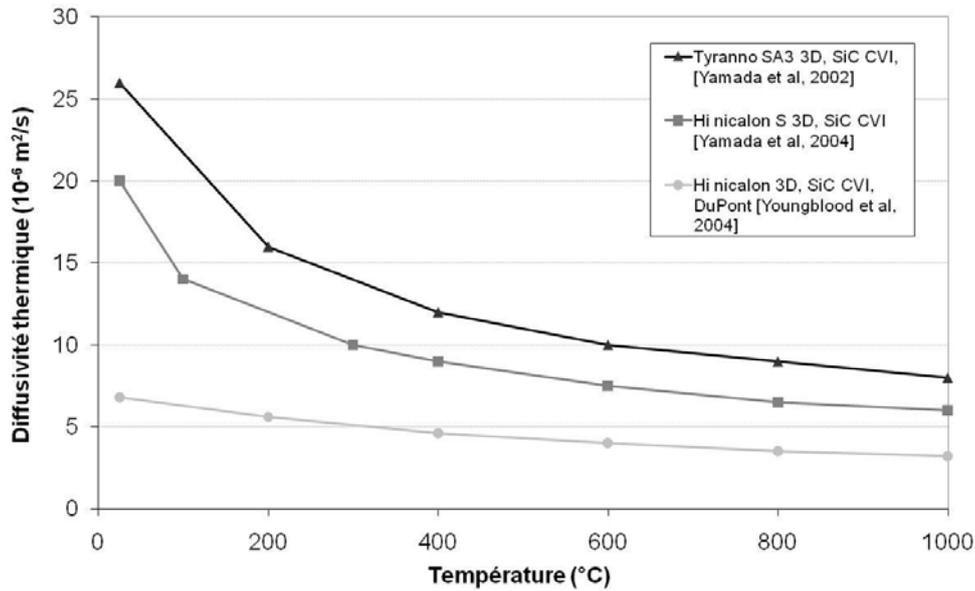


Figure I- 16 : Evolution de la diffusivité thermique de composites SiC/SiC en fonction de la température et pour différentes fibres

#### I-4.2.2 Type de préforme

L'utilisation de préforme 3D permet d'augmenter la conductivité thermique transverse des composites [Katoh et coll., 2006] (Figure I- 17). Les travaux de Yamada montrent l'effet positif de la quantité de fibres orientées dans l'axe Z sur la diffusivité thermique des composites considérés. Il est alors possible d'obtenir des composites présentant une conductivité thermique transverse de l'ordre de  $25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1000^{\circ}\text{C}$  en utilisant les fibres stœchiométriques TSA3 [Yamada et coll., 2004].

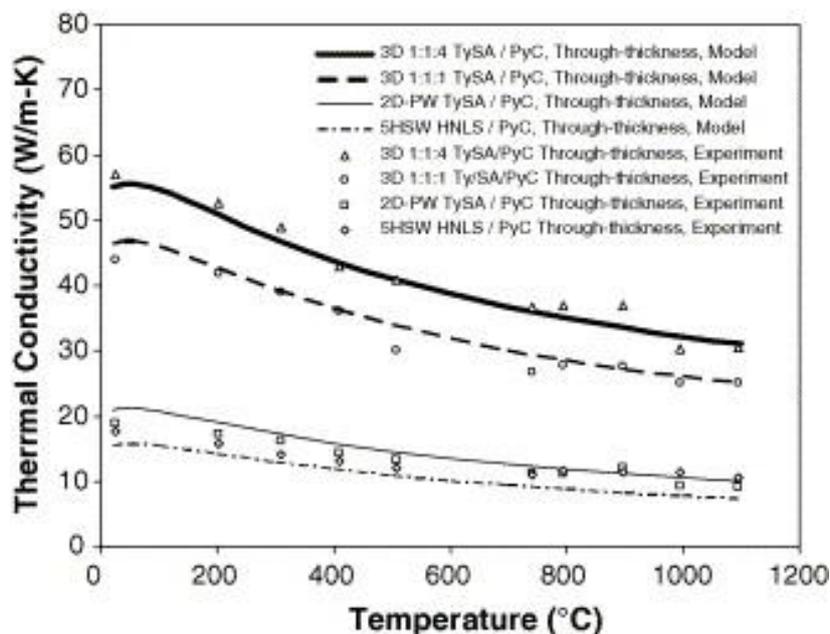


Figure I- 17 : Evolution de la conductivité thermique avec la température pour différents composites, avec renfort 3D ou 2D [Katoh et coll., 2006].

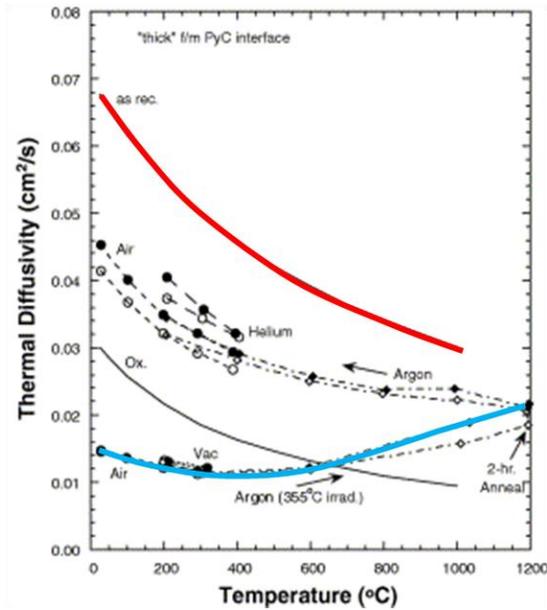
Cependant, dans le cadre de la mise au point de matériaux de gainage pour les réacteurs à caloporteur gaz, l'épaisseur visée se situe autour de 1 mm. Il est donc difficile d'envisager l'utilisation de préformes purement 3D : l'utilisation de préformes Guipex, avec des fils plus ou moins transverses devrait néanmoins permettre une légère augmentation de la conductivité du composite.

#### I-4.2.3 Procédé

Le procédé de densification permet de contrôler le taux de porosité résiduelle, mais définit également la pureté de la matrice. L'imprégnation par CVI conduit à des CMC plutôt poreux (10-15%), mais avec une matrice très pure, le procédé NITE permet de réaliser des composites vierges de porosité, mais avec des ajouts de frittage en grande quantité. La conductivité thermique des NITE est malgré tout supérieure à celle des composites SiC CVI [Katoh et coll., 2002]. L'utilisation de procédés hybrides CVI-RMI ou CVI-PIP permet également de combler la porosité résiduelle, mais conduisent à l'élaboration de matrices peu pures contenant du carbone libre ou des traces de métaux.

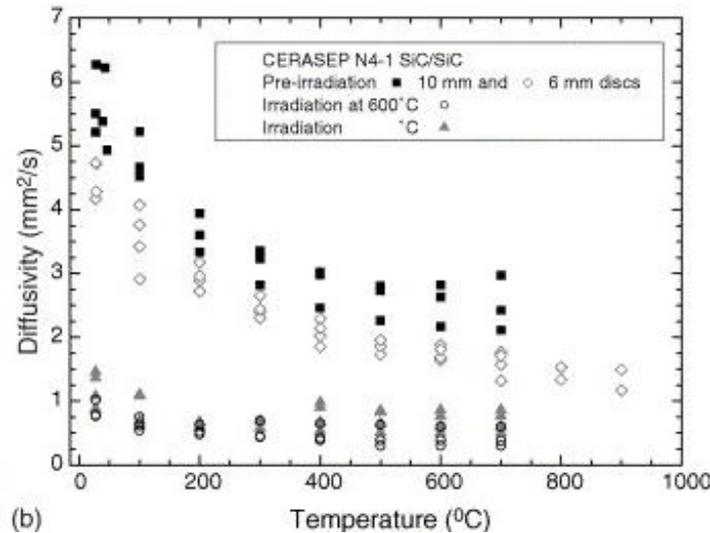
#### I-4.2.4 Effet de l'environnement (irradiation, température)

Il y a encore peu d'études systématiques sur le comportement sous irradiation en termes de conductivité thermique des composites SiC<sub>f</sub>/SiC. La plupart de celles-ci portent sur les SiC<sub>f</sub>/SiC pour la fusion nucléaire. Les premiers travaux sur le sujet sont ceux de Snead, et portent sur la caractérisation de composites à fibres Nicalon. Une chute de conductivité de 7 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 1000°C est observée après une irradiation aux neutrons (4,3 dpa-SiC, 500°C) [Snead et coll., 1996]. Youngblood a mesuré l'effet de l'irradiation (7,1 dpa-SiC, 350°C) sur des composites Dupont I-CVI et fibres Nicalon : à 1000°C la diffusivité des composites chute de 3 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à 1,6 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (soit ≈ 6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, voir Figure I- 18) [Youngblood et coll., 2004]. Ceci représente une chute de près de 60 % par rapport à la conductivité originale.



**Figure I- 18: Diffusivité thermique d'un composite SiC/SiC en fonction de la température**  
**Rouge : non irradié, Bleu : après irradiation**  
**Composite : Dupont, I-CVI, fibres Nicalon**  
**Irradiation : Neutrons rapides ( $E > 0,1$  MeV, 7,1 dpa) à 350°C [Youngblood et coll., 2004]**

Plus récemment, H. Hegeman a entrepris une importante campagne d'irradiation aux neutrons de différents CMC SiC<sub>f</sub>/SiC [Hegeman et coll., 2005]. Pour l'instant, seuls les résultats concernant l'évolution de la diffusivité thermique après irradiation des composites CERASEP-N4.1 (3D, Hi Nicalon CVI,  $\alpha_{\text{vierge}} \approx 3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 700°C) ont été publiés (Figure I- 19). La diffusivité thermique après irradiation est insuffisante par rapport au critère fixé de  $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , puisque celle-ci est inférieure à  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , soit  $4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 700°C.



**Figure I- 19 : Diffusivité thermique en fonction de la température pour un composite SiC/SiC irradié**  
**Composite : CERASEP-N4.1**  
**Irradiation : Neutrons rapides ( $E > 0,1$  MeV) 600°C et 900°C, 4-5 dpa [Hegeman et coll., 2005]**

Dans tous les cas rencontrés, l'utilisation de fibres Nicalon et Hi Nicalon ne permet pas d'atteindre le seuil de  $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Les rares valeurs de conductivité thermique sous irradiation de CMC 2D avec des fibres de dernière génération sont issues de simulations. C'est le cas des travaux de Jones, qui

portent sur l'étude de CMC 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC avec des fibres conductrices Tyranno SA3 et matrice CVI [Jones et coll., 2002]. Pour une irradiation à 200°C, la conductivité thermique chute de 34 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à moins de 6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 200°C. Pour une irradiation à 1000°C, la conductivité thermique chute de 26 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à moins de 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 1000°C. Un modèle a également été développé par Katoh pour prédire la conductivité thermique en fonction de la température d'irradiation pour une température de mesure donnée [Katoh et coll., 2004]. Celui-ci se base sur de nombreuses études sur le comportement du SiC CVD sous irradiation. Les résultats sont présentés sur la Figure I- 20.

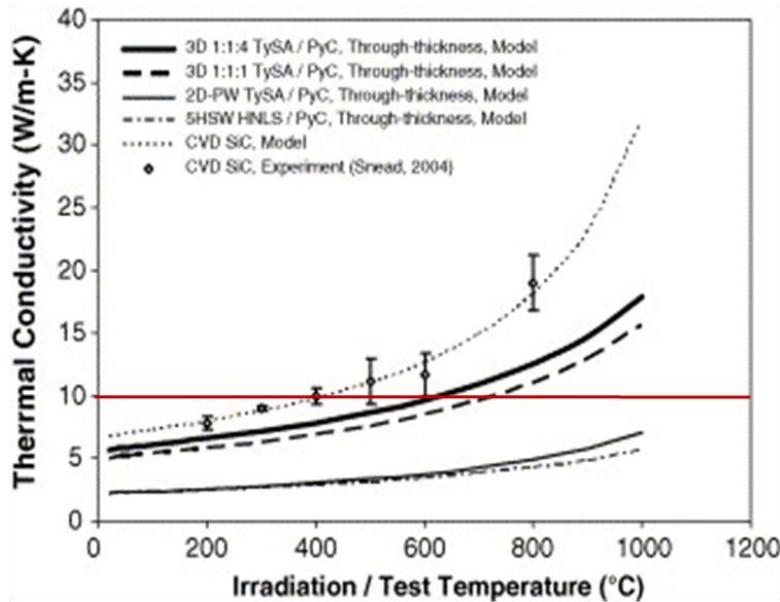


Figure I- 20 : Prédiction de la conductivité thermique de différents types de CMC SiC<sub>f</sub>/SiC, en fonction de la température d'irradiation et de mesure [Katoh et coll., 2004]

On constate que l'utilisation de renfort 2D ne permet pas d'obtenir des composites avec une conductivité supérieure à 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 1000°C, et cela malgré l'utilisation de fibres conductrices.

Katoh résume les propriétés thermiques sous irradiation des principaux types de CMC étudiés dans le cadre des programmes pour la fusion nucléaire (Tableau I- 3) [Katoh et coll., 2007]. Il est possible d'en tirer des informations intéressantes pour la réalisation de matériaux de gainage pour les réacteurs à caloporteur gaz. L'utilisation de composites 2D élaborés par CVI ne permet pas d'atteindre la valeur de 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Quant aux composites NITE, qui présentent une conductivité thermique élevée malgré une architecture fibreuse 2D (compatible avec la réalisation de pièces fines), il n'y a pas encore de valeurs de conductivité thermique sous irradiation à 1000°C. De plus, le caractère fragile des NITE, ainsi que l'interphase de PyC épaisse rendent leur utilisation incompatible avec le cahier des charges des matériaux de gainage dans les RNR-G.

Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2D CVI	3D CVI	NITE
Non irradié, 500°C	≈15	25-40	15-40
Non irradié 1000°C	≈10	20-30	10-30
Irradié, 500°C	2-3	5-8	-
Irradié, 1000°C	4-6	12-18	-

Tableau I- 3 : Résumé des propriétés thermiques des composites SiC<sub>f</sub>/SiC irradiés (fibres TSA3)

Ainsi la conductivité thermique des SiC<sub>f</sub>/SiC dans les conditions de fonctionnement, à savoir 1000°C sous flux neutronique intense, ne répond pas aux exigences du RNR-G. L'utilisation de fibres plus conductrices, associées à un procédé permettant l'élaboration de composites denses est une voie à privilégier pour améliorer la conductivité thermique des SiC<sub>f</sub>/SiC. Il semble également nécessaire de travailler sur le tissage des préformes, car l'architecture fibreuse a un rôle prépondérant sur la conductivité transverse des CMC.

Cependant, les propriétés intrinsèques du SiC semblent être le facteur limitant pour optimiser la conductivité thermique des SiC<sub>f</sub>/SiC. En effet, le SiC est relativement sensible à l'irradiation, et le grand nombre de défauts créés lors de l'irradiation conduit à la chute de la conductivité thermique. Snead et Senor ont reporté que du SiC élaboré par CVD, extrêmement pur et très conducteur à température ambiante, présentait une chute de conductivité très importante après une irradiation à 1000°C [Snead, 2004] [Senor et coll., 1996]. La conductivité thermique à température ambiante chute alors de près de 300 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à seulement 20 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Cette valeur très faible constitue même une valeur limite de conductivité thermique : pour des conditions d'irradiation similaires (neutrons rapides, 26 dpa, 1000°C), aucun composite SiC<sub>f</sub>/SiC ne pourra présenter une conductivité thermique supérieure à 20 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. En partant de cette observation, Youngblood et Senor ont défini la grandeur  $K_{irr}/k_0$ , qui est le rapport de la conductivité thermique après irradiation sur la conductivité thermique du matériau vierge (Figure I- 21) [Youngblood et coll., 2004-1] [Senor et coll., 2003]. Ce rapport permet de comparer le comportement thermique de différents matériaux à base SiC (composites SiC<sub>f</sub>/SiC et SiC monolithique). Il permet également de comparer l'effet de l'irradiation sur la conductivité thermique de chacun des constituants.

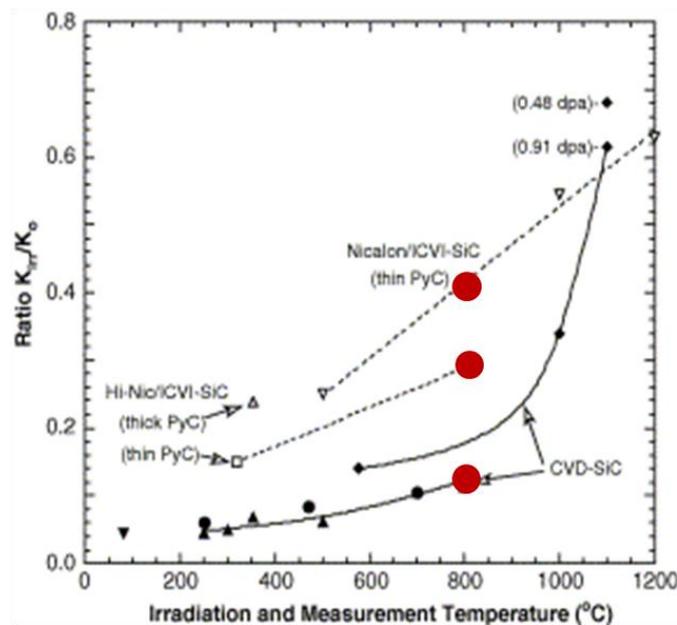


Figure I- 21 : Evolution du rapport  $K_{irr}/k_0$  avec la température pour différents matériaux SiC [Youngblood et coll., 2004-1]

Pour le SiC CVD, qui présente la plus grande conductivité thermique, le ratio  $k_{irr}/k_0$  est très faible et constitue une valeur limite (chute maximale de la conductivité thermique du fait de l'irradiation) : à 800°C,  $k_{irr}/k_0 = 0,1$ . Au contraire, dans les SiC<sub>f</sub>/SiC, la porosité, les impuretés présentes dans les fibres ainsi que l'interphase sont autant de résistances thermiques. L'effet de l'irradiation sur la conductivité thermique est alors moindre. Le rapport  $k_{irr}/k_0$  augmente. Il est même possible de définir une valeur maximale de ce ratio (associé à une chute minimale de la conductivité thermique du fait de

l'irradiation), en considérant un composite très peu conducteur ( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  2D, I-CVI, Nicalon, 12% de porosité) : pour une irradiation conduite à 800°C le rapport  $k_{\text{irr}}/k_0$  à 800°C est égal à 0,4 [Senor et coll., 2003], [Youngblood et coll., 2004-1] [Hollenberg et coll., 1995].

L'utilisation de fibres plus conductrices Hi Nicalon ( $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  contre  $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la Nicalon) permet certes d'augmenter la conductivité thermique du composite, mais le rapport  $k_{\text{irr}}/k_0$  diminue ( $k_{\text{irr}}/k_0 = 0,3$  à 800°C). Youngblood met donc en évidence que plus le matériau ( $\text{SiC}$  ou  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ ) est conducteur, plus la chute de conductivité thermique liée à l'irradiation est importante [Youngblood et coll., 2004-1]. En d'autres termes, toute augmentation de la conductivité thermique des  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  a pour effet de rendre ces matériaux plus sensibles aux effets de la température et de l'irradiation.

## **I-5 Conclusion**

Ainsi, malgré les avancées possibles en termes de procédé, du type de fibres et de préformes c'est bel et bien la nature du  $\text{SiC}$  et son endommagement sous irradiation qui limite fortement la conductivité thermique des CMC à base  $\text{SiC}$  et qui ne permet pas une réelle amélioration de la conductivité thermique des  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  en température et sous irradiation. Pour optimiser la conductivité thermique des CMC à base de fibres  $\text{SiC}$ , il est donc nécessaire de s'affranchir des mécanismes de diffusion des phonons qui conduisent à la chute de conductivité thermique du  $\text{SiC}$ : le processus umklapp qui prédomine à haute température, et la diffusion des phonons au niveau des défauts liés à l'irradiation. Une voie possible pour améliorer la conductivité thermique des CMC est d'utiliser une nouvelle matrice en remplacement du  $\text{SiC}$ , qui présenterait une meilleure tenue sous irradiation, et ainsi une conductivité thermique en température et sous irradiation supérieure à celle de  $\text{SiC}$ .



## Chapitre II: Vers de nouveaux CMC

*Certains carbures inter-métalliques, du fait de leur caractère métallique ont une conductivité thermique qui augmente avec la température (le processus umklapp n'est pas prédominant). C'est notamment le cas du carbure de titane. Il est donc possible que la conductivité thermique de ces composés soit moins sensible aux effets de l'irradiation et de la température.*

### II-1 Conductivité thermique du carbure de titane

#### II-1.1 Généralités

Le carbure de titane est un composé semi-métallique qui appartient à la famille des carbures de métaux de transition du groupe IV. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl (Figure II- 1). Dans la maille, les atomes métalliques forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone sont localisés dans les interstices octaédriques.

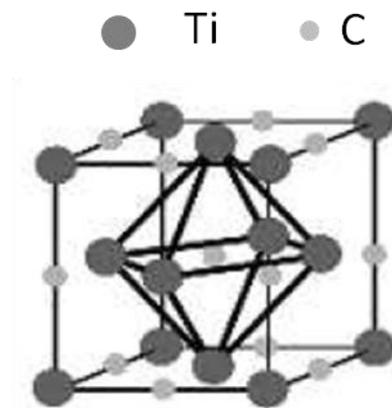


Figure II- 1 : Structure cristalline du TiC

Le groupe spatial du TiC est  $Fm\bar{3}m$  avec un paramètre de maille  $a_{TiC} = 0,4328$  nm pour le TiC stœchiométrique. La phase cfc de carbure de titane  $TiC_x$  possède un large domaine d'existence ( $0,5 < x < 0,98$ , Figure II- 2-a), avec un paramètre de maille  $a$  qui varie en fonction de la composition (Figure II- 2-b). Ce comportement est expliqué par la présence de lacunes de carbone dans le réseau. Le paramètre de maille le plus élevé est obtenu pour un rapport  $C/Ti \approx 0,85$  et non pour le composé stœchiométrique [Pierson, 1996].

Bien que le carbure de titane soit classé comme matériau à liaisons métalliques, il présente également un degré de liaisons covalentes et de liaisons ioniques. La nature covalente entre les atomes métal-carbone résulte de l'interaction des électrons de la couche 2p du carbone, et des électrons de la couche 3d du titane. La nature ionique des liaisons du TiC résulte du transfert d'électrons du métal vers le carbone. Enfin la nature métallique provient de la densité d'électrons au dessus du niveau de Fermi. L'ensemble de ces caractéristiques est à l'origine des propriétés intéressantes du TiC (Tableau II- 1). La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent, et les conductivités électrique et thermique le sont par le caractère métallique [Pierson, 1996].

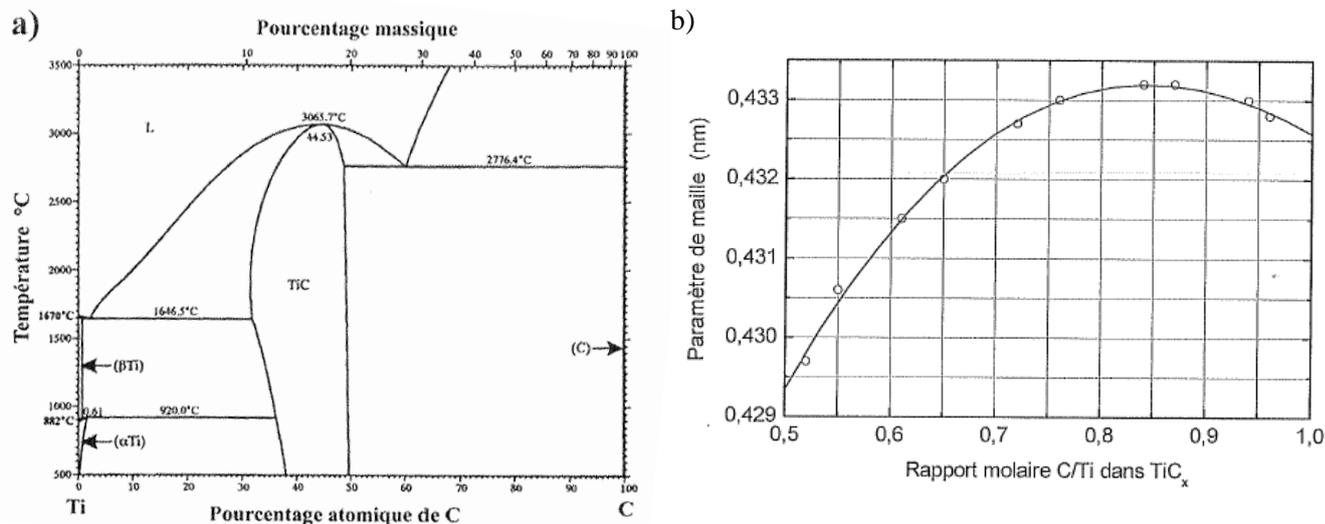


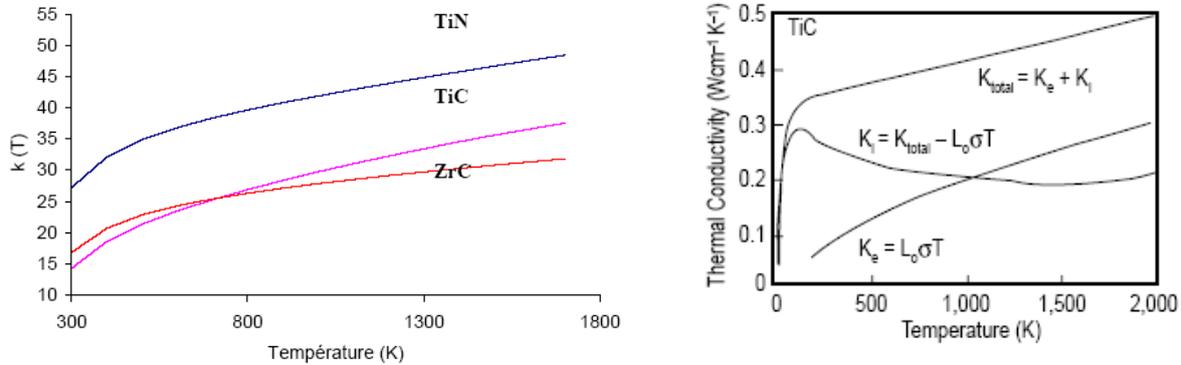
Figure II- 2 : (a) Diagramme de phase Ti-C [Okamoto, 2000]  
 (b) Evolution du paramètre de maille avec la stœchiométrie [Pierson, 1996]

Caractéristiques et propriétés	TiC	SiC- $\alpha$
Structure cristalline et paramètre de maille	cfc de type NaCl a = 0,4328 nm	Maille hexagonale a = 0,308 nm et c = 1,5 nm
Groupe spatiale	<i>Fm3m</i>	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>
Composition	TiC <sub>0,47</sub> à TiC <sub>0,99</sub>	SiC
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	59,91	40,1
Densité	4,91	3,2
Point de fusion (°C)	3067	2760
Energie de liaison (eV)	14,6	9,42
Chaleur spécifique Cp (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	33,80	27,69
Conductivité thermique à l'ambiante (W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	10-21	114
Coefficient de dilatation thermique CDT x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (ambiante-1000°C)	7,40	1,1
Résistivité électrique (μΩ.cm <sup>-1</sup> )	50±10	108-1010
Dureté Vickers (Mpa.m <sup>0,5</sup> )		
Module d'élasticité (Gpa)	410-510	415
Coefficient de poisson	0,30	0,16
Résistance à l'oxydation	Légère oxydation à l'air à 800°C	Oxydation à l'air à partir de 1000°C
Résistance chimique	Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec HNO <sub>3</sub> et HF	Résiste assez bien aux acides

Tableau II- 1 : Propriétés et caractéristiques du TiC et du SiC [Pierson, 1996]

## II-1.2 Conductivité thermique du carbure de titane

Différentes études ont été menées afin de comprendre les mécanismes de conduction de la chaleur dans ces matériaux. Taylor a été le premier à observer que la conductivité thermique du TiC polycristallin augmente avec la température à partir de 300 K [Taylor, 1961]. Ce comportement est plus généralement observé pour les carbures et les nitrures des métaux de transition (Figure II- 3).



**Figure II- 3 : Evolution de la conductivité thermique avec la température**

(a) Quelques exemples de carbures métalliques de transition [L. David, 2006]

(b) Composante phonique et électrique de la conductivité thermique du TiC [Taylor, 1961]

L'évolution singulière de la conductivité thermique de ces matériaux en fonction de la température n'est pas encore bien élucidée. La conductivité thermique des carbures et des nitrures semi-métalliques possède une composante phonique  $k_p$  et une composante électronique  $k_e$  si bien que la conductivité thermique s'exprime de la façon suivante:

$$k = k_e + k_p \quad \text{Equation II- 1}$$

La composante phonique est prépondérante aux plus faibles températures où les électrons sont peu mobiles. La grande concentration de défauts qui sont des sites de diffusion des phonons mais également des électrons explique alors la faible conductivité des carbures de transition métalliques (Figure II- 3 (a) et (b)). Aux plus faibles températures, la conductivité thermique des carbures covalents (SiC) est bien supérieure à celle du TiC (souvent supérieure à  $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le SiC et proche de  $15\text{-}25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le TiC). En revanche, la composante électrique devient dominante aux plus hautes températures, et on observe alors une augmentation de la conductivité thermique. Williams est le premier à avoir tenté d'expliquer ce comportement inhabituel en se basant sur la loi de Wiedmann-Franz qui relie les propriétés thermiques et électriques des matériaux métalliques [Williams, 1998].

### II-1.2.1 Loi de Wiedmann-Franz

Selon Williams, il n'est pas nécessaire d'évoquer de nouveaux processus de transfert dans la matière. En effet, la hausse de la conductivité thermique avec la température est expliquée par la loi empirique de Wiedmann-Franz qui s'applique généralement aux métaux et qui relie conductivité thermique et résistivité électrique de la façon suivante :

$$k_e = \frac{L_0 T}{\rho} \quad \text{Equation II- 2}$$

Où  $L_0$  est la constante de Lorentz,  $T$  la température et  $\rho$  la résistivité du matériau considéré.

Pour les métaux purs,  $\rho$  peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\rho = aT + b \quad \text{Equation II- 3}$$

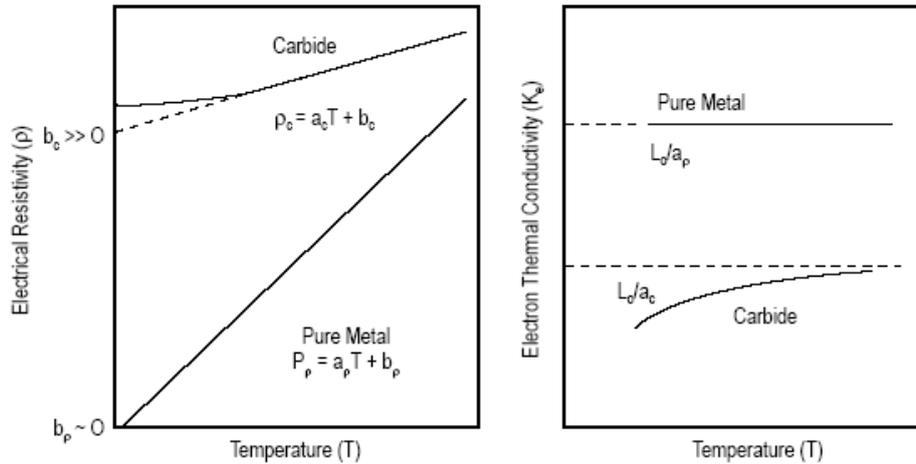
Le coefficient  $a$  est positif, décrivant le fait que la résistivité d'un métal augmente avec la température (sous l'effet de l'agitation thermique, les vibrations du réseau « gênent le passage des électrons », voir Figure II- 4). Le coefficient  $b$  exprime la résistivité résiduelle à 0 K. Pour un métal pur, celle-ci est théoriquement nulle. En injectant Eq. II-3 dans Eq. II-2, on peut alors exprimer la conductivité thermique de la façon suivante :

$$k_e = L_0 T (aT + b) \quad \text{Equation II- 4}$$

Afin de déterminer l'évolution de  $k_e$  avec la température, il suffit alors de calculer la dérivée  $dk_e/dT$  :

$$dk_e / dT = \frac{L_0 b}{(aT + b)^2} \quad \text{Equation II- 5}$$

On constate alors que la pente  $dk_e/dT$  a le même signe que  $b$ .

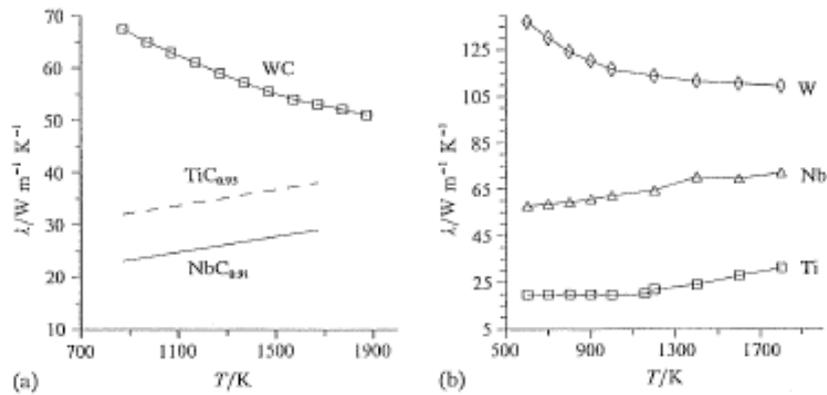


**Figure II- 4 : Comparaison de la résistivité électrique et de la conductivité thermique d'origine électronique en fonction de la température dans les métaux purs et les carbures [Williams, 1998]**

Pour les métaux purs, la résistivité électrique est presque nulle à 0 K et  $b$  tend vers 0. En revanche, du fait de la sous stœchiométrie des carbures de transition métalliques, ceux-ci présentent une résistivité résiduelle à 0 K plus importante (Figure II- 4). Pour  $b$  non nul, la pente  $dk_e/dT$  devient positive. Ainsi, Williams explique par le biais d'une loi empirique que la hausse de  $k_e$  dans les carbures métalliques est liée aux défauts présents dans le matériau.

### II-1.2.2 Effet de stœchiométrie et caractère métallique du TiC

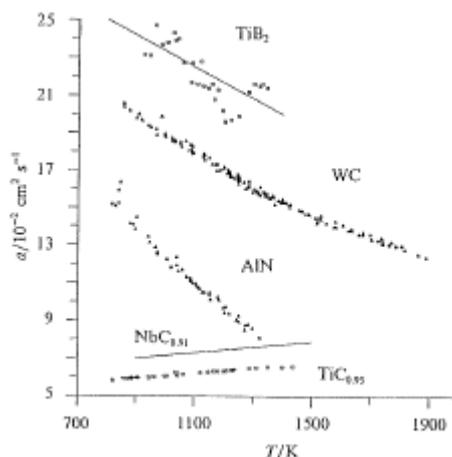
Les travaux d'Emelyanov s'appuient davantage sur la particularité du TiC pour expliquer ce comportement inhabituel. Selon lui, la sous-stœchiométrie, ainsi que le caractère métallique sont deux composantes qui peuvent expliquer l'évolution singulière de la conductivité thermique du TiC avec la température [Emelyanov, 1994]. Tout d'abord il fait remarquer l'évolution similaire de la conductivité thermique des carbures de transitions métalliques ( $\text{TiC}_x$ ,  $\text{NbC}_x$  et WC) et du métal de transition correspondant (Ti, Nb et W) : alors que celle-ci augmente pour le titane et le carbure de titane, elle diminue pour le tungstène et le carbure de tungstène (Figure II- 5, (a) et (b)). La conductivité thermique de ces matériaux est donc grandement influencée par les liaisons métalliques présentes dans ces composés et la hausse de  $k_e$  avec la température du TiC semble due au métal Ti.



**Figure II- 5 : Evolution de la conductivité thermique avec la température pour différents métaux et leurs carbures associés [Emelyanov, 1994]**

Ensuite, la stœchiométrie semble jouer un rôle primordial. Alors que les composés stœchiométriques présentent une conductivité généralement importante à température ambiante et qui diminue avec la température (similaire en ce sens à celle de composés covalents comme SiC), la conductivité thermique des carbures métalliques non stœchiométriques, bien que plus faible à température ambiante, augmente avec la température (Figure II- 6).

Dans les composés stœchiométriques, la contribution phonique est bien plus importante que dans les composés sous stœchiométriques du fait de la plus faible concentration en défauts. Bien que la conductivité électronique de ces composés soit probablement élevée (voir la conductivité thermique de W à température ambiante, Figure II- 5), avec l'augmentation de la température, la diffusion des phonons par le processus umklapp devient importante, conduisant à une chute de la conductivité thermique globale du matériau. La composante électronique suit probablement celle du métal pur, mais reste masquée par la composante phonique : c'est le processus umklapp qui est prépondérant.



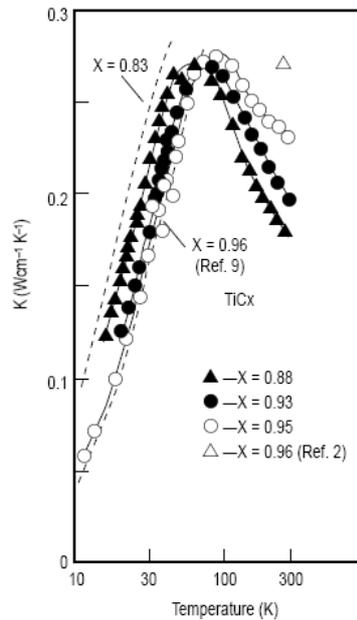
**Figure II- 6 : Evolution de la diffusivité thermique avec la température de différents carbures, effet de la stœchiométrie [Emelyanov, 1994]**

Pour les composés sous-stœchiométriques, la conductivité thermique est relativement faible à température ambiante.  $k_e$  et  $k_p$  sont très limitées du fait de la grande concentration de défauts. Ceci entraîne une faible conductivité thermique en comparaison de matériaux exempts de tels défauts. Avec l'élévation de la température, la composante phonique est peu affectée, alors que la conductivité électronique se conduit comme celle du métal correspondant : celle-ci augmente pour TiC. A haute température, il y a ainsi compétition entre plusieurs phénomènes :

- ✓ la densité d'électrons dans la bande de conduction augmente avec la température, permettant une meilleure conduction de la chaleur
- ✓ la probabilité de collision des électrons avec d'autres électrons ou avec des phonons augmente avec la température
- ✓ la diffusion des phonons par le processus umklapp est peu dépendante de la température du fait du grand nombre de défauts initialement présents dans le matériau

Pour le TiC, l'augmentation de la conductivité thermique semble donc être due à l'augmentation de la densité d'électrons dans la bande de conduction, et à la présence de nombreux défauts, limitant la composante phonique aux basses comme aux hautes températures ( $k_p$  ne contribue pas à la conductivité thermique). Enfin, toujours selon Emelyanov, la sous-stœchiométrie pourrait induire un « renforcement » du caractère métallique du matériau. En effet, le paramètre de maille  $a_{\text{TiC}}$  diminue lorsque le rapport C/Ti diminue, tendant vers la valeur d'un métal pur (ici Ti). Ainsi, les carbures de transition qui présentent le plus faible ratio carbone/métal ont le caractère métallique le plus marqué. Les lacunes non métalliques ont donc deux effets contradictoires :

- ✓ Les lacunes de carbone sont des sites de diffusion des phonons et des électrons qui limitent les conductivités phonique et électronique dans le TiC
- ✓ Les lacunes conduisent à un renforcement du caractère métallique du TiC (plus de liaisons Ti-Ti), et donc à une plus grande densité d'électrons dans la bande de conduction lorsque la température est élevée [Radosevich et coll., 1970]



**Figure II- 7 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour du TiC présentant différentes stœchiométries [Williams, 1998]**

Les rares études qui traitent de l'influence de la stœchiométrie sur la conductivité thermique du TiC se limitent aux basses températures. Dans ces régimes, où la densité d'électrons dans la bande de conduction est faible, la conductivité est alors assurée par la composante phonique, et diminue avec l'augmentation du nombre de lacunes non métalliques aux températures proches de la température ambiante (Figure II- 7).

### **II-1.3 Conclusion**

Ainsi, contrairement au carbure de silicium, la conductivité thermique du carbure de titane qui est principalement due à la composante électronique augmente avec la température malgré une concentration de défauts (lacunes) élevée, là où la composante phonique est quasi indépendante de la température (limité par les défauts). La composante électronique semble donc moins sensible à la création de défauts que la composante phonique. Dès lors, la conductivité thermique du TiC pourrait également être moins sensible à la création de défauts induits par irradiation que celle de SiC rendant intéressant l'utilisation du TiC comme matériau de gainage. On se propose ainsi de remplacer la matrice SiC des CMC par du TiC.

### **II-2 Démarche**

Le but de l'étude est de trouver un matériau dont la conductivité thermique en température (800-1000°C) est peu dégradée lors d'une irradiation neutronique et reste supérieure à celle du SiC dans les mêmes conditions. Ce matériau sera ensuite utilisé comme matrice des CMC à fibres SiC. Nous avons postulé que le carbure de titane, de par le caractère partiellement électronique de sa conductivité thermique, pouvait répondre à cet objectif. On se propose donc de vérifier cette hypothèse en comparant le comportement et notamment l'évolution de la conductivité thermique à haute température (800°C-1000°C) de ces deux matériaux sous irradiation. Néanmoins, l'expérimentation en conditions réelles (en réacteur) exige des délais considérables, et impose également des contraintes

liées à la sécurité peu compatibles avec les délais d'un travail de thèse. La simulation expérimentale des conditions rencontrées par les matériaux dans les RNR-G, en exposant les matériaux à des conditions plus accessibles que les irradiations neutroniques et sur des durées réduites se présente comme une solution possible. L'effet de l'irradiation neutronique peut être simulé à l'aide de faisceaux d'ions lourds.

Ce type d'irradiations est largement utilisé pour étudier le comportement des matériaux sous irradiation. Le SiC a notamment fait l'objet d'un grand nombre d'études qui portent sur sa cinétique d'endommagement [Sorieul et coll., 2006], son amorphisation sous faisceau d'ions [Weber et coll., 1998], mais également sur sa recristallisation en température [McHargue et coll., 1993] [Heera et coll., 1995][Wendler et coll., 1998] [Grisola et coll., 1999]. Les ions utilisés sont soit des ions de hautes énergies, soit des ions lourds de basse énergie. Ce dernier type d'irradiation permet de créer suffisamment de dommages dans la matière pour juger de l'évolution d'une grandeur physique telle que la conductivité thermique, et peut, dans une certaine mesure, être jugé représentatif d'une irradiation neutronique. Les irradiations utilisées dans ce travail ont été réalisées avec des ions Kr de 74 MeV au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds et avec des ions Au de 4 MeV au CSNSM d'Orsay. Ce type d'irradiation conduit à des couches endommagées respectivement de 9,5  $\mu\text{m}$  et de 1  $\mu\text{m}$  pour le SiC. Les matériaux ainsi irradiés doivent ensuite être caractérisés en terme de conductivité thermique. En conséquence, la géométrie des matériaux irradiés doit être adaptée au profil d'endommagement induit par une irradiation aux ions lourds et les moyens de mesure des propriétés doivent être sélectionnés en fonction du volume à mesurer : quelques  $\mu\text{m}$  en surface.

## **II-2.1 Les techniques de caractérisation thermique des couches irradiées**

Les ions étant des particules chargées, leur probabilité d'interaction avec les atomes du réseau est très supérieure à celle des neutrons. De ce fait, le parcours des ions dans la matière est beaucoup moins important que celui des neutrons et l'irradiation par ions conduit à la formation d'une couche endommagée de quelques centaines de nm à quelques  $\mu\text{m}$  suivant l'énergie et la masse des ions utilisés. La mesure des propriétés thermiques des couches ainsi irradiées nécessite donc l'utilisation de techniques de mesure adaptées à l'étude de couches minces.

### **II-2.1.1 Généralités sur la mesure des propriétés thermiques**

Le principe général de la mesure d'une propriété thermique repose sur les trois étapes suivantes :

- ✓ la création d'une source de chaleur en surface du matériau à étudier
- ✓ la mesure du champ de températures associé à la diffusion, au sein du matériau, de la chaleur issue de la source
- ✓ le traitement des données expérimentales à partir de l'inversion d'un modèle direct de description de l'expérience

Basées sur ce principe, de nombreuses méthodes thermiques sont applicables aux couches minces. Il est possible de classer ces méthodes en fonction du régime temporel d'excitation thermique de l'échantillon et de la méthode de détection du champ de températures en surface de l'échantillon. Les méthodes utilisées en caractérisation thermique de couches minces sont les méthodes en régime

transitoire. En effet, la perturbation thermique produite par chauffage dynamique a la propriété d'être confinée dans un volume de diffusion dont la dimension dépend du temps, dans le cas d'excitations impulsionnelles, ou de la fréquence de modulation, dans le cas d'excitations modulées.

### II-2.1.2 Méthodes photothermiques

L'estimation de la conductivité thermique de films minces d'épaisseurs micrométriques et submicrométriques est largement traitée dans la littérature, comme par exemple dans [Bodnar et coll., 1996] [Cahill et coll., 2000] [Dilhaine et coll., 2004] [Gagliano, 2002] [Gillet, 1997] [Orain et coll., 2000] [Plamann, 1995]. Les différentes techniques expérimentales, utilisées dans ces références, consistent à mesurer la température de surface d'une face excitée thermiquement à l'aide d'une source laser comme le montre la Figure II- 8.

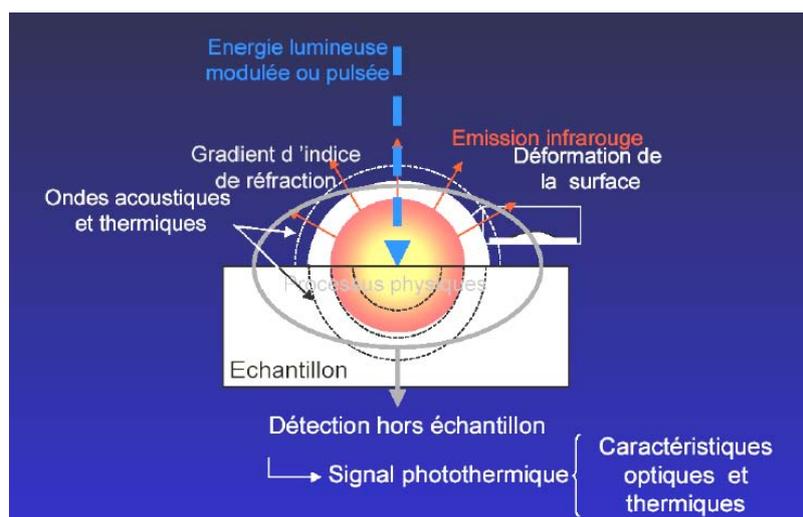


Figure II- 8 : Effets photothermiques et effets secondaires [David, 2006]

L'interaction générée entre le milieu étudié et la source de chaleur engendre des variations spatio-temporelles de la température donnant naissance à des effets constituant la base de plusieurs méthodes de contrôle non destructif. Les effets induits sont multiples : émission thermique, variation d'indice optique, variation du facteur de réflexion, émission acoustique, déformation mécanique. C'est la mesure de ces effets qui permet de remonter au champ de températures induit par l'excitation. Ce champ de températures dépend lui des propriétés thermiques du matériau étudié.

Les méthodes photothermiques utilisent des lasers pour échauffer les échantillons (faisceau pompe). Certaines d'entre elles permettent des analyses aux échelles temporelles ou fréquentielles adaptées aux films d'épaisseurs micro et/ou submicroniques.

#### II-2.1.2.1 La photoréflectance

La photoréflectance s'appuie sur la mesure de la modification du coefficient de réflexion du matériau avec la température, détectée par les variations d'intensité d'un faisceau laser "sonde" réfléchi. Un faisceau laser modulé en intensité (faisceau pompe) engendre dans le matériau une distribution de températures elle aussi modulée. En raison de la variation (faible mais non nulle) de l'indice de réfraction avec la température, la distribution spatiale de l'indice de réfraction comporte une contribution modulée faible. Etant fonction de l'indice de réfraction, la réflectance comporte une petite composante modulée qui peut être mesurée par détection synchrone de l'intensité réfléchie d'un

second laser (laser sonde, non modulé), de puissance suffisamment faible pour ne pas provoquer lui-même un échauffement du matériau. En focalisant les deux faisceaux laser à travers un microscope optique (on parle alors de microscopie par photoreflectance) et en choisissant une fréquence de modulation suffisamment élevée, c'est à dire une longueur de diffusion thermique suffisamment faible pour limiter la pénétration des ondes thermiques au sein du matériau, on peut atteindre un pouvoir de résolution élevé. Cette microscopie, notamment employée par L. David a permis la caractérisation thermique à température ambiante de matériaux irradiés par des ions lourds [David, 2006].

#### *II-2.1.2.2 La radiométrie Infra rouge Photothermique*

La radiométrie IR s'appuie sur la mesure du rayonnement infra rouge associé à l'excitation thermique du matériau étudié. La zone soumise au flux de chaleur généré par un laser émet un rayonnement dans l'infrarouge. La variation de température due à l'excitation étant relativement faible ( $\approx 10$  K), on peut supposer que le rayonnement infra rouge est proportionnel à la température. Un détecteur IR mesure le rayonnement et une détection synchrone permet de mesurer le gain et la phase de la fonction de transfert liant la température superficielle au flux, qui dépendent des propriétés thermo physiques du matériau étudié. La mesure de propriétés thermiques est alors envisageable à petite échelle (typiquement de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), cela dépend de la focalisation de la mesure et de l'excitation (fréquence). Cette technique a déjà été développée pour la caractérisation de couches minces. Citons par exemple les travaux effectués, dans le domaine de l'analyse de revêtements durs d'épaisseurs micrométriques par Martinsons [Martinsons et coll., 1998] et pour l'analyse de revêtements de chrome électrolytiques par Gagliano [Gagliano, 2002]. Cette méthode a également été utilisée pour la caractérisation des matériaux homogènes et des assemblages tri-couches à l'échelle du millimètre par Gervaise [Gervaise, 1999]. Une mesure de l'épaisseur de revêtements en utilisant la radiométrie infrarouge par l'analyse multi fréquentielle a été réalisée par Maillart [Maillart et coll., 2000]. Plus récemment la radiométrie IR a permis de déterminer la conductivité thermique et la résistance de contact de dépôt PVD de CuO (de 500 nm à 1580 nm) sur substrat de WC [Kusiak et coll., 2006].

#### *II-2.1.2.3 Choix de la technique*

Une précédente étude a porté sur la caractérisation thermique de couches irradiées par des ions lourds. Celle-ci était basée sur deux techniques : la photoréflectance et la microscopie thermique à sonde locale [David, 2006]. Cette étude a montré que la faible résolution en profondeur de la microscopie thermique à sonde locale ne permet pas la caractérisation complète de la couche irradiée. En outre, la mesure est extrêmement sensible à l'état de surface du matériau, conduisant à des incertitudes très importantes. Cette technique, qui n'est sensible qu'aux fortes variations de conductivité thermique n'apparaît pas adaptée. Des tendances plus intéressantes avaient été dégagées avec l'utilisation de la photoréflectance. Ces mesures avaient été réalisées au Laboratoire d'Optique Physique (LOP) de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI) de la ville de Paris. Malgré des résultats probants, il apparaît que cette technique de caractérisation est très lourde à mettre en œuvre, nécessitant de manière systématique un dépôt de titane (couche d'accroche) puis d'or sur la surface des échantillons pour que ceux-ci soient suffisamment réfléchissants. L'état de surface des matériaux doit également être très bon pour garantir une bonne réflectivité ainsi qu'une bonne focalisation des faisceaux laser : la technique très sensible aux défauts tels que les joints de grains ou la porosité donne une information très locale sur les propriétés thermiques des matériaux ainsi étudiés. Il semble également délicat de porter ce type de moyen de caractérisation en température : à notre connaissance, seule l'installation du CEA Ripault est capable de faire ce type de mesure en température [Le Houëdec et coll., 2004][Rochais et coll., 2005].

La radiométrie IR photothermique est en revanche plus adaptée à l'étude. Tout d'abord, la grande surface sondée (de l'ordre du mm) rend la technique moins sensible que la photoréflectance aux irrégularités de surface telles que les joints de grains ou la porosité du matériau. La mesure moyenne l'ensemble de ces artefacts, et est donc représentative du matériau aux échelles macroscopiques. Elle est ensuite très adaptée à l'étude de couche micrométrique : les fréquences utilisées de 10 Hz à 100 kHz permettent de sonder des épaisseurs de l'ordre du  $\mu\text{m}$  suivant les caractéristiques du matériau. Enfin, elle est relativement facile à mettre en œuvre (au moins en comparaison de la photoréflectance). Pour ces différentes raisons, nous avons choisi d'utiliser la technique de radiométrie IR pour la caractérisation des échantillons irradiés. Un tel équipement est disponible au laboratoire TREFLE (Transfert Ecoulement et Fluides Energétiques, Université de Bordeaux I) et a été adapté afin de pouvoir faire des mesures depuis la température ambiante jusqu'à 1200°C.

Une des caractéristiques de la radiométrie IR photothermique est qu'elle se base sur la mesure de contraste des propriétés thermiques du substrat et de la couche à analyser. Il est donc nécessaire de bien connaître les propriétés thermiques du substrat (notamment sa conductivité thermique) pour pouvoir utiliser la radiométrie IR pour la caractérisation de couches irradiées. Cette contrainte conditionne en partie le choix des matériaux à irradier en termes de procédé d'élaboration et de géométrie des matériaux.

Les mesures de conductivité thermique reportées dans ce mémoire, réalisées par radiométrie IR photothermique (opérationnels pour l'analyse des matériaux opaques sur le domaine usuel du rayonnement thermique) et à différents niveaux de température d'échantillon. L'hypothèse d'un transfert thermique purement conductif dans le traitement des mesures effectuées sur nos échantillons à température ambiante peut se justifier du fait du faible apport de puissance utilisé en pratique pour solliciter une réponse thermique des matériaux : on peut alors supposer une émission volumique induite dans les matériaux céramiques étudiés suffisamment faible pour pouvoir être négligée. Les résultats obtenus et les interprétations formulées pour les mesures à haute température doivent quant à eux être considérés avec plus de discernement.

## **II-2.2 Choix des matériaux de l'étude**

Comme vu précédemment, l'irradiation par implantation ionique conduit à endommager un volume réduit du matériau, localisé en surface à des profondeurs de quelques centaines de nm à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  suivant l'énergie et la masse des ions utilisés. La technique de caractérisation de la conductivité thermique sélectionnée est la radiométrie IR photothermique. Cette méthode conduit à considérer la zone irradiée comme une couche mince déposée sur un substrat aux propriétés thermophysiques (dont la conductivité thermique) connues.

L'architecture complexe des CMC (fibres, porosité, interphase, matrice) rend difficile la caractérisation séparée de chaque élément, et peu probable une irradiation homogène de tout le composite. Dans ces conditions, il ne semble pas envisageable de réaliser des irradiations ioniques sur des CMC.

Pour évaluer l'intérêt du TiC par rapport au SiC, on propose d'étudier l'évolution de la conductivité thermique de matériaux massifs caractéristiques de la matrice du CMC. Pour comparer les deux composés, des compositions intermédiaires de 10 à 50%<sub>vol</sub> en SiC seront également caractérisées.

### II-2.2.1 Procédé d'élaboration de matériaux modèles

Afin de simuler au mieux la microstructure de la matrice dans un CMC, il serait souhaitable d'utiliser un procédé d'élaboration proche de celui employé pour réaliser des CMC. Le procédé classiquement utilisé pour élaborer des CMC est l'infiltration par voie chimique en phase vapeur (CVI). Ce procédé conduit à une microstructure très fine avec des grains nanométriques. On pourrait envisager de transposer les conditions de dépôts utilisées en CVI pour la réalisation de dépôt plan sur substrat par CVD. Cependant, l'irradiation conduirait à une structure tri-couche (dépôt irradié, dépôt non irradié, substrat) dont la caractérisation par radiométrie IR photothermique semble délicate. De plus, si cette technique permet de mesurer la conductivité thermique d'un dépôt CVD, la résistance thermique de contact entre le dépôt et le substrat ne pourra être négligée. Pour estimer cette résistance et la prendre en compte, de nombreuses expériences seraient nécessaires. Enfin, la réalisation de dépôts CVD denses mono (TiC, SiC) et biphasés (TiC-SiC) n'apparaît pas immédiate : l'optimisation des paramètres semble trop longue pour dégager rapidement des résultats avant l'irradiation des matériaux.

La réalisation de matériaux massifs, denses, à la microstructure fine représentative de celle obtenue par CVI apparaît la meilleure solution pour évaluer la conductivité thermique de matrices TiC-SiC irradiées. Le procédé identifié pour réaliser ces matériaux est le Spark Plasma Sintering (SPS). En effet, le SPS permet d'élaborer des céramiques denses (moins de 5% de porosité) sans ajout de frittage, tout en conservant la structure nanométrique proche des poudres initiales [Wang et coll., 2004]. L'étude de différentes compositions dans le système TiC-SiC est plus aisée par SPS que par CVI, le frittage du SiC et du TiC par SPS étant relativement connu. Enfin, le SPS est un procédé très rapide permettant la réalisation de nombreux matériaux massifs, de géométrie simple et adaptée pour la mesure de la conductivité thermique avant et après irradiation.

On se propose donc d'élaborer les matériaux modèles par SPS à partir de poudres nanométriques de TiC et de SiC. Cette partie est détaillée dans le chapitre III.

### II-2.2.2 Matériau de comparaison

Pour évaluer l'apport du TiC par rapport au SiC, des caractérisations sur SiC irradié doivent être également réalisées. On rappelle que dans un CMC, la matrice SiC est pure et de polytype cubique (dit SiC- $\beta$ ). La conductivité thermique du SiC- $\beta$  est souvent supérieure à celle du SiC- $\alpha$  (polytype hexagonal, souvent élaboré par frittage) car elle est très sensible à la microstructure, aux impuretés et donc au procédé d'élaboration. La littérature indique que la conductivité thermique à température ambiante sature dès quelques dpa et cela indépendamment de la nature du SiC considéré [Snead et coll., 2005]. Malgré des conductivités thermiques très différentes à température ambiante dues à des procédés d'élaboration différents, les conductivités thermiques de différents SiC après irradiation sont du même ordre de grandeur (Figure II- 9). On peut faire les mêmes observations pour des irradiations à 650°C. Comme décrit précédemment, la conductivité thermique est saturée autour de 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> dès quelques dpa, et cela indépendamment de la nature du SiC et de sa conductivité thermique initiale [Maruyama et coll., 2004] [Akiyoshi et coll., 2006].

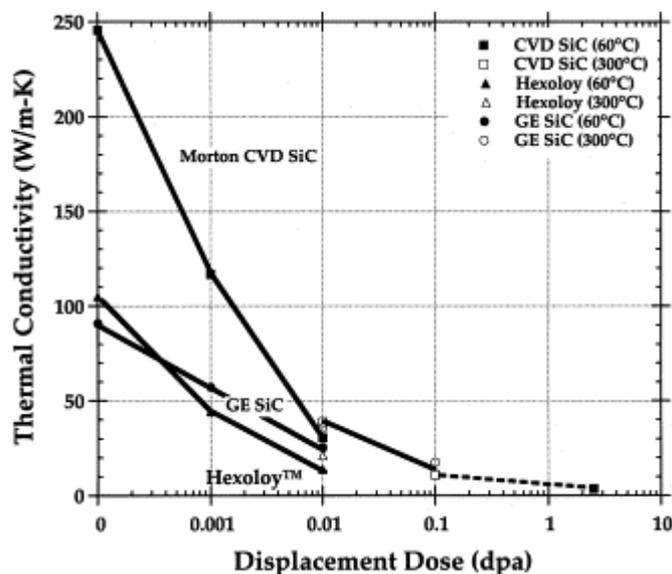


Figure II- 9 : Evolution de la conductivité thermique à l'ambiante en fonction de la dose d'irradiation pour différents types de SiC [Snead et coll., 2005]

Ainsi, dans les conditions d'irradiation envisagées (quelques dpa à des températures inférieures à 500°C), l'emploi de l'un ou de l'autre des polytypes du SiC n'est pas prépondérant. Par ailleurs, la littérature indique des données sur l'évolution de la conductivité thermique du SiC- $\alpha$  commercial irradié avec des ions lourds [David, 2006]. Le matériau étudié par David est approvisionné auprès de la société Boostec. Il est élaboré par frittage avec ajout de B<sub>4</sub>C. Ses propriétés sont relativement bien connues (Annexe 1). C'est ce matériau que nous avons choisi comme matériau de comparaison.

L'utilisation du SiC- $\alpha$  permettra donc :

- ✓ De comparer, pour le même SiC et des irradiations similaires aux ions lourds, les résultats issus de la photoréflectance [David, 2006] et de la radiométrie IR photothermique ;
- ✓ De comparer la conductivité thermique du SiC irradié aux neutrons à différentes températures et différentes doses [Snead et coll., 2002 ; Maruyama et coll., 2004 ; Akiyoshi et coll., 2006] avec la conductivité du SiC irradié aux ions lourds et mesurée par radiométrie IR ;
- ✓ De comparer, pour une même technique et une même irradiation, la conductivité thermique du SiC et du TiC.



## Partie B : Préalable expérimental

---



## Chapitre III: Elaboration et caractérisation d'échantillons massifs par Spark Plasma Sintering

Comme nous venons de le voir, l'étude du comportement sous irradiation du TiC nécessite de travailler sur des matériaux modèles de géométrie simple. Pour répondre à ce besoin, des échantillons massifs contenant du TiC et du SiC en différentes proportions ont été élaborés par Spark Plasma Sintering. Le procédé SPS a été optimisé pour obtenir des matériaux denses, sans ajouts de frittage et avec une microstructure la plus fine possible. Ces matériaux ont ensuite été caractérisés du point de vue physicochimique et thermique avant irradiation.

### III-1 Elaboration par SPS de matériaux TiC et TiC-SiC

#### III-1.1 Généralités sur le Spark Plasma Sintering

Le spark plasma sintering est une technique de frittage de plus en plus utilisée qui permet une densification totale de fines poudres céramiques ou métalliques pour des temps de séjour très courts et des températures apparentes jusqu'à quelques centaines de degrés inférieures à celles nécessaires avec d'autres procédés de frittage. La technique SPS repose sur l'utilisation simultanée d'un courant (continu ou pulsé de plusieurs milliers d'ampères) et d'une pression uniaxiale (de 10 à 100 MPa) (Figure III- 1). Les phénomènes conduisant au frittage des poudres ne sont pas encore totalement élucidés mais une explication possible serait la formation d'un plasma entre les particules qui favoriserait le frittage, notamment par élimination des impuretés de surface. Bien que le concept de plasma soit plausible, aucune preuve de son existence n'a encore pu être apportée à ce jour (cette hypothèse est d'ailleurs de moins en moins avancée) et l'impact du courant reste mal compris [Won et coll., 2002], [Chen et coll., 2005], [Yucheng et coll., 2002].

L'intérêt d'un tel procédé est notamment de permettre la minimisation de la croissance des grains de manière à élaborer un matériau nanostructuré [Yamamoto et coll., 2004].

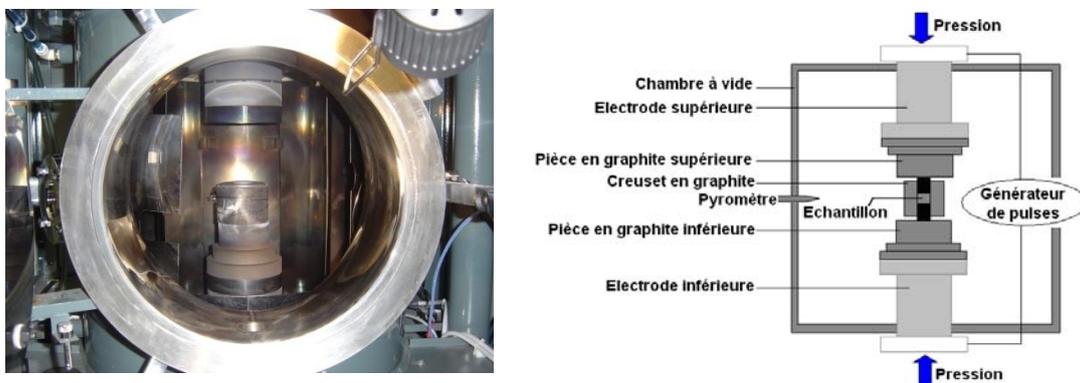


Figure III- 1 : Equipement utilisé pour le frittage flash (DR. Sinter 2080 Sumitomo , Toulouse, France) et schéma du système [Eberlin Fux-2006].

### III-1.2 Etude bibliographique

Les conditions opératoires du frittage par SPS du TiC, du SiC et de mélanges TiC-SiC répertoriées dans la littérature sont résumées dans le Tableau III- 1.

	Matériaux	Poudres de départ	Température (°C)	Pression (MPa)	Temps au palier de frittage (min)	Densité relative (%)
[Guillard et coll., 2007]	SiC	SiC-0,5 µm	1850	75	5	90
[Yamamoto et coll., 2004]	SiC	Si-1 µm C-10 µm	1900	40	0-30	65-98
[Wang et coll., 2003] [Wang et coll., 2004-3]	TiC TiC-SiC (%SiC de 0 à 40% massique)	TiC-1,5µm	1600	70	1	99
		TiC-1,5 µm SiC-100 nm				92 - 99
		TiC-1,5 µm SiC-6 µm				95
[Wang et coll., 2004-1]	TiC-SiC	Ti-50 µm C-50 µm SiC-3-5 µm	1480	70	2-8	85-92
		Ti-50 µm C-50 µm SiC-100 nm				94-97
[Luo et coll.,2003]	TiC-SiC (% de TiC de 15 à 45% massique)	SiC-350nm TiC-2,8µm	1750	40	20	80-87
			1850			89-97

Tableau III- 1: Paramètres expérimentaux du frittage flash de TiC et de SiC

Des études de frittage flash des composites TiC-SiC ont déjà été menées : Wang a décrit l'élaboration de composites TiC-SiC submicroniques par voie réactive [Wang et coll., 2004-1]. Celle-ci met en œuvre des poudres de carbone ( $\phi_{\text{grains}}=50 \mu\text{m}$ ), de titane ( $\phi_{\text{grains}}=50 \mu\text{m}$ ) et de carbure de silicium (deux types de poudres : l'une de granulométrie 3-5 µm, l'autre de granulométrie 100 nm). Les matériaux ainsi élaborés sont denses (97,9% de densité relative), et cela malgré des temps de frittage relativement courts (8 min) et une température de 1480°C, et conservent leur microstructure initiale. Dans un système biphasé nanométrique, l'ajout d'une phase peut permettre de conserver la microstructure initiale et d'améliorer les propriétés mécaniques, notamment la ténacité. C'est ce qui est observé dans

des études sur le frittage de composés TiC-SiC. Wang montre que l'ajout de SiC nanométrique à du TiC micrométrique ( $\phi_{\text{TiC}}=1,5 \mu\text{m}$ ,  $\phi_{\text{SiC}}=100 \text{ nm}$ , mélange TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>) permet de limiter la croissance des grains de TiC, mais également d'augmenter la ténacité (3,1 MPa.m<sup>1/2</sup> pour du TiC pur à 5,76 pour le mélange TiC/SiC<sub>nano</sub>) [Wang et coll., 2004-2]. Dans cette étude, la température de frittage est de 1600°C et la pression de 70 MPa.

Pour un même type de composite élaboré par SPS, Luo montre que l'ajout de TiC (proportion volumique inférieure ou égale à 45%) au SiC permet également de limiter la croissance granulaire du SiC [Luo et coll., 2003]. Luo constate alors une amélioration des propriétés mécaniques du SiC (sa ténacité est multipliée par trois grâce à l'ajout de TiC à hauteur de 30% massique). Les conditions opératoires utilisées (1750°C et 1800°C pendant 10 min sous 40 MPa) permettent d'obtenir des densités variant de 82% à 98% (%TiC = 30%, et T<sub>frittage</sub> = 1800°C).

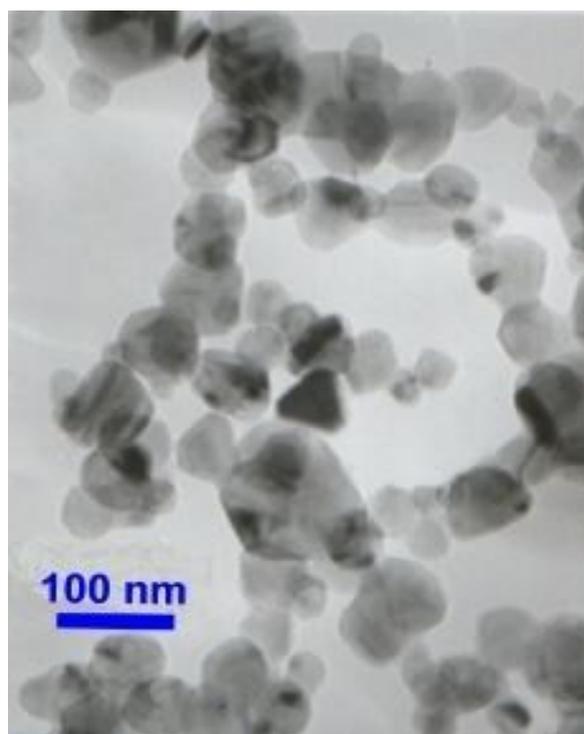
Enfin, il apparaît que pour des mêmes conditions de frittage, plus le taux de SiC est important, plus la densité relative des échantillons est faible car le SiC se densifie à plus haute température que le TiC.

### **III-1.3 Paramètres expérimentaux**

Plusieurs échantillons massifs (pastilles de 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) ont été élaborés à partir de nano poudres de SiC et de TiC par SPS. Les paramètres expérimentaux (caractéristiques des poudres initiales et conditions de frittage) sont décrits par la suite.

#### **III-1.3.1 Poudres initiales**

Les poudres proviennent du fabricant Nanoamor. Les caractéristiques des poudres utilisées sont résumées sur la Figure III- 2 et la Figure III- 3.



Données générales :

Nature : SiC- $\beta$

Pureté : 97,5%

Granulométrie : 45-55 nm

Densité apparente : 0,068 g/cm<sup>3</sup>

Densité réelle : 3,2 g/cm<sup>3</sup>

Surface spécifique : 70-90m<sup>2</sup>/g

Morphologie : sphérique

Procédé d'élaboration : plasma CVD

DRX : 85% SiC- $\beta$  + 15% SiC amorphe

Système cubique

Impuretés (%) :

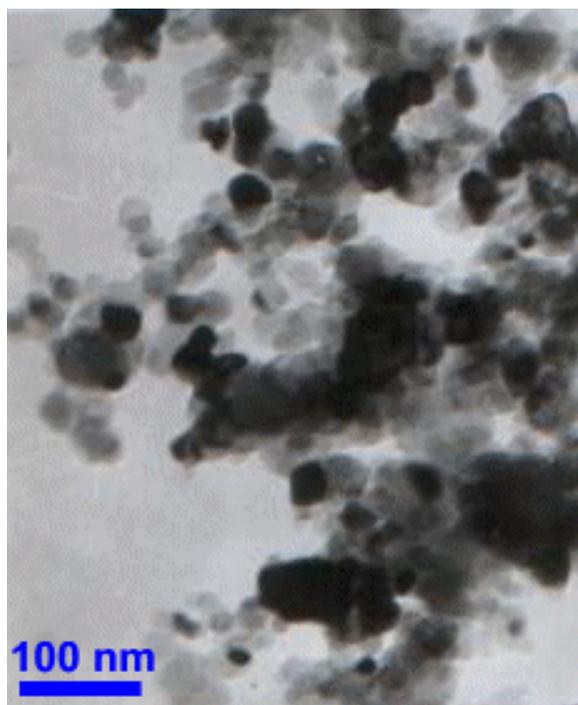
Si libre : < 0,15

C libre : < 0,75

Cl : < 0,15

O : < 1,25

Figure III- 2 : SiC Nanoamor, données fournisseur [Nanoamor]



Données générales :  
 Nature : TiC  
 Pureté : 98,7%  
 Granulométrie : 30-80 nm  
 Densité apparente : 0,5-0,6 g/cm<sup>3</sup>  
 Densité réelle : 4,9 g/cm<sup>3</sup>  
 Surface spécifique : 40 m<sup>2</sup>/g  
 Morphologie : sphérique

**DRX** : TiC cubique

Impuretés (%)  
 Cl < 1,0  
 Cr < 0,1  
 Fe < 0,05  
 Ni < 0,05  
 Si < 0,1

Figure III- 3 : TiC Nanoamor, données fournisseur [Nanoamor]

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre TiC n'indique pas de seconde phase et le TiC présente bien une structure cubique TiC<sub>x</sub>. Par ailleurs, une analyse MET de la poudre initiale ne révèle pas la présence de carbone libre en surface des grains.

A partir de ces poudres, différents mélanges ont été réalisés (Tableau III- 2) :

TiC 30-80nm (% vol)	SiC 45-55 nm (%vol)
100	0
90	10
80	20
75	25
50	50

Tableau III- 2 : Composition des échantillons

Les mélanges ont été réalisés en phase liquide (éthanol). Les poudres ont ensuite été séchées pendant 4 heures à 100°C puis passées au broyeur vibro-oscillant (Retsch MM200, 30 min, 18Hz) dans des jarres métalliques (acier Inox). Les poudres ont finalement été broyées manuellement avant de les introduire dans la matrices de frittage.

### III-1.3.2 Conditions de frittage étudiées

Les poudres ont été pressées dans des matrice en graphite (de diamètre 10 mm) qui ont été utilisées lors du frittage. Trois pastilles d'une épaisseur approximative de 4 mm et séparées par des feuilles de papier graphite peuvent ainsi être réalisées dans un même moule. L'ensemble de ces opérations a été réalisé sous boîte à gants. Une force de 1,1 kN correspondant à une pression de 15 MPa pour des pastilles de diamètre 10 mm a été appliquée pour compacter les poudres.

Deux séries d'échantillons ont été réalisées, dans le but de déterminer les conditions optimales de frittage. Les paramètres de frittage sont résumés dans le Tableau III- 3.

		Température Max (°C)	Vitesse de rampe (°C.min <sup>-1</sup> )	Pression à partir de 1100°C (MPa)	Temps de palier (min)
Série 1	1	1600	100	50	10
	2	1700	100	50	10
	3	1800	100	50	10
	4	1900	100	50	10
Série 2	5	1800	100	75	5

Tableau III- 3 : Paramètres de frittage

Pendant le cycle de frittage par SPS, la température atteint rapidement 600°C, température à partir de laquelle la mesure est réalisée au moyen d'un pyromètre optique. La vitesse de montée en température est de 100°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température  $T = T_{\text{frittage}} - 100^\circ\text{C}$ , puis de 50°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température de frittage. La pression finale est appliquée dès que la température atteint 1000°C.

La première série d'échantillons avait pour objectif de déterminer la température pour laquelle la densité est maximale, avec une taille de grains la plus petite possible. La deuxième série a permis de minimiser la taille des grains, à température optimisée, tout en augmentant la densité relative. Les critères de sélection sont:

- ✓ Une répartition homogène des grains de SiC au sein de la matrice TiC ;
- ✓ Une densité relative maximale et supérieure à 95% ;
- ✓ Un grossissement des grains limité, et cela malgré une densification importante.

### **III-1.4 Caractérisations générales**

La diffraction des rayons X et la micro sonde X sont utilisées pour la caractérisation structurale et chimique des composés. Ces techniques permettent de vérifier les phases présentes dans les mélanges TiC et SiC après frittage. Les observations microstructurales ont permis de vérifier la bonne répartition du SiC au sein du TiC.

#### **III-1.4.1 Homogénéité qualitative des échantillons élaborés**

L'ensemble des échantillons a été analysé par diffraction des rayons X. Seuls les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons frittés à 1900°C sont représentés sur la Figure III- 4. Du fait de leur structure proche (TiC cubique et SiC cubique de paramètres cristallographiques voisins), les raies de diffraction du SiC et du TiC sont délicates à discerner.

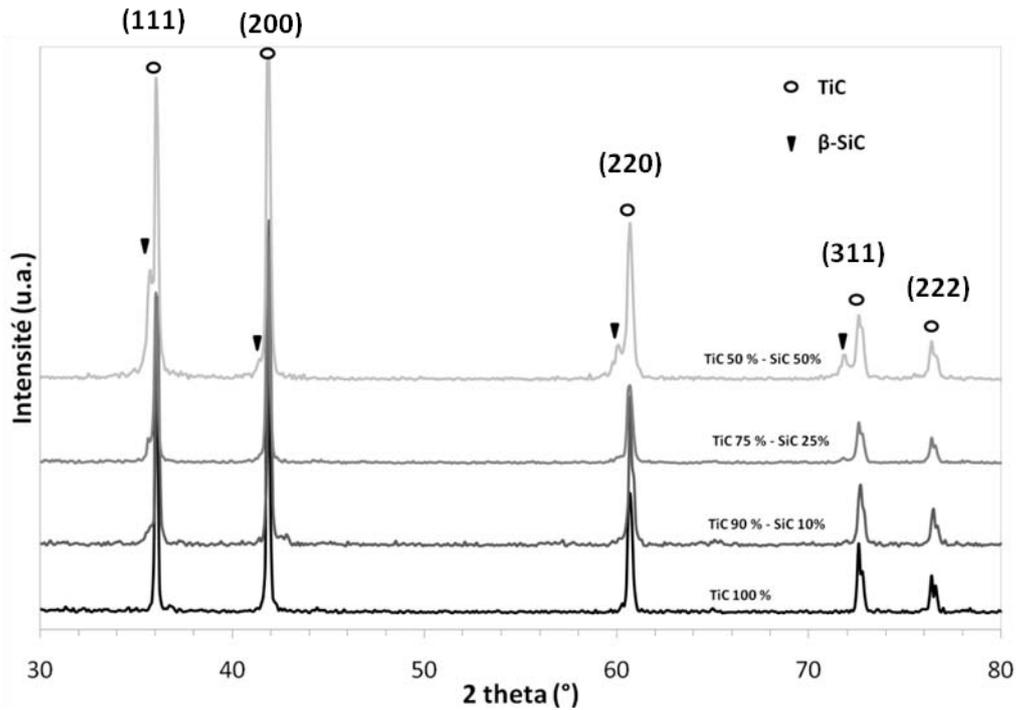


Figure III- 4 : Diagrammes RX des échantillons densifiés à 1900°C

Conformément au diagramme ternaire du système Ti-Si-C (Figure III- 5), seules les deux phases cristallisées TiC et SiC (de structure cubique) sont présentes pour l'ensemble des échantillons. L'analyse par DRX des mélanges frittés n'a pas mis en évidence de réaction entre le TiC et le SiC lors du frittage. Cette observation est en accord avec les différentes études menées sur le système binaire TiC-SiC qui n'indiquent aucune solution solide TiC-SiC [Arunajatesan et coll., 1995].

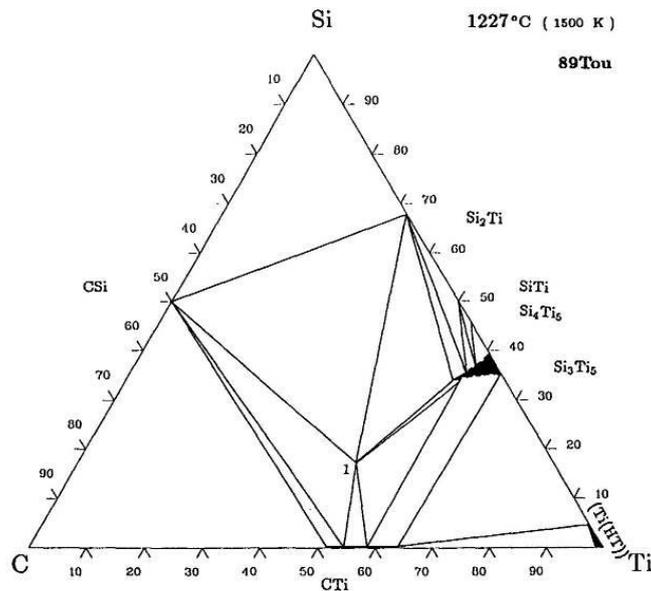


Figure III- 5 : Diagramme ternaire du système Ti-Si-C

Les observations au MEB indiquent une distribution homogène du SiC dans le TiC. (Figure III- 6). Les grains de SiC et de TiC sont de forme sphérique, de taille submicrométrique.

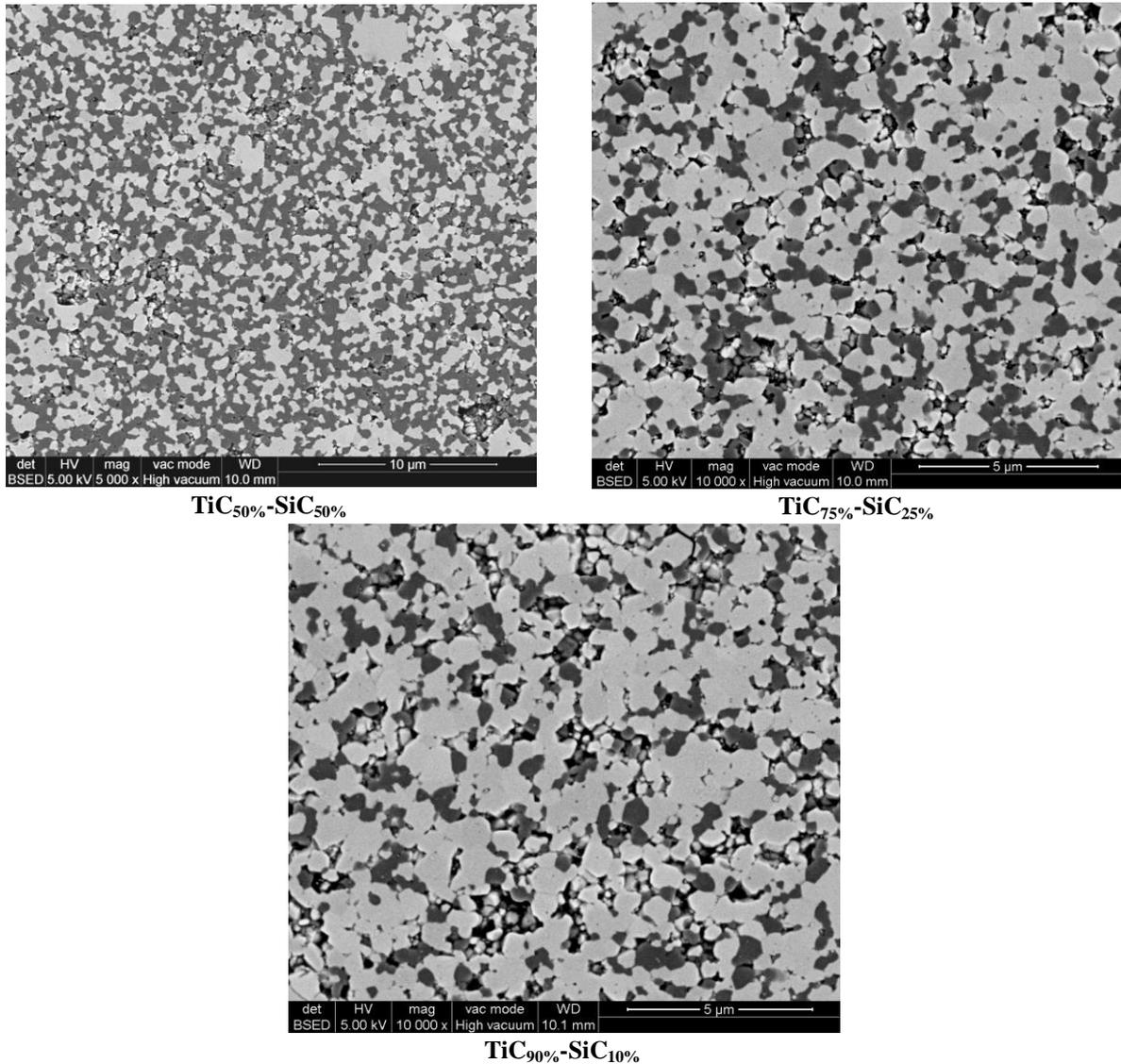


Figure III- 6 : Répartition du SiC au sein du TiC (la phase claire est le TiC, la phase sombre est le SiC)

### III-1.4.2 Analyse quantitative

#### III-1.4.2.1 Composition

La microanalyse par sonde électronique a permis de déterminer la composition exacte des échantillons à partir de la mesure du silicium et du titane, la teneur en carbone étant déduite pour que la somme des éléments Si, Ti et C soit égale à 100% (Tableau III- 4). Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- ✓ Tension : 20 kV
- ✓ Courant : 20 nA
- ✓ Nombre de mesures : 10
- ✓ Incertitude sur la mesure : 1 à 2%

Cette mesure a été effectuée sur les échantillons frittés à 1900°C.

	50/50	75/25	80/20	90/10	100
%vol TiC	55±1	78 ±1	82 ±1	91 ±1	100
%vol SiC	45 ±1	22 ±1	18 ±1	9 ±1	0
Densité théorique (g.cm <sup>-3</sup> )	4,14 ± 0,2	4,53 ± 0,2	4,59 ± 0,2	4,75 ± 0,2	4,93

**Tableau III- 4 : Composition des échantillons frittés à 1900°C (analyse par microsonde X). La densité théorique est calculée à partir des compositions mesurées expérimentalement.**

Les valeurs mesurées par microsonde sont proches des teneurs attendues. L'incertitude sur la mesure par microsonde étant faible (1 à 2%), on peut conclure que l'écart à la théorie provient d'une erreur sur la pesée que l'on peut estimer égale à ± 5% maximum.

#### III-1.4.2.2 Densité théorique

Le calcul de la densité théorique a été réalisé au moyen de la loi des mélanges, en utilisant la masse volumique théorique du TiC et du SiC : respectivement  $\rho_{\text{TiC}} = 4,9 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{\text{SiC}} = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$  [Smith et coll., 1979]. La loi des mélanges utilisée est la suivante :

$$\rho(X_{\text{TiC}} ; Y_{\text{SiC}}) = X \cdot \rho_{\text{TiC}} + Y \cdot \rho_{\text{SiC}} \quad \text{Equation III- 1}$$

avec X et Y : % vol./100 de TiC et de SiC

Les densités théoriques des échantillons, calculées à partir de leur composition réelle (mesurée par microsonde X) sont reportées dans le tableau III-4.

### III-1.5 Sélection de la température de frittage

Rappelons que l'objectif était de définir les conditions de frittage qui permettent d'obtenir une densité maximale avec un grossissement de grains limité pour toutes les compositions étudiées. On souhaite en outre utiliser les mêmes conditions (température, temps de frittage et pression) pour l'ensemble des compositions.

#### III-1.5.1 Densité

La mesure de densité a été réalisée en utilisant le principe de la poussée d'Archimède. La densité relative est ensuite obtenue en prenant le rapport de la densité mesurée dite densité hydrostatique sur la densité théorique (Tableau III- 4).

##### III-1.5.1.1 Effet de la température

L'évolution de la densité relative des différents échantillons en fonction de la température de frittage est reportée sur la Figure III- 7.

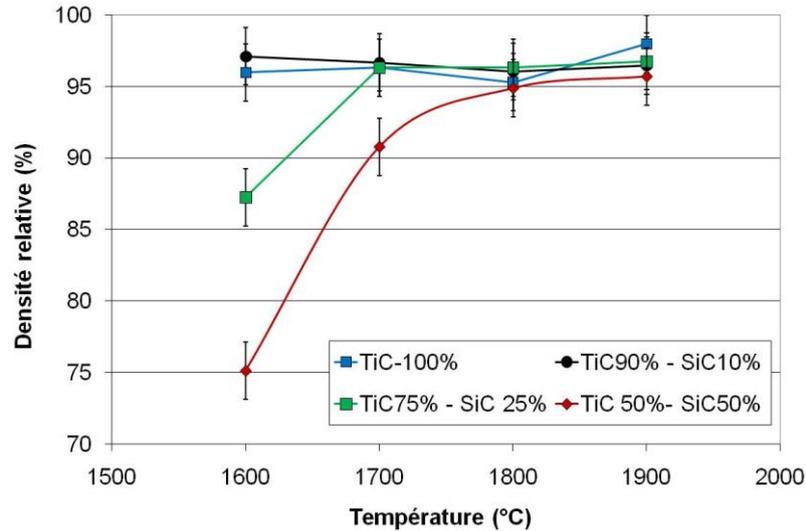


Figure III- 7 : Densité relative, en fonction de la température de frittage

Globalement, la densité est d'autant plus importante que la température de frittage est élevée : le maximum de densité est atteint pour  $T_{\text{frittage}}=1900^{\circ}\text{C}$  (entre 96 et 98% pour l'ensemble des échantillons). La densité relative des échantillons frittés à  $1700^{\circ}\text{C}$  et  $1600^{\circ}\text{C}$  est plus faible (surtout pour des taux de SiC importants). Ainsi, pour une pression appliquée de 50 MPa, il est nécessaire de réaliser un frittage au minimum à  $1700^{\circ}\text{C}$  pour obtenir une densité d'au moins 90% pour l'ensemble des composites TiC-SiC. De fortes disparités de densité entre les différentes compositions aux températures de frittage les plus faibles sont observées ( $1600^{\circ}\text{C}$  et dans une moindre mesure  $1700^{\circ}\text{C}$ ) ce qui montre que le taux de SiC semble avoir un rôle important dans le frittage de composites SiC-TiC.

### III-1.5.1.2 Effet du taux de SiC

La Figure III- 8 illustre l'effet du taux de SiC sur la densification : à  $1600^{\circ}\text{C}$ , la densité relative passe de 75% pour  $\text{TiC}_{50\%}\text{-SiC}_{50\%}$  à 96% pour TiC. En revanche, pour des températures de frittage de  $1800^{\circ}\text{C}$  et  $1900^{\circ}\text{C}$ , la proportion de SiC a une influence beaucoup moins marquée puisque l'ensemble des échantillons a une porosité inférieure à 10%.

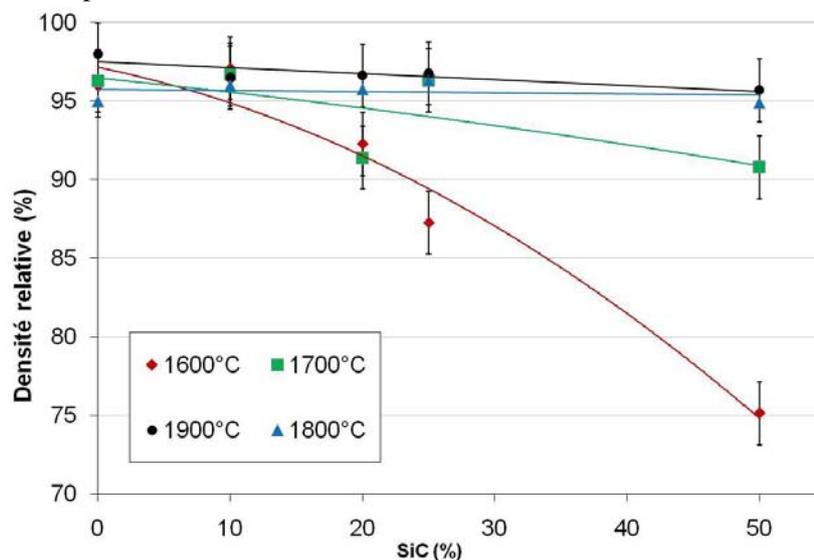


Figure III- 8 : Densité relative en fonction du taux de SiC

L'effet de la teneur en SiC peut s'expliquer par le fait que le SiC nécessite généralement des températures de frittage supérieures à 1800°C (P = 70 MPa, t = 10 min [Guillard et coll., 2007]) pour obtenir une densité supérieure à 90%. Pour des températures de frittage inférieures à 1800°C et pour une pression de 50 MPa, la densification du SiC est incomplète, et l'ajout de SiC au TiC limite donc la densification des échantillons.

On peut d'ores et déjà éliminer la température de 1600°C qui ne permet pas de dépasser 80% de densité relative pour la composition TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>.

### III-1.5.2 Taille des grains

Des clichés obtenus par MEB de fractographies et d'échantillons polis ont été réalisés afin de révéler la microstructure des échantillons. Les électrons secondaires ont été utilisés pour les clichés de fractographies, alors que les électrons rétrodiffusés ont servi pour observer les échantillons polis et distinguer les phases sans attaque chimique. La taille des grains a ainsi pu être évaluée manuellement (la mesure prend en compte une centaine de grains). La porosité a été mesurée par traitement d'image.

#### III-1.5.2.1 Effet de la température

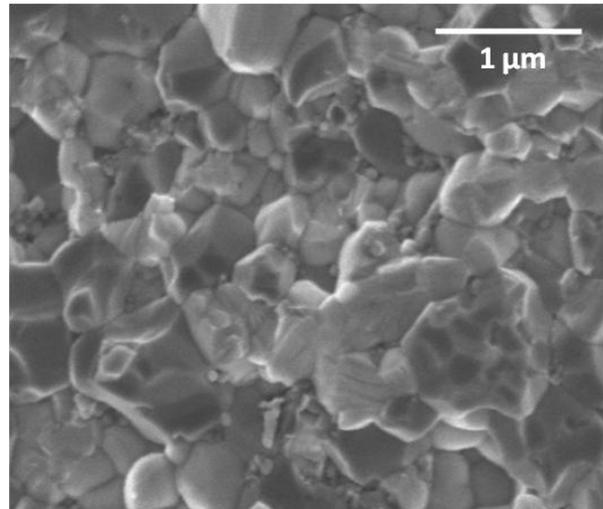
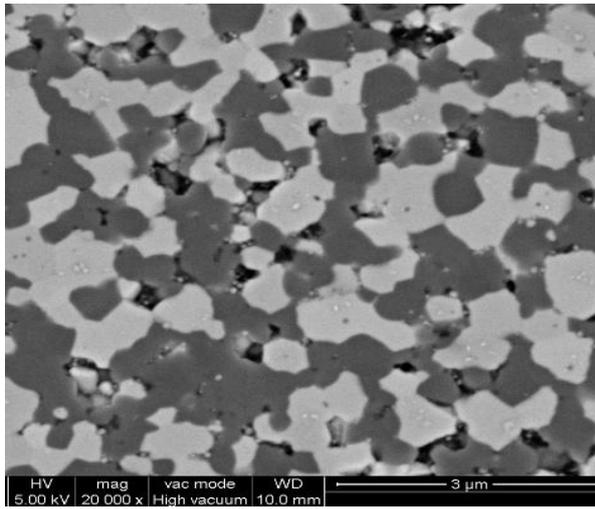
Des fractographies et des clichés obtenus par électrons rétrodiffusés d'échantillons TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>, densifiés entre 1700 à 1900°C sont reportés sur la Figure III- 9 et montrent l'évolution de la microstructure (taille des grains du TiC et du SiC, et taux de porosité) avec la température de frittage pour une composition donnée (Tableau III- 5).

L'échantillon fritté à 1700°C présente une structure beaucoup plus fine : les nano grains de SiC (100 nm) viennent se mettre autour des grains de TiC, qui possèdent un diamètre plus important (200-250 nm). La cohésion des grains ne semble pas très bonne. Ceci est confirmé par la porosité importante de cet échantillon (10%). Les échantillons frittés à 1800°C et 1900°C, qui présentent une porosité beaucoup plus faible (de l'ordre de 4%), ont des grains de plus grande taille. Les microstructures et les faciès de rupture de ces échantillons sont similaires, avec une densité relative identique, des grains de taille relativement proche et une cohésion inter granulaire supérieure.

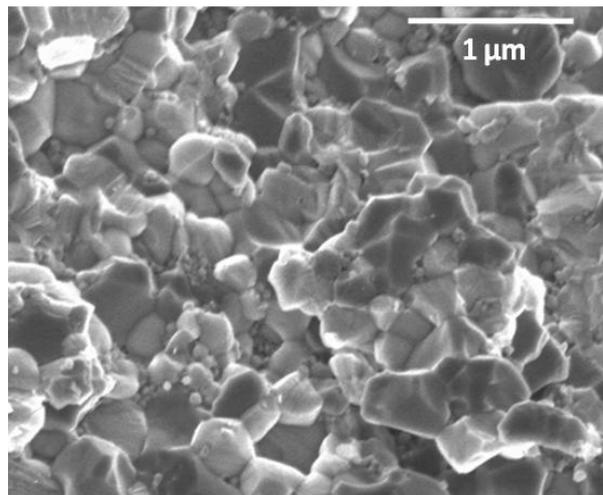
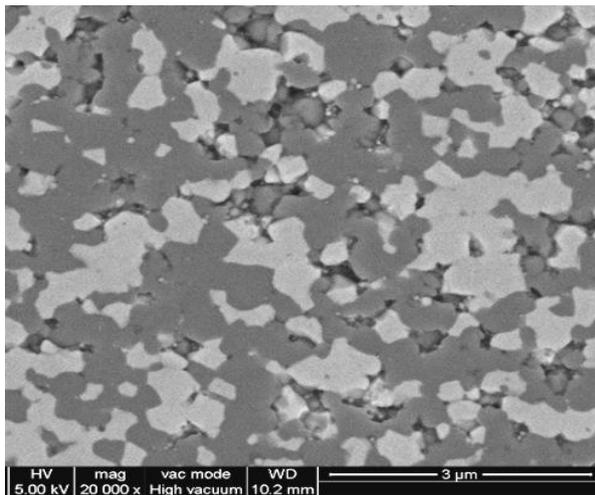
	1700°C	1800°C	1900°C
Taille des grains de TiC (nm)	230 ± 50	330 ± 50	380 ± 50
Taille des grains de SiC (nm)	100 ± 50	300 ± 50	330 ± 50
Porosité (%)	10 ± 2	4 ± 1	4 ± 1

Tableau III- 5 : Récapitulatif des observations microstructurales pour les échantillons TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>.

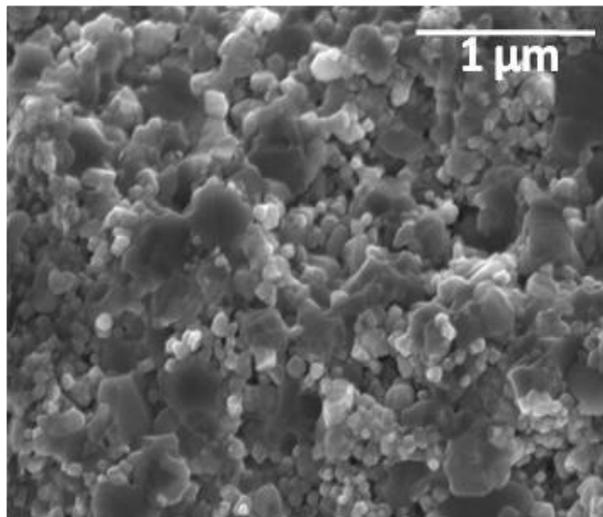
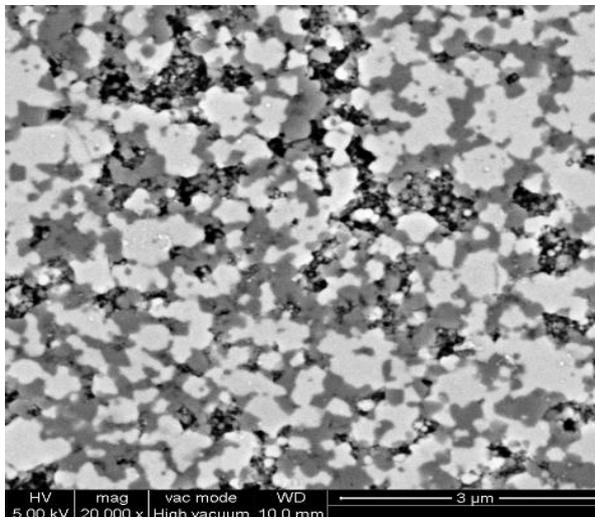
Pour l'ensemble des compositions, il est nécessaire de minimiser la température de frittage pour limiter la croissance granulaire (Figure III- 10). Ainsi, pour minimiser la taille des grains, tout en conservant une haute densité relative pour l'ensemble des échantillons la température de frittage retenue est 1800°C.



1900°C, porosité : 4%  
TiC 380 nm, SiC 330 nm



1800°C, porosité : 4%  
TiC 330 nm, SiC 300 nm



1700°C, porosité:10%  
TiC 230 nm, SiC 100 nm

Figure III- 9 : Observations microstructurales de surfaces polies (gauche) et de fractographies (droite) de  $\text{TiC}_{50\%}\text{-SiC}_{50\%}$ , à différentes températures de frittage. TiC : phase claire, SiC : phase sombre

### III-1.5.2.2 Effet du taux de SiC

La Figure III- 10 montre l'évolution de la taille des grains en fonction du taux de SiC pour différentes températures de frittage.

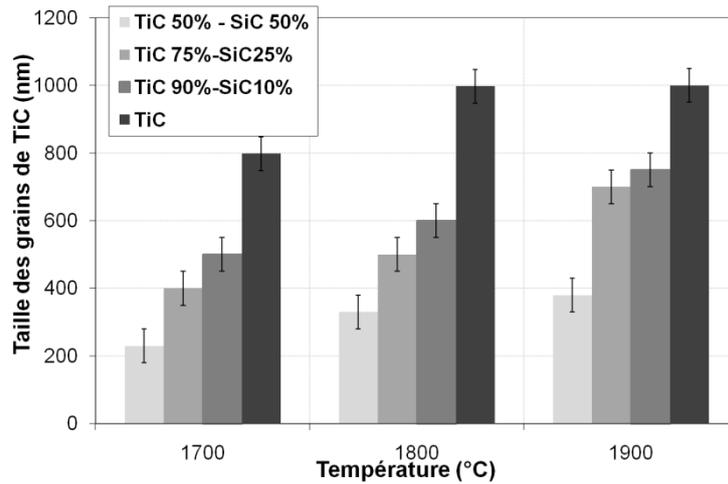


Figure III- 10 : Taille des grains du TiC, pour différentes compositions TiC-SiC et différentes températures

Il ressort que quelle que soit la température de frittage, le SiC a pour effet de bloquer la croissance granulaire du TiC lors du frittage (Figure III- 10). A 1800°C, l'ajout de 50% volumique de SiC permet de diviser la taille des grains de TiC par trois (Figure III- 11 et Figure III- 12).

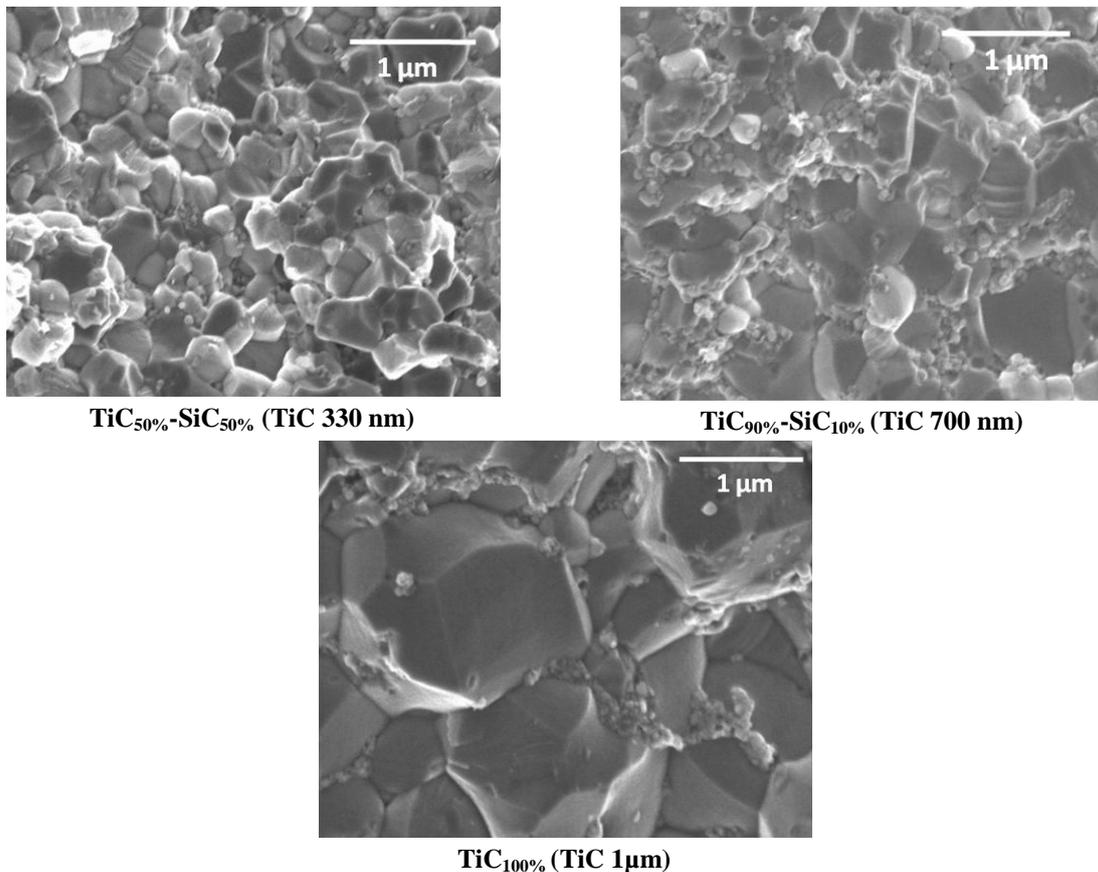


Figure III- 11 : Evolution de la taille des grains en fonction du taux de SiC pour  $T_{\text{frittage}}=1800^{\circ}\text{C}$

Le SiC peut ici être considéré comme une impureté non soluble qui induit une force de freinage au grossissement des grains. Cette force est proportionnelle au diamètre de ces « précipités », ainsi qu'à leur nombre par unité de surface. Lorsque cette force de freinage contrebalance la force motrice des joints de grains, le grossissement s'arrête. Ce cas correspond à une taille limite de grains que Zener a estimée par la relation suivante [Zener, 1949] :

$$r_{\text{lim}} \propto \frac{a}{V_f} \quad \text{Equation III- 2}$$

Avec  $a$  diamètre de la seconde phase  
 $V_f$  fraction volumique de cette seconde phase.

Pour une composition de TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>, avec une taille de grains de SiC de l'ordre de 300 nm, le rayon limite des grains de TiC calculé est de 600 nm. Cette valeur est bien inférieure au rayon limite défini par Zener, ce qui confirme l'effet bloquant du SiC sur la croissance granulaire du TiC.

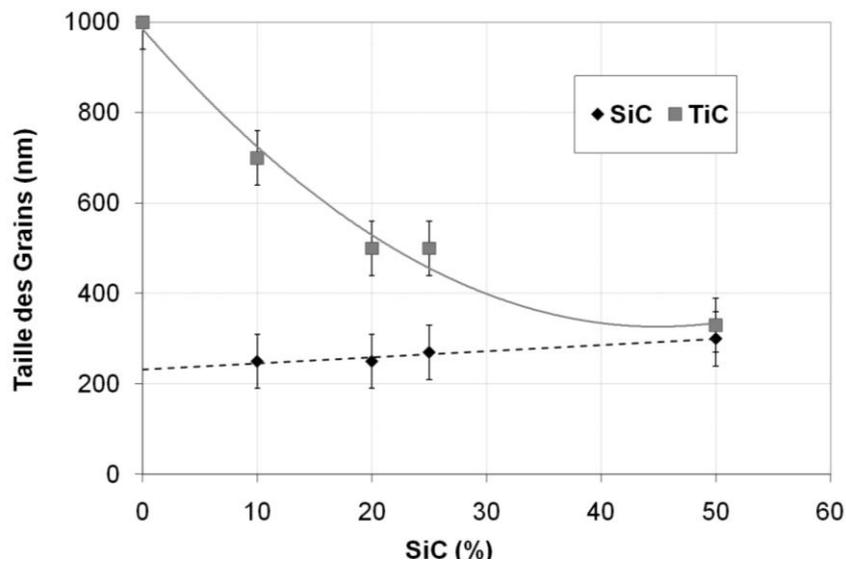


Figure III- 12 : Evolution de la taille des grains de TiC et SiC en fonction du taux de SiC

La Figure III- 12 montre également la taille des grains de SiC en comparaison de celle des grains de TiC. Contrairement au TiC, les grains de SiC grossissent peu avec l'augmentation du taux de SiC. Ce comportement est expliqué par le fait que le taux de SiC reste faible (< 50 %) : la probabilité de contact entre deux grains de SiC est réduite, ce qui limite leur croissance. En revanche, le TiC, qui lui se trouve dans des proportions plus importantes (> 50 %), a plus de probabilité de se trouver au contact d'un autre grain de TiC : la taille des grains de TiC triple lorsque l'on passe d'une composition TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> à TiC<sub>100%</sub>. La température de frittage a également une importance : dans ces conditions de frittage, le SiC n'est qu'en phase de densification alors que TiC est dans un domaine de croissance granulaire. En effet, d'après F. Guillard, le SiC ne se densifie bien par SPS qu'au-delà de 1800°C (d = 90% pour T = 1850°C et P = 75 MPa) [Guillard et coll., 2007], alors que le TiC se fritte dès 1600°C [Wang et coll., 2003].

### III-1.5.3 Bilan

Plusieurs points ont été mis en évidence. Tout d'abord, il ressort que plus la température de frittage est grande, plus la croissance des grains est importante. Dans un même temps, la porosité est minimisée à haute température. Ce résultat est en accord avec les phénomènes observés en frittage conventionnel [Bernache-Assolant, 1993], mais également par SPS [Luo et coll., 2003].

La température de frittage minimale qui permet une densification maximale (supérieure à 95%) de l'ensemble des échantillons est 1800°C. En dessous de cette température, les échantillons contenant 25% et 50% de SiC ont une densité inférieure à 95%. Aux incertitudes de mesure près, on ne constate pas de diminution de la porosité lorsque l'on passe de 1800°C à 1900°C. En revanche, on observe une légère augmentation de la taille des grains. Nous pouvons donc en déduire qu'il n'est pas nécessaire de fritter les échantillons à 1900°C puisque cette température conduit à un grossissement des grains non souhaité sans pour autant améliorer significativement la densité des matériaux.

L'effet du SiC a également été mis en évidence : celui-ci limite d'une part la croissance des grains de TiC, mais également la densité des matériaux ainsi élaborés. L'effet bloquant de la croissance granulaire du TiC par SiC peut être expliqué de différentes façons.

- ✓ Le SiC considéré comme une impureté non soluble induit une force de freinage au grossissement des grains de TiC.
- ✓ Le SiC limite la croissance des grains de TiC en limitant les contacts entre différents grains de TiC.
- ✓ Le SiC requiert des températures beaucoup plus élevées afin que son frittage soit complet. Ainsi, sa croissance granulaire est limitée, ce qui a pour effet de limiter celle du TiC (d'après Zener, voir équation III-2). Ce dernier point explique également les densités plus faibles des échantillons contenant le plus de SiC (phénomène surtout observé pour  $T_{\text{frittage}}$  inférieure à 1700°C).

Suite à cette première série d'essais, de nouveaux échantillons ont été élaborés afin de minimiser la porosité et la taille des grains en jouant sur la pression appliquée et le temps de palier pour une température de frittage fixée à 1800°C.

### III-1.6 Optimisations du procédé

Pour comprendre le processus de frittage mis en œuvre dans les différentes compositions, il est intéressant d'analyser les courbes dilatométriques obtenus lors des frittages à 1800°C (Figure III- 13). Tout d'abord, cette analyse confirme les résultats obtenus dans la partie précédente : l'ajout de SiC ralentit le processus de densification des échantillons. En effet, alors que l'échantillon de TiC pur atteint un taux de densification maximal avant le palier à 1800°C (dès 1550 °C), les échantillons TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub> et TiC<sub>75%</sub>-SiC<sub>25%</sub> sont denses quand le palier de frittage à 1800°C est atteint, et TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> 5 minutes après que le palier soit atteint. Dans tous les cas de figure, la compaction n'évolue plus durant les 5 dernières minutes du frittage, durant lesquelles le processus prédominant est le grossissement granulaire. Ainsi, dans l'optique de limiter la taille des grains de TiC et de SiC, tout en préservant une densité élevée, il semble possible de réduire le temps de palier de 10 à 5 minutes.

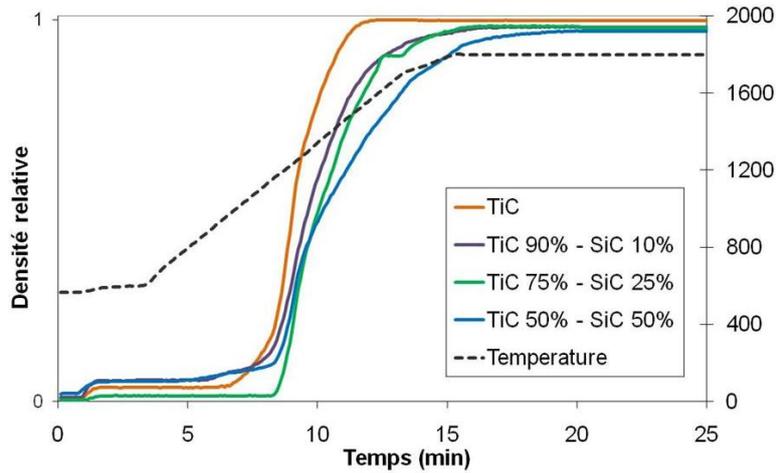


Figure III- 13 : Courbes de retrait lors du frittage des échantillons TiC-SiC

Les caractéristiques des moules utilisés permettent également l'application d'une pression plus importante pour améliorer le frittage des matériaux. La pression est donc augmentée de 50 MPa à 75 MPa dans l'objectif d'améliorer la densification des échantillons.

### III-1.6.1 Densité relative

La Figure III- 14 présente l'évolution de la densité en fonction de la teneur en SiC pour différentes pressions. Malgré un temps de palier plus court (5 min à 75 MPa au lieu de 10 min à 50 MPa), une augmentation de la densité relative avec la pression est observée. Il est également intéressant de remarquer que la différence de densité relative entre les échantillons frittés sous 50 MPa et sous 75 MPa diminue avec l'augmentation du taux de SiC. L'effet de la pression est plus marqué sur le TiC pur que sur les mélanges.

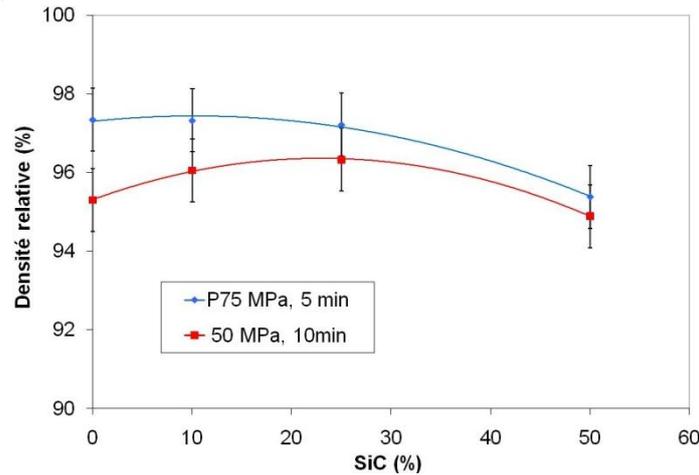


Figure III- 14 : Evolution de la densité relative en fonction du taux de SiC

Cette information vient confirmer l'effet « bloquant » du SiC sur le processus de densification. Le rôle de la pression est double : elle permet la mise en compression des grains aux points de contact, et la réorganisation des grains par glissement au cours du frittage [Coble, 1970]. Aux teneurs en SiC importantes, la pression n'a qu'un effet limité puisque les points de contact entre les grains de TiC sont moins nombreux.

### III-1.6.2 Evolution de la taille des grains

Plus que la pression, c'est ici le temps de palier, qui pour une même température, influe sur l'évolution de la taille des grains. Ainsi, comme le montre la Figure III- 15, la taille des grains diminue en réduisant le temps de palier de 10 minutes à 5 minutes pour les mélanges TiC-SiC. On constate comme précédemment, que l'ajout de SiC permet de bloquer la croissance des grains de TiC.

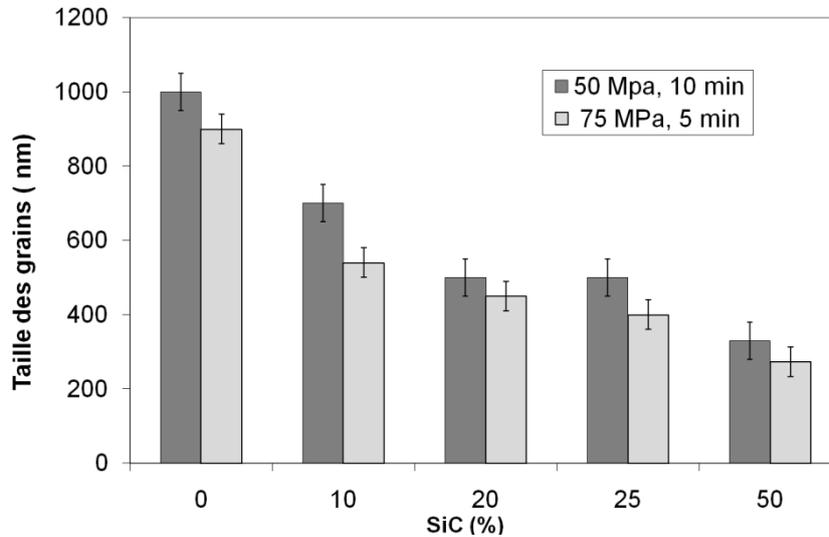


Figure III- 15 : Evolution de la taille des grains de TiC en fonction du taux de SiC et du temps de palier

### III-1.7 Bilan

Les conditions retenues pour l'élaboration par SPS de mélanges TiC-SiC sont donc les suivantes :

- ✓ Température de palier : 1800°C
- ✓ Pression : 75 MPa
- ✓ Vitesse de rampe : 100°C.min<sup>-1</sup>
- ✓ Temps de palier : 5 minutes

Les caractéristiques physiques des échantillons élaborés dans ces conditions sont résumées dans le Tableau III- 6 :

	TiC <sub>50%</sub> -SiC <sub>50%</sub>	TiC <sub>75%</sub> -SiC <sub>25%</sub>	TiC <sub>90%</sub> -SiC <sub>10%</sub>	TiC
% TiC	55 (± 1)	78 (± 1)	91 (± 1)	100
Φ TiC (nm)	250 (± 50)	400 (± 50)	540 (± 50)	900 (± 50)
Densité relative (%)	95 (± 2)	97 (± 2)	97 (± 2)	97 (± 2)

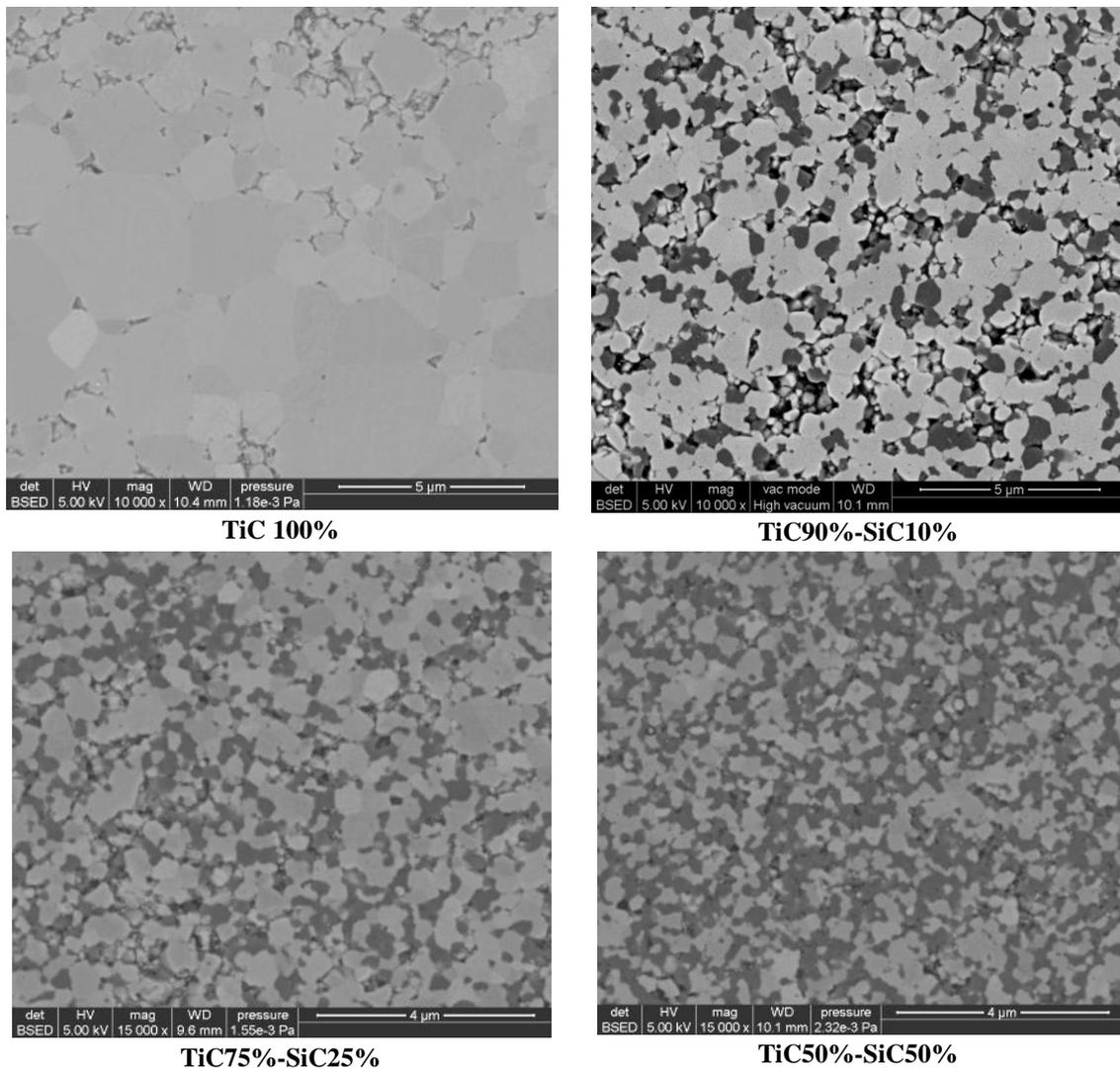
Tableau III- 6 : Résumé des caractéristiques des échantillons retenus

La détermination par micro sonde X de la stœchiométrie du TiC a été réalisée sur le TiC 100 %. Une teneur de l'ordre de 4% en O et de 51 % en Ti sont mesurées (la teneur en C étant déduite pour que la somme soit égale à 100%). Le TiC de l'étude présente donc la stœchiométrie suivante : TiC<sub>0,85</sub>O<sub>0,07</sub>.

Ces traces d'oxygène peuvent provenir d'oxydes en surface des échantillons, ou en surface des grains (oxydation lors du stockage des poudres et des échantillons ou lors du frittage des échantillons). La présence d'oxygène peut également provenir d'atomes d'oxygène en substitution du carbone. Il existe

en effet une solution solide continue entre les phases TiC et TiO [Maitre et coll., 2003]. La substitution du carbone par l'oxygène engendre une diminution du paramètre de maille. Cependant, la sous-stœchiométrie induit également une variation du paramètre de maille, qui diminue avec l'écart à la stœchiométrie, qui rend délicat la détermination de la teneur en oxygène et en carbone par analyse DRX.

Les micrographies des échantillons retenus pour la suite des caractérisations sont reportées sur la Figure III- 16. On observe dans le cas du TiC 100% des contrastes d'origines topographiques.



**Figure III- 16 : Micrographies des échantillons TiC et  $TiC_x-SiC_{1-x}$   
Température : 1800°C, Pression = 75 MPa, Palier : 5 min**

Dans le cas de compositions contenant du SiC, il est possible d'obtenir des structures presque nanométriques (valeur  $\approx 200 - 500$  nm) qui restent comparables à la structure de matériaux élaborés par CVI. Cette gamme d'échantillons a été caractérisée thermiquement (mesure de diffusivité). Une caractérisation mécanique de ces matériaux a également permis de mettre en évidence que la réduction de la taille des grains de TiC par l'ajout de SiC permet d'améliorer la ténacité du TiC. Cette étude est présentée dans en Annexe 2 en fin de document.

## III-2 Caractérisation thermique des échantillons

Il est nécessaire de connaître la conductivité thermique des matériaux vierges puisque ces valeurs sont nécessaires pour la détermination par radiométrie IR de la conductivité des couches irradiées.

### III-2.1 Mesure de la diffusivité thermique

Des mesures de diffusivité thermique par méthode flash à température ambiante ont été réalisées au laboratoire TREFLE. Les mesures de diffusivité thermique en température (de 400°C à 1600°C) ont été réalisées par méthode flash dans l'installation PROTEE au CEA Cadarache. Pour chaque échantillon, une série de mesure a permis de couvrir l'ensemble du domaine de températures considéré. Les mesures ont été effectuées pendant la phase de chauffe avec un pas maximum de 150 °C. Quelques points expérimentaux ont également été enregistrés au cours du refroidissement afin de vérifier la reproductibilité des mesures et la conservation des propriétés du matériau après la chauffe. Les mesures ont été effectuées sous azote entre 400°C et 1600°C. Les thermogrammes obtenus ont été exploités par la méthode de Degiovanni. Enfin, pour mieux comprendre l'effet du SiC sur la conductivité thermique des mélanges TiC-SiC, la conductivité thermique d'un échantillon SiC pur, élaboré dans les mêmes conditions que les mélanges TiC-SiC (poudre SiC Nanoamor de granulométrie 45-55 nm, température de frittage 1800°C, pression 75 MPa, temps de frittage 5 min) a été mesurée de l'ambiante à 1000°C au CEA Saclay. Les valeurs de diffusivité du TiC, du SiC et des mélanges TiC-SiC sont présentées en Annexe 3. La conductivité thermique peut être calculée à partir de la diffusivité grâce à la relation suivante :

$$k = a \cdot \rho \cdot C_p \quad \text{Equation III- 3}$$

où  $k$  est la conductivité thermique en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $a$  est la diffusivité thermique en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\rho$  est la masse volumique en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , et  $C_p$  le coefficient calorifique massique en  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Les expressions des  $C_p(T)$  de TiC et de SiC utilisées sont les suivantes :

$$C_p(\text{SiC}) = 925,65 + 0,3772T - 7,9259 \times 10^{-5} T^2 - \frac{3,1946 \times 10^7}{T^2} \quad \text{Equation III- 4}$$

Avec T en K [Snead et coll., 2007]

$$C_p(\text{TiC}) = 541,5 + 1,14 \cdot (T - 273) - 1,57655 \times 10^{-3} \cdot (T - 273)^2 + 1,14714 \times 10^{-7} \cdot (T - 273)^3 + 7,05467 \times 10^{-10} (T - 273)^4 \quad \text{Equation III- 5}$$

Avec T en K, [DEC, 2007]

Les  $C_p(T)$  des mélanges  $(\text{TiC})_x\text{-(SiC)}_{1-x}$  ont été calculés au moyen de la loi des mélanges (Eq.III-6). La masse volumique des deux composés est supposée indépendante de la température.

$$\rho \cdot C_p(X_{\%vol}\text{TiC} + Y_{\%vol}\text{SiC}) = \rho_{exp} (X \cdot C_{pTiC} + Y \cdot C_{pSiC}) \quad \text{Equation III- 6}$$

A titre d'exemple, les valeurs de diffusivité  $a$  obtenues à température ambiante, et les valeurs de masse volumique  $\rho$  expérimentales (en prenant en compte la composition exacte des échantillons et leur

porosité) et de chaleur spécifique  $C_p$  utilisées pour calculer la conductivité thermique à température ambiante  $k$  sont présentées dans le Tableau III- 7.

	TiC	TiC <sub>90%</sub> -SiC <sub>10%</sub>	TiC <sub>75%</sub> -SiC <sub>25%</sub>	TiC <sub>50%</sub> -SiC <sub>50%</sub>	SiC
$\alpha$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	6,09 x 10 <sup>-6</sup> (±0,1 x 10 <sup>-6</sup> )	7,35 x 10 <sup>-6</sup> (±0,1 x 10 <sup>-6</sup> )	8,5 x 10 <sup>-6</sup> (±0,1 x 10 <sup>-6</sup> )	10,7 x 10 <sup>-6</sup> (±0,1 x 10 <sup>-6</sup> )	Estimée à 70 x 10 <sup>-6</sup>
$\rho_{\text{exp}}$ (kg m <sup>-3</sup> )	4800	4600	4400	4000	3200
$C_p$ (J kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	566	580	595	623	680
$\rho.C_p$ (J m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> )	2,7 x 10 <sup>6</sup>	2,67 x 10 <sup>6</sup>	2,61 x 10 <sup>6</sup>	2,45 x 10 <sup>6</sup>	2,176 x 10 <sup>6</sup>
$k_{\text{ambiante}}$ (W m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	16,5 (±1)	20 (±1)	22 (±1)	27 (±1)	160 (±20)

Tableau III- 7 : Propriétés des échantillons étudiés

Cette même démarche a été suivie pour la détermination de la conductivité thermique à plus haute température.

## III-2.2 Résultats et discussion

### III-2.2.1 Conductivité thermique du SiC et du TiC

L'évolution de la conductivité thermique du TiC et du SiC élaborés par frittage flash est reportée sur la Figure III- 17.

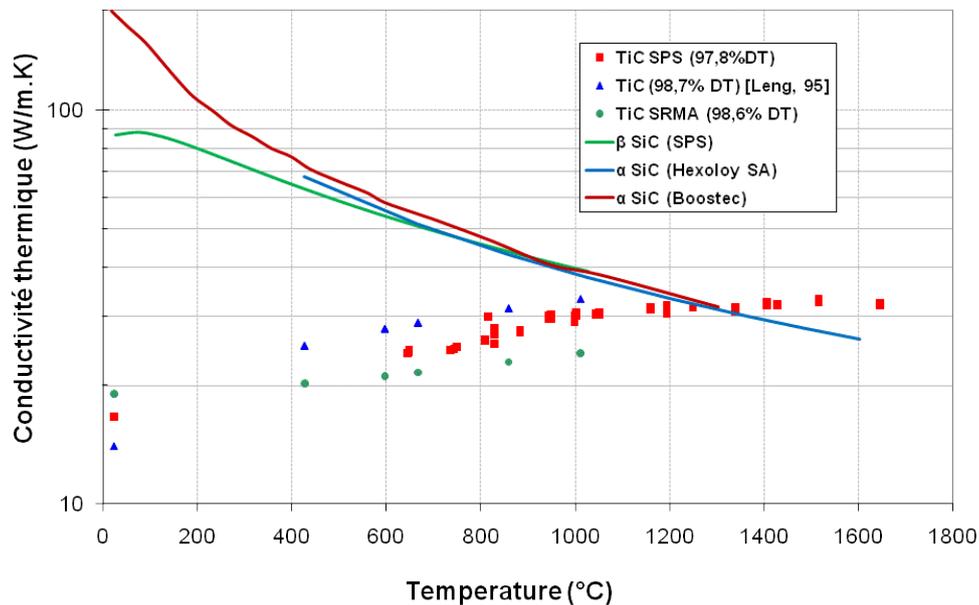


Figure III- 17 : Comparaison avec la littérature de la conductivité thermique du TiC et du SiC SPS

L'augmentation de la conductivité thermique du TiC avec la température est caractéristique des carbures métalliques et du TiC en particulier, pour lequel le transfert de chaleur est assuré par les électrons plutôt que par les phonons [Taylor et coll., 1976] [Lengauer et coll., 1995]. Les valeurs de conductivité thermique de différents TiC sont également reportées, et encadrent les valeurs de conductivité thermique du TiC élaboré au cours de ce travail.

Contrairement au TiC, la conductivité thermique du SiC chute avec la température. Il est intéressant de remarquer que malgré des valeurs très différentes à température ambiante, la conductivité thermique à 1000°C du SiC-β est très voisine de celle du SiC-α choisi comme matériau de comparaison pour

l'étude. Ce comportement similaire à haute température conforte le choix du SiC- $\alpha$  comme matériau de comparaison dans cette étude.

Malgré une augmentation à haute température, la conductivité du TiC reste inférieure à celle du SiC (SiC- $\alpha$  et SiC- $\beta$ ). Ainsi, à 1000°C, les valeurs de conductivité thermique du TiC et du SiC sont voisines, de l'ordre de 30 à 40 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

### III-2.2.2 Conductivité thermique des mélanges TiC-SiC

Rappelons que trois paramètres sont susceptibles d'influer sur la conductivité thermique des échantillons :

- ✓ la taille des grains ;
- ✓ le taux de SiC ;
- ✓ la porosité.

La réduction de la taille des grains augmente la densité de joints de grains, qui sont autant de sites de diffusion des phonons et des électrons. L'augmentation de la densité de joints de grains par l'ajout de SiC au TiC peut donc conduire à une réduction de la conductivité thermique (les joints de grains sont considérés comme des résistances thermiques de contact). En revanche une augmentation du taux de SiC dont la conductivité thermique est très supérieure à celle du TiC à température ambiante, devrait permettre a priori d'augmenter la conductivité globale des échantillons. Enfin une porosité importante conduit à des matériaux peu conducteurs. Dans le cadre de cette étude, l'ensemble des matériaux présente une porosité très voisine, de l'ordre de 3 à 5 %, ce qui exclut un quelconque effet de la porosité.

L'évolution de la conductivité thermique des différents échantillons en fonction de la température est reportée sur la Figure III- 18. La conductivité thermique du SiC n'est pas reportée pour une meilleure lisibilité.

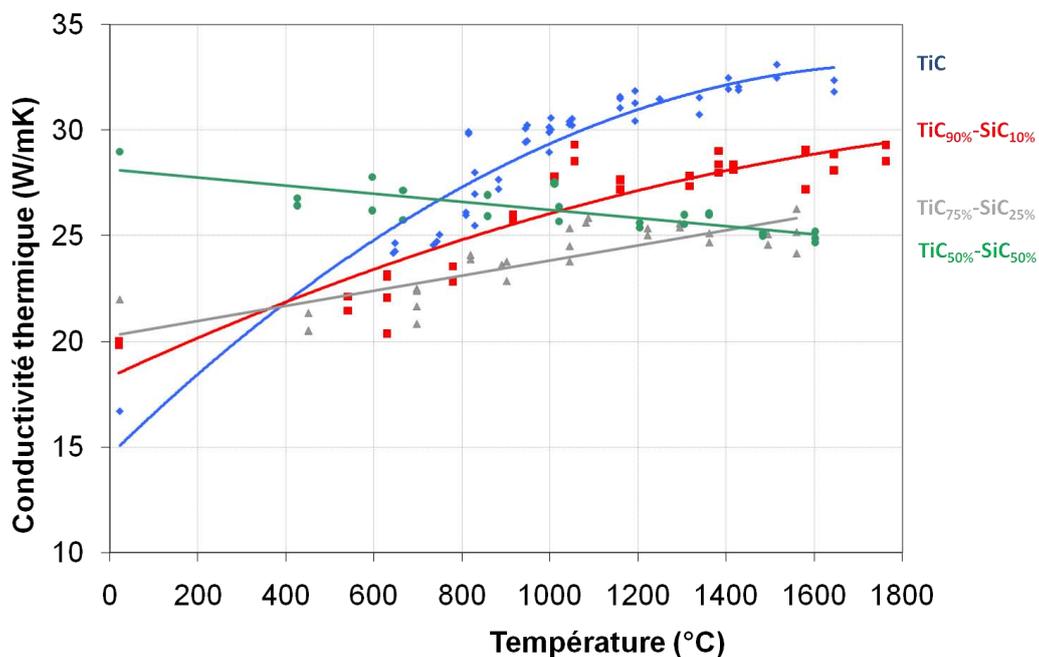


Figure III- 18 : Conductivité thermique du TiC et des mélanges TiC-SiC

L'ajout de SiC a pour principal effet d'atténuer l'augmentation de la conductivité thermique du TiC avec la température (voir également Tableau III- 8). Malgré cela, l'allure de la courbe  $k=f(T)$  reste caractéristique de celle d'un carbure métallique pour les échantillons TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub> et TiC<sub>75%</sub>-SiC<sub>25%</sub> même si pour ce dernier, la conductivité thermique à 1000°C est relativement faible ( $< 25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). En revanche, la conductivité thermique du TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> diminue légèrement avec la température et en ce sens, devient plus caractéristique du comportement du SiC.

	TiC	TiC <sub>90%</sub> -SiC <sub>10%</sub>	TiC <sub>75%</sub> -SiC <sub>25%</sub>	TiC <sub>50%</sub> -SiC <sub>50%</sub>	SiC
Variation de 25°C à 1000°C (%)	+ 76	+ 30	+ 18	- 9	-56

Tableau III- 8 : Evolution de la conductivité thermique entre la température ambiante et 1000°C

Pour une visualisation complète de l'effet du SiC, l'évolution de la conductivité thermique des différents mélanges et du SiC est reportée sur la Figure III- 19.

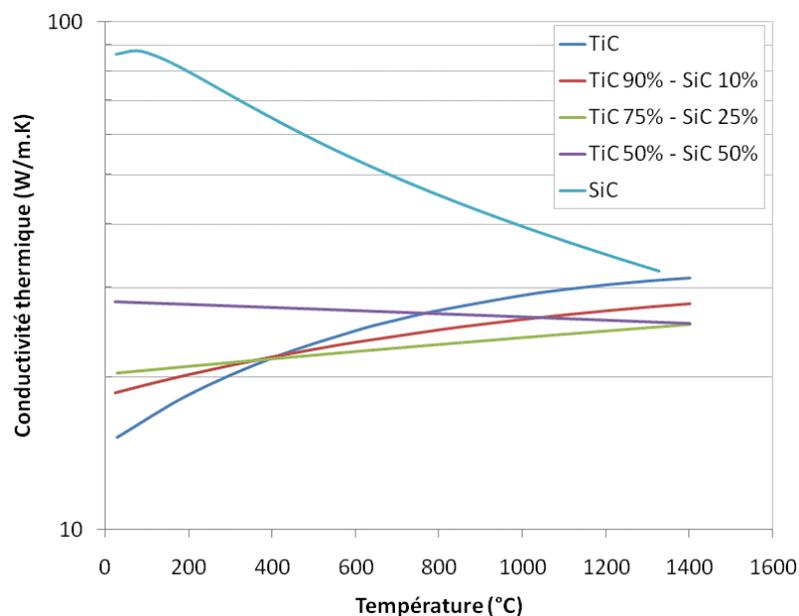


Figure III- 19 : Conductivité thermique de matériaux TiC<sub>x</sub>-SiC<sub>1-x</sub>, effet de l'ajout de SiC

A première vue, l'ajout de SiC a pour effet d'augmenter la conductivité thermique du TiC aux plus basses températures ( $T < 400^\circ\text{C}$ ), alors qu'il tend plutôt à la diminuer aux plus hautes températures. Il convient donc d'étudier ces deux domaines de température de façon distincte.

### III-2.2.2.1 Aux basses températures

L'évolution de la conductivité thermique à température ambiante et de la taille des grains de TiC en fonction du taux de SiC est reportée sur la Figure III- 20-a. On constate que l'ajout de SiC a pour effet d'augmenter la conductivité thermique des échantillons à température ambiante, et cela malgré la réduction de la taille des grains et donc l'augmentation de la densité de joints de grains. La hausse de conductivité est de l'ordre de 60% après ajout de 50% de SiC. L'effet composition est donc prépondérant sur l'effet morphologie. Il peut alors être intéressant de décrire l'évolution de la conductivité thermique de mélanges TiC-SiC via de simples modèles qui décrivent la conductivité thermique de matériaux biphasés à partir des propriétés de chaque constituant et de leur fraction

volumique. Les paramètres d'intérêt sont la morphologie des inclusions, leur distribution, et l'existence de points de contact entre les différentes phases. Les modèles les plus utilisés sont également les plus simples et sont basés sur le calcul de la conductivité moyenne arithmétique et géométrique [Belova et coll., 2004] [Le Flem et coll., 2008] :

$$k_{arithm.} = k_1 \cdot \Phi + k_2 \cdot (1-\Phi) \quad \text{Equation III- 7}$$

et

$$k_{geom.} = k_1^\Phi \times k_2^{(1-\Phi)} \quad \text{Equation III- 8}$$

Avec  $k_1$  et  $\Phi$  la conductivité et le volume de la phase dispersée, et  $k_2$  la conductivité de la matrice. Ces modèles ne prennent pas en compte les points suivants :

- ✓ La porosité
- ✓ Les résistances thermiques de contact aux joints de grains
- ✓ La taille des grains

La comparaison des deux modèles et des points expérimentaux est représentée sur la Figure III- 20-b.

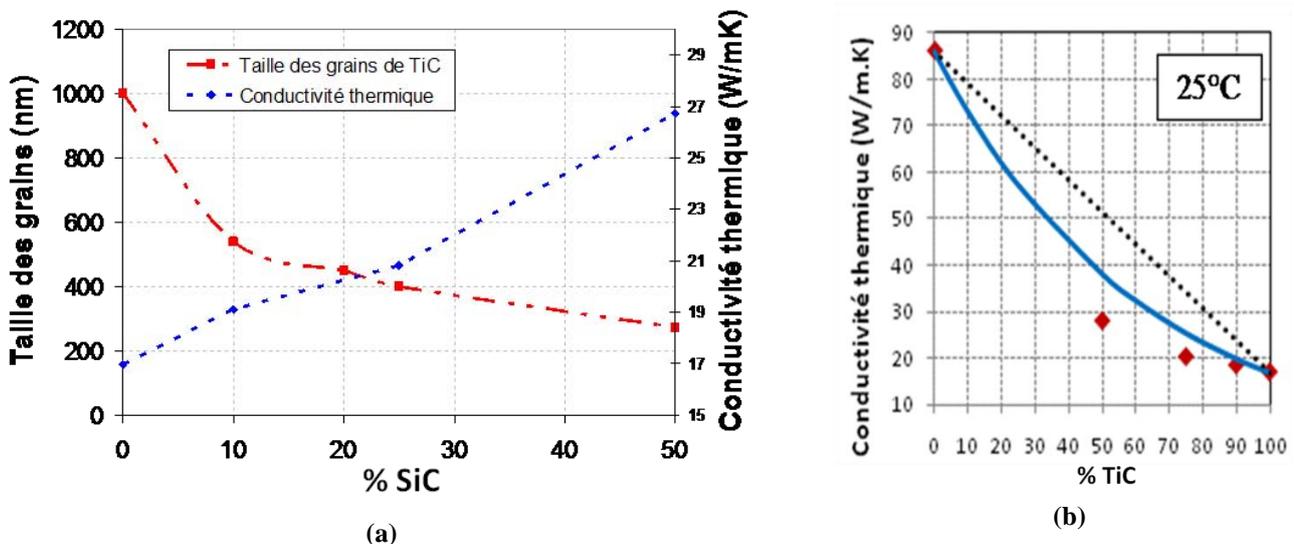


Figure III- 20 : (a) Conductivité thermique à l'ambiante et taille des grains de TiC en fonction du taux de SiC (b) Evolution de la conductivité thermique en fonction de la composition (points rouges), comparaison aux modèles (Trait plein : Moyenne géométrique, Pointillés : Moyenne arithmétique)

A température ambiante, où les mécanismes de transport de la chaleur sont les mêmes pour SiC et TiC (composante phonique), on constate que les modèles surestiment les valeurs de conductivité mesurées expérimentalement. Ce résultat déjà observé par Le Flem [Le Flem et coll., 2008] dans le système TiC-Mo était expliqué par la présence de résistances thermiques de contacts entre les grains qui ne sont pas prises en compte dans le calcul théorique de la conductivité thermique. Il semble donc que la réduction de la taille des grains par l'ajout de SiC qui induit une augmentation de la concentration de joints de grains a une influence sur la conductivité thermique des mélanges.

Enfin, pour des compositions où le taux de SiC est faible (25% et 10%), la conductivité thermique est très proche de celle du TiC, ce qui indique un phénomène de percolation : la conductivité est

essentiellement assurée par le TiC, et l'ajout de SiC en faible quantité n'a que peu d'effet sur la conductivité du TiC.

En conclusion, l'effet « composition » est prépondérant sur la conductivité thermique des mélanges, même si on observe un faible effet « microstructure ».

### III-2.2.2.2 Aux hautes températures

Au-delà de 500°C, la loi des mélanges surestime toujours les valeurs expérimentales, mais plus intéressant encore, les valeurs de conductivité thermique des mélanges deviennent inférieures à celles du TiC et du SiC pur (Figure III- 21). Ceci est encore plus marqué à 1000°C.

La conductivité thermique du SiC et du TiC étant proches, l'effet « microstructure » devient prédominant sur l'effet « composition ». Il est également possible que les différences de mécanismes de transport de la chaleur dans le SiC et le TiC pour cette gamme de températures soient à l'origine de ce comportement. Rappelons que la conductivité thermique possède une composante phonique  $k_p$  et une composante électronique  $k_e$  :

$$k = k_e + k_p \quad \text{Equation III- 9}$$

Dans le SiC, qui est un semi conducteur, le transport de chaleur est assuré par les phonons. Dans le TiC, qui du fait de son caractère métallique marqué est un bon conducteur, ce sont les électrons qui assurent le transport de la chaleur. Dans les mélanges TiC-SiC, le transport de chaleur est donc assuré par ces deux composantes.

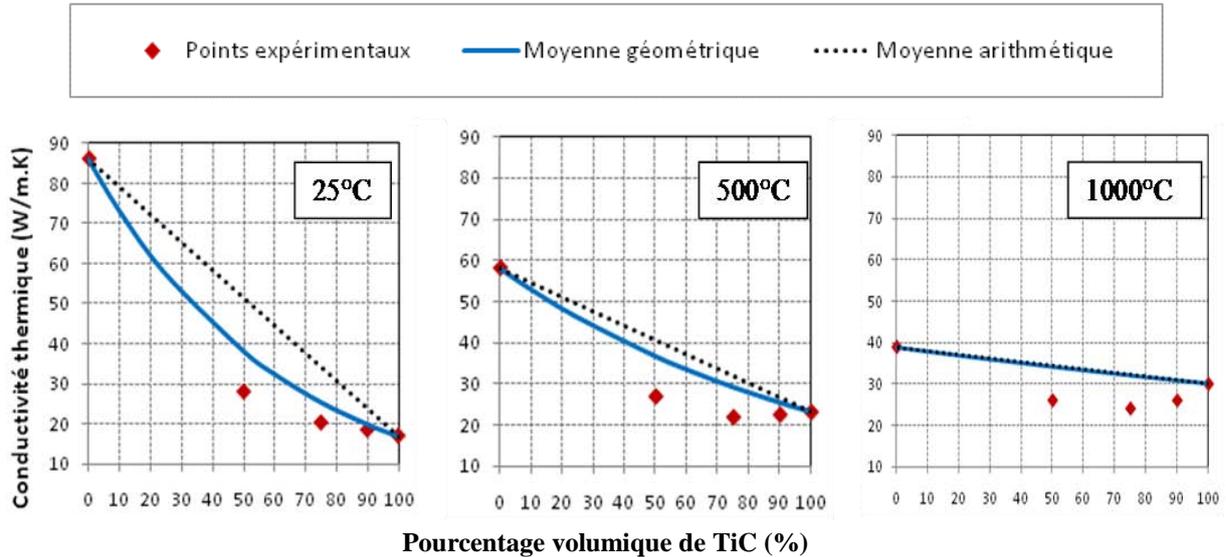


Figure III- 21 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la composition, à 25°C, 500°C et 1000°C

Le SiC n'étant pas bon conducteur électrique, il gêne le déplacement des électrons. Pour des teneurs en SiC faibles, les inclusions de SiC sont donc des résistances thermiques de contact qui empêchent le déplacement des électrons. La conductivité du TiC est réduite par l'ajout de SiC. L'évolution de la conductivité thermique reste cependant proche de celle du TiC (augmentation avec la température).

Pour l'échantillon TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>, le comportement en température devient plus proche de celui du SiC : la conductivité décroît légèrement avec la température ce qui indique que le mécanisme

prépondérant qui assure le transfert de chaleur est la composante phonique. Dans ce cas, le TiC, pour lequel la composante phonique est très faible (forte diffusion des électrons sur les lacunes non métalliques du TiC), agit à son tour comme une résistance thermique, empêchant une conductivité thermique d'origine phonique élevée. De même, le transport de la chaleur par les électrons est gêné par les grains de SiC.

En conclusion, il semble qu'aucun des deux mécanismes ne parvient à assurer le transport de la chaleur : les électrons sont gênés par le SiC isolant, la composante phonique prépondérante pour le SiC est diminuée par la présence de TiC sous stœchiométrique. La conductivité du composé TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> devient inférieure à celle du TiC et du SiC. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la température est importante. A 1500°C, le composé le moins conducteur est le mélange TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> :

$$k(\text{TiC}) > k(\text{TiC}_{90\%}\text{-SiC}_{10\%}) > k(\text{TiC}_{75\%}\text{-SiC}_{25\%}) > k(\text{TiC}_{50\%}\text{-SiC}_{50\%})$$

### III-2.3 Bilan

Les échantillons TiC, TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub> et TiC<sub>75%</sub>-SiC<sub>25%</sub> ont une conductivité croissante avec la température caractéristique d'un carbure métallique alors que l'échantillon TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> possède un comportement plus proche de celui du SiC (sa conductivité thermique diminue avec la température). On peut donc distinguer deux régimes de transport de la chaleur, selon la teneur en SiC.

Pour des teneurs inférieures à 25%, c'est le carbure de titane qui impose son comportement de carbure métallique : le transport de chaleur est assuré par les électrons, et la conductivité augmente avec la température. Le carbure de silicium joue le rôle de résistance thermique, au même titre que les joints de grains, en gênant le déplacement des électrons. L'augmentation de la conductivité thermique avec la température diminue lorsque la teneur en SiC augmente.

Pour une teneur en SiC de 50%, c'est la conductivité du carbure de silicium qui s'impose au matériau (à la température ambiante, comme à haute température). Le transport de chaleur est assuré principalement par les phonons, et la conductivité thermique décroît avec la température. La conductivité devient même inférieure à celle du TiC et du SiC purs à partir de 700°C.

A 1000°C, le TiC<sub>100%</sub> a une conductivité thermique plus élevée (de l'ordre de 30 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) que l'ensemble des mélanges TiC-SiC. Cette valeur est légèrement inférieure à celle du SiC (≈ 40 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

### III-3 Conclusion

Pour définir l'évolution de la conductivité thermique de TiC et de SiC irradié, des céramiques denses de TiC et de mélanges TiC-SiC en différentes proportions ont été élaborées par Spark Plasma Sintering, et leur conductivité thermique en température a été mesurée.

La densité relative des échantillons élaborés est grande (de 95 à 97%), et cela sans ajout de frittage. La microstructure des matériaux obtenus est plutôt sub-micrométrique (taille des grains allant de 250 nm à 900 nm suivant la teneur en SiC), comparable à la microstructure de matériaux élaborés par CVI (procédé d'élaboration des CMC SiC<sub>f</sub>/SiC). Le TiC élaboré présente une sous-stœchiométrie prononcée avec des traces d'oxygène : TiC<sub>0,85</sub>O<sub>0,07</sub>. L'oxygène peut provenir de traces d'oxydes en

surface du matériau ou des grains, mais également d'atomes d'oxygène en substitution du carbone dans le réseau TiC.

L'ajout de SiC permet de bloquer la croissance granulaire du TiC lors de son élaboration à 1800°C. Il est donc envisageable que l'ajout de SiC puisse permettre de contrôler la taille des grains de TiC dans le CMC au cours de son cycle de vie. Une succincte étude du comportement mécanique des différentes compositions a permis de mettre en évidence que l'ajout de SiC conduit à l'augmentation de la ténacité du matériau : les inclusions jouent le rôle de phase déviatrice de fissure. La ténacité est maximale pour un taux de SiC de 50%. L'utilisation de matrices biphasées TiC-SiC peut ainsi s'avérer prometteuse pour une application en température : la taille des grains semble pouvoir être contrôlée, évitant ainsi une chute des propriétés mécaniques du fait de la croissance exagérée des grains, tout en permettant une amélioration de la ténacité.

D'un point de vue thermique, l'ajout de SiC diminue la conductivité thermique des mélanges dans la gamme de températures qui nous intéresse (autour de 1000°C). Nous avons pu identifier deux régimes de transport de la chaleur, selon la teneur en SiC.

- ✓ Pour des teneurs inférieures à 25%, c'est le carbure de titane qui impose son comportement de carbure métallique : le transport de chaleur est assuré par les électrons, et la conductivité augmente avec la température. Cette augmentation diminue lorsque la teneur en SiC augmente.
- ✓ Pour des teneurs supérieures à 50%, c'est la conductivité du carbure de silicium qui s'impose au matériau (à la température ambiante, comme à haute température). Le transport de chaleur est assuré principalement par les phonons, et la conductivité thermique décroît avec la température.



## Chapitre IV: Application de la radiométrie IR photothermique pour l'étude de matériaux irradiés avec des ions

L'implantation ionique a été utilisée pour simuler l'irradiation neutronique. Ce chapitre décrit les interactions ions-matière et les différents types de dommages qu'elles peuvent susciter dans les matériaux de l'étude, définis plus particulièrement par simulations. A partir du type d'endommagement attendu, une étude de sensibilité de la radiométrie IR photothermique pour la caractérisation de telles couches irradiées est présentée. Cette partie a pour but de valider l'utilisation de cette technique, et de définir les conditions expérimentales ainsi que les modèles à utiliser pour la caractérisation des matériaux irradiés.

### IV-1 Simulation des neutrons par des ions lourds

Les neutrons interagissent avec la matière par collisions avec les noyaux (endommagement balistique) et par réactions nucléaires. Les premiers atomes frappés (également appelés PKA pour Primary Knock-on Atom) une fois mis en mouvement par les neutrons ne sont rien d'autre que des ions du matériau, eux aussi en mouvement. Les cascades de collisions atomiques qu'ils suscitent sur leur passage et celui des atomes qu'ils déplacent représentent l'endommagement balistique. Celui-ci se réduit donc pratiquement à un bombardement ionique interne. Il apparaît ainsi légitime de substituer un faisceau d'ions aux neutrons. C'est ce qu'on peut observer sur la Figure IV- 1 qui présente l'évolution de la fraction des atomes déplacés  $W(T)$  par des ions primaires dont l'énergie est inférieure à l'énergie  $T$  cédée par le primaire.

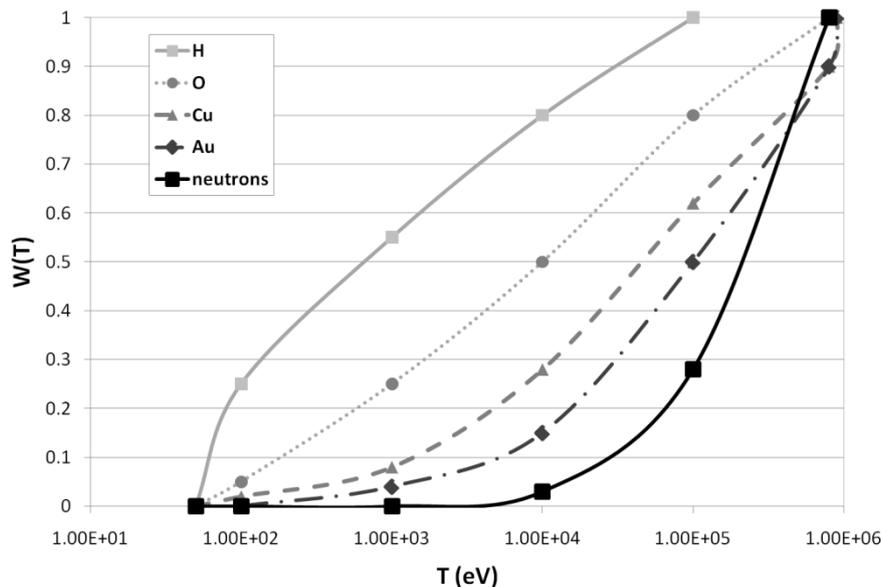


Figure IV- 1 : Fraction des atomes déplacés par un primaire d'énergie inférieure à  $T$  [Bouffard, 2006]

On remarque que les ions lourds ont une distribution proche de celle des neutrons (neutrons et ions permettent la formation de cascades importantes, mettant en jeu un nombre important d'atomes). En revanche, les ions plus légers comme l'O et l'H ne créent que des cascades de petite taille. Ainsi, même s'il est difficile de reproduire le spectre de primaires d'une irradiation neutronique, le choix le

plus favorable est l'utilisation d'ions lourds à quelques MeV. Les réactions nucléaires donnent aussi naissance dans le combustible à des produits de réaction, le plus souvent des noyaux légers, hydrogène ou hélium, mais aussi à des produits de transmutation lourds par absorption de neutron. L'implantation de ces espèces permet également de simuler l'apparition de ces noyaux étrangers [Audren, 2007]. L'utilisation d'ions pour l'étude des matériaux sous irradiation est donc très largement répandue. Afin de mieux comprendre le type d'endommagement causé par des ions dans la matière, il est nécessaire de bien comprendre les processus d'interactions ions-matière.

### **IV-1.1 Interaction ions-matière**

Lorsqu'une particule chargée pénètre dans un solide, elle subit une succession de collisions avec les atomes de la cible au cours desquelles, elle leur transfère de l'énergie. Ce transfert d'énergie provoque le ralentissement du projectile et peut entraîner son arrêt dans le solide à une certaine profondeur. Il existe deux types de collisions qui sont traités indépendamment : les collisions élastiques avec le noyau de la cible et les collisions inélastiques qui font intervenir les électrons de la cible. Les deux types de collisions élastiques et inélastiques coexistent mais la prédominance de l'un par rapport à l'autre dépend de l'énergie de l'ion incident (Figure IV- 2). Pour un ion de masse moyenne ou élevée, de basse énergie, la perte d'énergie est essentiellement due aux collisions nucléaires, alors que dans le domaine des hautes énergies ou bien dans celui des ions légers d'énergie voisine du MeV, les collisions électroniques sont prépondérantes. L'énergie moyenne perdue par le projectile est caractérisée par le pouvoir d'arrêt ( $dE/dx$ ) qui traduit la quantité d'énergie transférée à la cible par unité de longueur. Il est possible de déterminer le pouvoir d'arrêt nucléaire et le pouvoir d'arrêt électronique (Figure IV- 2) en fonction de l'énergie du projectile.

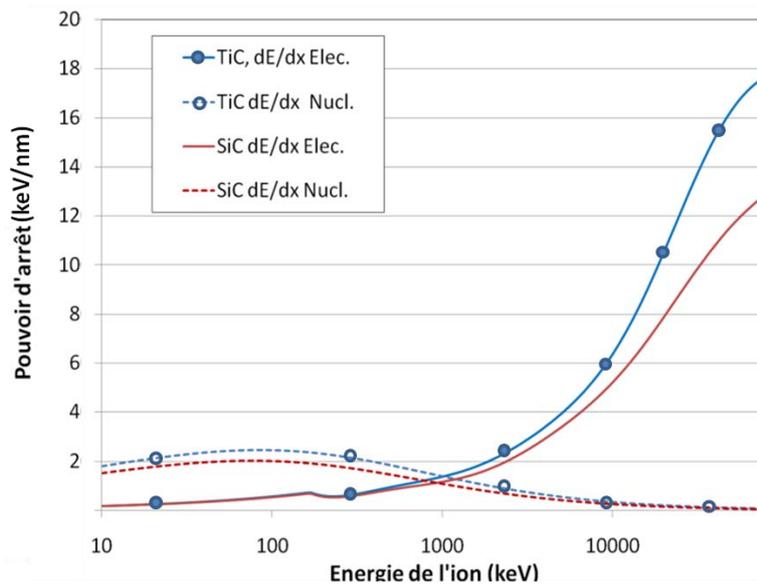


Figure IV- 2 : Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique des ions Kr dans SiC et TiC

Lors des collisions nucléaires, l'ion incident transmet de façon élastique de l'énergie cinétique au noyau de l'atome cible. Lors des collisions électroniques, l'ion incident interagit de façon inélastique avec les atomes de la cible. L'énergie cinétique totale des particules mises en jeu n'est pas conservée du fait de processus tels que la capture électronique, l'excitation ou l'ionisation des atomes au voisinage de la trajectoire de l'ion. Deux domaines de collisions peuvent ainsi être définis en fonction

du caractère majoritaire et de la nature locale des collisions ion-matière à l'origine des pertes d'énergie de l'ion le long de son parcours avant implantation :

- ✓ Le domaine des collisions électroniques
- ✓ Le domaine des collisions nucléaires

Le ralentissement de l'ion par une succession d'interactions plus ou moins violentes, peut conduire à l'endommagement du matériau cible.

## **IV-1.2 Créations de défauts**

Les processus élastiques conduisant à la mise en mouvement d'atomes du solide (atomes de recul) et les processus inélastiques impliquant les niveaux électroniques (ionisation ou excitation) sont considérés comme étant à l'origine de la création de défauts dans les solides.

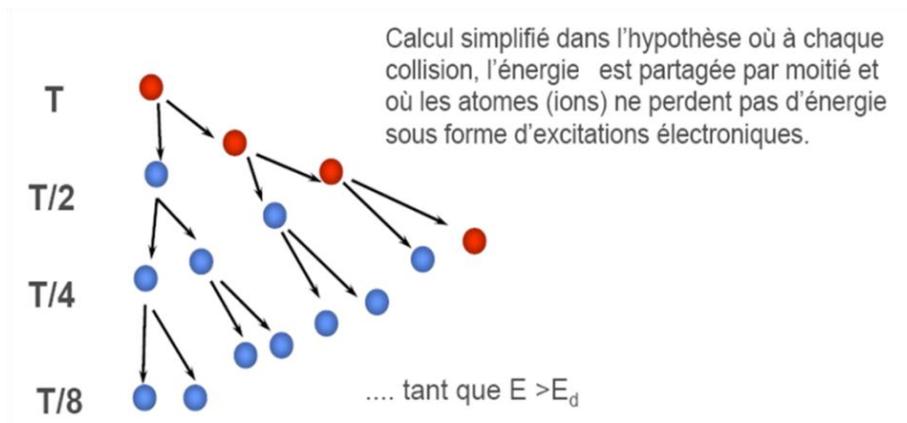
### **IV-1.2.1 Endommagement lié à l'excitation électronique**

Pour des ions d'énergie incidente supérieure à 1 MeV/uma, la perte d'énergie électronique est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la perte d'énergie nucléaire [Thomé et coll., 2009]. Le processus d'endommagement fait intervenir une réponse collective du matériau et peut affecter l'ensemble du réseau. Dans ce cas, des défauts étendus apparaissent comme la conséquence de collisions électroniques multiples, conduisant à la création de traces latentes [Thomé et coll., 2009].

Plusieurs auteurs ont essayé de donner une explication à la création de traces latentes dans un solide (isolants, métaux, semi-conducteurs). Des modèles comme le modèle de l'explosion coulombienne [Fleischer et coll., 1965] ou le modèle de la pointe thermique [Toulemonde et coll., 1992] ont été proposés [Moll et coll., 2009]. Les types de défauts qu'un ion peut induire par collisions électroniques dans un solide sont déterminés par le type de solide : les collisions électroniques induisent dans les isolants et les semi-conducteurs des défauts structuraux alors que dans le cas des métaux l'énergie serait plutôt dissipée sous forme d'énergie thermique sans altération de la structure du matériau [Lehmann, 1977].

### **IV-1.2.2 Endommagement lié aux collisions nucléaires**

Le transfert d'énergie aux atomes de la cible par collision élastique entre le projectile et le noyau des atomes de la cible domine le processus de ralentissement des ions d'énergie cinétique inférieure à environ 10 keV/uma [Thomé et coll., 2009]. Le processus initial gouvernant la création de défauts est la formation d'une paire de Frenkel, c'est à dire un atome en position interstitielle (déplacé par le choc primaire) et une lacune. Lorsque l'énergie transférée par le projectile à un atome de la cible est supérieure au seuil de déplacement atomique  $E_d$  de cet atome, cet atome est éjecté. L'atome interstitiel éjecté de son site d'origine peut avoir acquis assez d'énergie cinétique lors de la collision pour déplacer à son tour d'autres atomes de la cible. Il peut y avoir ainsi création de déplacements secondaires, tertiaires, etc., qui constituent une cascade de déplacements (Figure IV- 3).



**Figure IV- 3 : Cascade de déplacements atomiques dans le cas où  $E_p \gg E_d$  [Bouffard, 2007] (avec  $E_p$  l'énergie du primaire)**

Le nombre d'atomes  $N_d$  déplacés par un noyau primaire (Primary Knock-on Atom : PKA) ayant reçu l'énergie  $E_p$  a été modélisé par Kinchin et Pease [Kinchin et coll., 1955]. Trois cas se présentent :

- ✓ Si  $E_p < E_d$ ,  $N_d = 0$ , le noyau cible n'est pas déplacé.
- ✓ Si  $E_d < E_p < 2 \times E_d$ ,  $N_d = 1$ , le noyau cible se déplace en position interstitielle laissant ainsi sa place à une lacune. Il n'y a pas de cascade de déplacements.
- ✓ Si  $E_p > 2 \times E_d$ ,  $N_d = E_p / (2 \times E_d)$ , le noyau cible est déplacé et devient à son tour un projectile appelé secondaire d'énergie  $E_c$ . Si  $E_c > 2 \times E_d$ , on assiste à une cascade de déplacements.

Lors des collisions nucléaires, le transfert d'énergie du projectile aux noyaux des atomes cibles est direct. Il conduira donc à un endommagement pour tous types de cible (isolants, métaux...). Des changements de structure : amorphisation, transformation de phase, peuvent opérer. Ces changements de structure dépendent fortement du matériau cible. A ces changements de structure, s'ajoute le désordre lié à l'implantation de l'ion. C'est dans le domaine d'interactions nucléaires que le matériau est le plus endommagé par les cascades de déplacements. L'endommagement du matériau que nous venons de décrire dans le domaine des interactions nucléaires est défini par le nombre de dpa. C'est ce critère qu'il convient d'utiliser pour comparer des irradiations différentes (différents projectiles et différentes cibles). Les dpa dépendent donc de l'énergie du projectile, sa masse, mais également de la fluence, c'est-à-dire du nombre d'ions par unité de surface implantés. Il est calculé en se basant sur le modèle NRT, qui utilise les approximations de Kinchin et Pease [Norgett et coll., 1975] [Kinchin et coll., 1955].

### **IV-1.3 Conclusion**

L'irradiation par faisceau d'ions permet d'endommager les matériaux. Suivant l'énergie et la masse des ions, les processus d'interactions ions-matière induisent des dommages différents dans la matière. Dans le domaine où les interactions électroniques sont majoritaires, les processus d'endommagement sont indirects, plus complexes que ceux liés aux collisions nucléaires. Il y est impossible de calculer théoriquement, même approximativement le nombre d'atomes déplacés : le concept de dpa n'est plus utilisé et on parle plutôt de concentration de défauts, laquelle dépend directement de la quantité

d'énergie absorbée par la matière sous forme d'excitations électroniques [Bouffard, 2007]. En revanche, les processus d'endommagement dans le domaine des interactions nucléaires sont mieux connus : il est possible d'estimer le nombre d'atomes déplacés au cours des cascades de déplacements induites par collisions nucléaires. C'est ce type d'endommagement qui, selon le type d'ions et leur énergie simule au mieux l'irradiation neutronique.

## **IV-2 Endommagement des matériaux de l'étude**

Deux types d'irradiations ont été utilisés pour mener cette étude. La première série d'irradiation consiste en l'implantation d'ions Kr de 74 MeV et a été réalisée au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) à Caen. Le SiC, le TiC et les mélanges TiC-SiC ont été irradiés dans un premier temps à température ambiante et à différentes fluences :

- ✓  $1 \times 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>
- ✓  $1 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>
- ✓  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>
- ✓  $1 \times 10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>

Cette première série d'irradiation a permis de sélectionner des conditions d'irradiation qui permettent d'obtenir une chute mesurable de la conductivité thermique de la couche irradiée. En se basant sur ces premiers résultats, de nouvelles conditions d'irradiation ont été retenues en vue d'une caractérisation plus précise, parmi lesquelles une irradiation avec des ions Au de 4 MeV à la fluence  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>, à Orsay sur l'accélérateur ARAMIS. Des irradiations à 500°C ont également été réalisées.

L'endommagement créé par ces différentes irradiations est dans un premier temps évalué grâce au code SRIM [SRIM]. Les énergies de déplacement utilisées pour Si et C sont respectivement de 35 eV et 25 eV [Devanathan et coll., 2000]. N'ayant pas de données pour le TiC, nous avons choisi une énergie de déplacement pour Ti égale à celle du Zr dans ZrC, qui est un matériau aux propriétés relativement proches de celles du TiC [Pierson, 1996]. Les énergies de déplacement pour Ti et C sont donc respectivement de 35 eV et 25 eV [Gosset et coll., 2008-1]. Cette estimation nous a permis de déterminer les épaisseurs des couches irradiées, et le type de dommage créé par des ions lourds de différentes énergies.

### **IV-2.1 Les ions Kr de 74 MeV**

Les ions Kr de 74 MeV ont une énergie de 0,86 MeV/uma. Comme le montre la Figure IV- 4, cette irradiation permet d'observer les effets combinés des interactions électroniques et des interactions nucléaires. Dans les premiers microns du parcours des ions, ceux-ci perdent leur énergie via des interactions électroniques entre l'ion et les électrons des atomes du réseau : le pouvoir d'arrêt électronique est très supérieur au pouvoir d'arrêt nucléaire. En fin de parcours des ions, leur énergie devient suffisamment faible pour que les interactions nucléaires deviennent majoritaires : l'endommagement est balistique dans cette zone (cascades de déplacements).

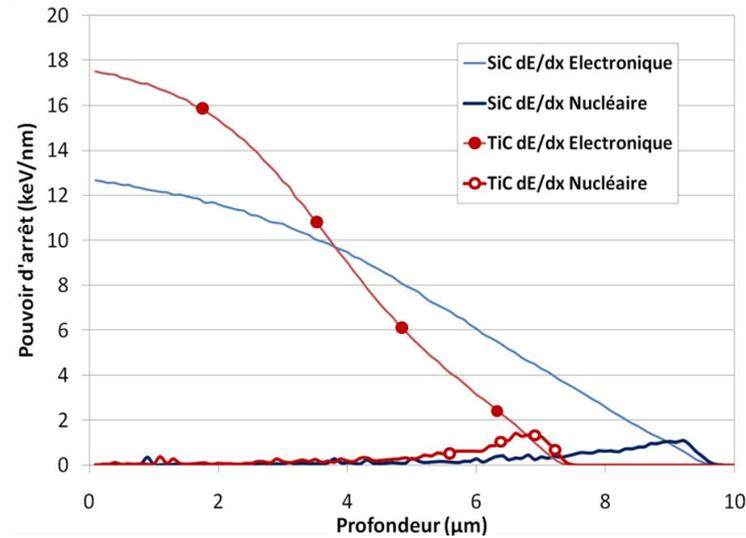


Figure IV- 4 : Pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire dans TiC et SiC pour des ions Kr de 74 MeV

On peut remarquer que le pouvoir d'arrêt électronique est légèrement supérieur dans TiC que dans SiC pour une même irradiation avec des ions Kr de 74 MeV. Ceci peut être expliqué par la masse atomique du Ti supérieure à celle du Si. Au vu des énergies utilisées, la perte d'énergie des ions par interactions électroniques ne devrait pas trop endommager le TiC et le SiC. En effet, il est reporté dans la littérature que les ions de haute énergie (par exemple Pb à 827 MeV) qui ont un pouvoir d'arrêt électronique de  $\approx 33$  keV/nm n'induisent pas de dommage significatif dans le SiC même pour des fluences élevées de  $2 \times 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Ce type d'irradiation est même capable de guérir le SiC préalablement endommagé par des ions I à 700 keV [Benyagoub et coll., 2006]. Le pouvoir d'arrêt étant inférieur à 33 keV/nm, on peut s'attendre à un endommagement très faible voire inexistant du fait des interactions électroniques. En revanche, il est intéressant de s'intéresser aux déplacements atomiques induis par les collisions nucléaires tout au long du parcours des ions. Les profils d'endommagement pour des fluences allant de  $10^{13}$  à  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> sont reportés pour le TiC sur la Figure IV- 5.

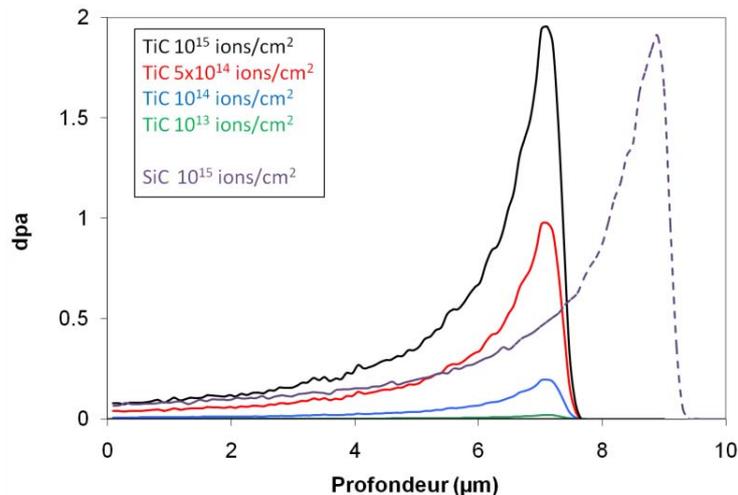


Figure IV- 5 : Profil d'endommagement du TiC pour différentes fluences et pour le SiC à la fluence  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>

Le nombre de dpa (c'est-à-dire le nombre d'atomes déplacés au cours de l'irradiation) est maximal en fin de parcours des ions, lorsque les interactions nucléaires sont plus importantes, et augmente avec la

fluence. C'est également dans cette zone que les ions Kr viennent s'implanter (à hauteur de quelques ppm selon la fluence). Un certain nombre de collisions nucléaires se produisent également dans les premiers microns du parcours des ions. Ainsi, malgré un pouvoir d'arrêt nucléaire beaucoup plus faible que le pouvoir d'arrêt électronique, un certain nombre d'atomes sont déplacés dans le domaine des interactions électroniques.

Malgré une profondeur d'implantation des ions Kr plus importante, le profil d'endommagement du SiC est tout à fait semblable à celui du TiC. Le seuil d'amorphisation du SiC étant généralement estimé autour de 0,3 – 0,5 dpa selon les études [Weber et coll., 1998], le SiC devrait être amorphe dans le domaine des interactions nucléaires (à une profondeur proche de 9  $\mu\text{m}$ ) pour des irradiations avec des fluences de  $5 \times 10^{14}$  et  $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (avec des dpa max respectivement de 1 et 2).

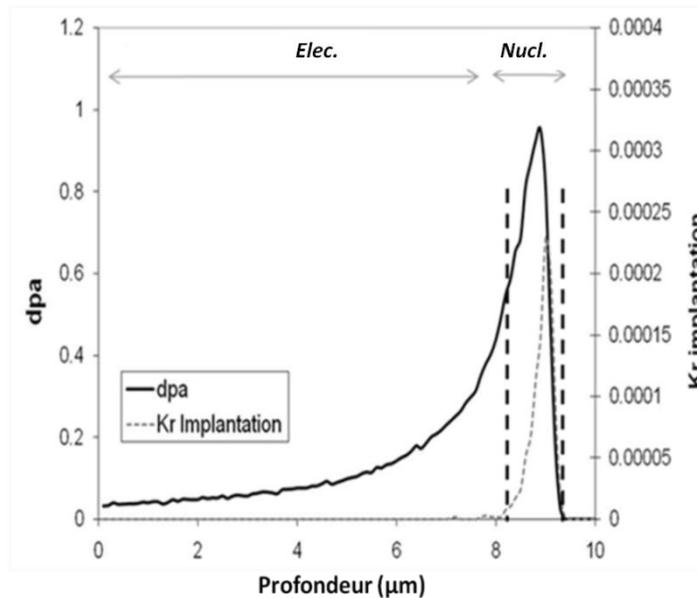


Figure IV- 6 : Profil d'endommagement du SiC après une irradiation aux ions Kr de 74 MeV et une fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ .

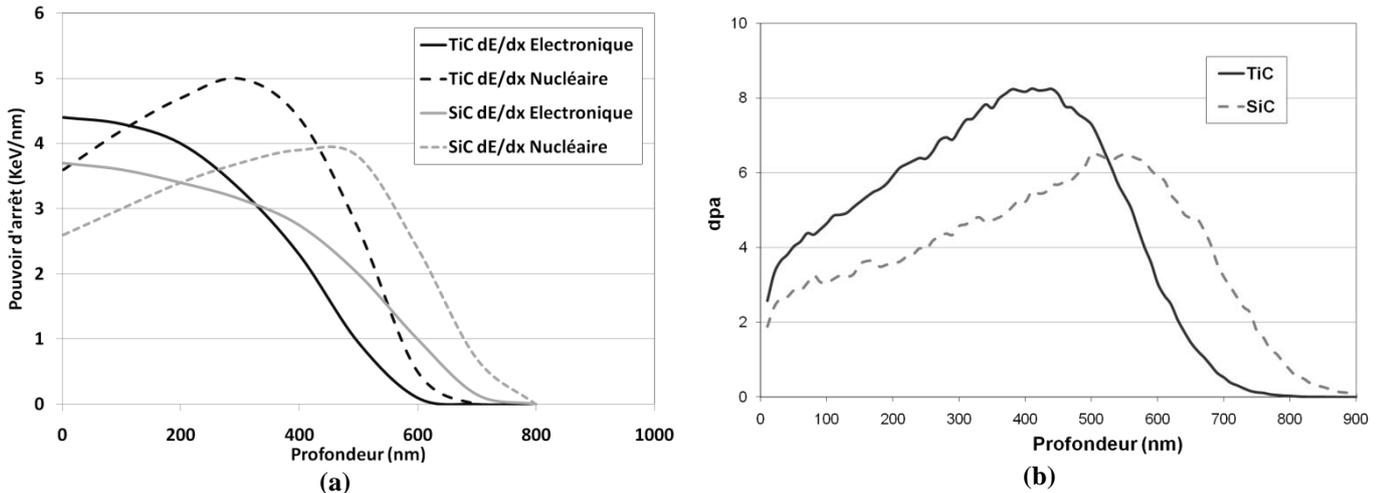
**Elec. : Domaine des interactions électroniques**

**Nucl. : Domaine des interactions nucléaires**

Comme le montre la Figure IV- 6, les matériaux irradiés aux ions Kr peuvent donc être considérés comme des matériaux bi-couches, constitués de la couche irradiée et du substrat (matériau non irradié), ou comme des tri-couches, constituées du domaine des interactions électroniques, du domaine des interactions nucléaires et du matériau non irradié. L'utilisation de l'une ou de l'autre de ces configurations dépend bien évidemment du niveau d'endommagement dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires, ainsi que du contraste de conductivité thermique entre les deux couches.

## **IV-2.2 Les ions Au de 4 MeV**

Les ions Au de 4 MeV ont une énergie de 20 keV/uma. Avec une telle énergie, les interactions nucléaires sont majoritaires, ce qui permet une bonne simulation de l'irradiation neutronique.



**Figure IV- 7 : Profil d'endommagement du TiC et du SiC après une irradiation avec des ions Au de 4 MeV et une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>**

**(a) Pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire, (b) Profil de dpa.**

Comme le montre la Figure IV- 7, les interactions nucléaires dominent les interactions électroniques et le pouvoir d'arrêt nucléaire des ions Au est supérieur au pouvoir d'arrêt nucléaire des ions Kr en fin de parcours des ions (pour le TiC, 5 keV/nm dans le cas des ions Au contre 1,5 keV/nm dans le cas des ions Kr). L'endommagement est presque exclusivement balistique avec une telle irradiation, et majoritaire sur l'ensemble de la couche irradiée. La couche est beaucoup plus homogène que lors d'une irradiation aux ions Kr et les matériaux ainsi irradiés peuvent être considérés comme des bi-couches.

### **IV-2.3 Conclusion**

Des ions lourds peuvent être utilisés pour simuler une irradiation neutronique. Selon le type d'irradiation, la couche endommagée peut être d'une épaisseur allant de moins de 1  $\mu\text{m}$  (cas d'une irradiation avec des ions Au de 4 MeV) jusqu'à 9  $\mu\text{m}$  (cas d'une irradiation avec des ions Kr de 74 MeV). De plus, alors que l'endommagement est relativement homogène lors d'une irradiation avec des ions Au de 4 MeV et peut être considéré comme représentatif de l'endommagement créé par les neutrons, le profil de dommages avec une irradiation avec des ions Kr de 74 MeV est très inhomogène, avec peu de dommages dans les premiers  $\mu\text{m}$  du parcours de l'ion incident, et un pic de dommage maximal en fin de parcours des ions. C'est dans cette zone que l'endommagement est balistique, et peut être considéré comme représentatif d'une irradiation neutronique.

## **IV-3 Utilisation de la radiométrie IR pour la caractérisation thermique des matériaux irradiés**

Sachant que les irradiations aux ions lourds conduisent à un endommagement de surface, on propose de déterminer la conductivité thermique de la couche irradiée par radiométrie IR photothermique.

### **IV-3.1 Principe de la radiométrie IR**

La radiométrie infra rouge photothermique est basée sur la mesure de la réponse thermique en phase et en amplitude d'une excitation thermique modulée en fréquence. L'excitation thermique est générée par

un laser ( $\text{Ar}^+$ , 514 nm, 2,5 W) modulé en fréquence par un modulateur acousto optique sur une gamme de fréquences de 10 Hz à 100 kHz. La zone soumise au flux de chaleur généré par le laser émet un rayonnement dans l'infrarouge qui est mesuré par un détecteur infra rouge HgCdTe (sensible sur la gamme 5–13  $\mu\text{m}$ ). La variation de température due à l'excitation étant relativement faible ( $\approx 10$  K), on peut supposer que la radiation infra rouge est proportionnelle à la température. Pour diminuer les sources de bruit (réflexions parasites du faisceau laser, environnement, etc.), un filtre rejetant le rayonnement au-dessous de 920  $\mu\text{m}$  est appliqué devant le détecteur IR. Le rayonnement infrarouge émis par l'échantillon lors du chauffage est collecté par deux miroirs paraboliques en nickel électrolytique revêtus de rhodium. Ils sont caractérisés par une réflexion proche de 100% dans le domaine spectral de l'élément sensible du détecteur IR. La surface investiguée de l'échantillon est placée au plan du foyer intérieur d'un miroir. Le détecteur IR est fixé au foyer extérieur de ce miroir et en même temps au foyer de la deuxième parabole, ce qui constitue un système à foyers conjugués. Le schéma de cette partie du dispositif est représenté sur la Figure IV- 8.

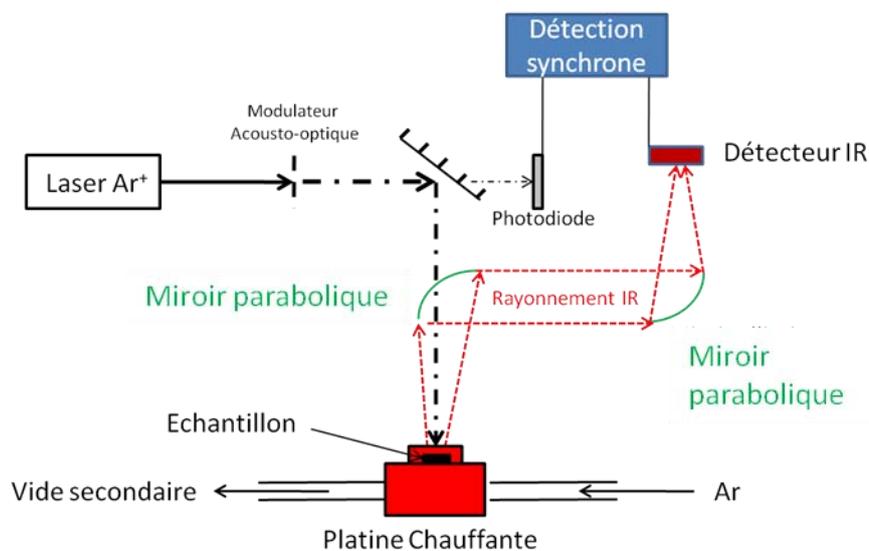


Figure IV- 8 : Schéma du dispositif de la radiométrie IR photothermique

Un amplificateur à détection synchrone permet de mesurer le gain et la phase de la fonction de transfert liant la température superficielle au flux, qui dépendent des propriétés thermophysiques du matériau étudié. La mesure de propriétés thermiques est alors envisageable à petite échelle (typiquement de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), cela dépend de la focalisation de la mesure et de l'excitation (fréquence).

A partir de la connaissance des conditions de chauffage (excitation) il est possible de modéliser la réponse thermique de l'échantillon. La comparaison des modèles analytiques aux mesures expérimentales permet d'estimer les propriétés thermiques du matériau. Cette étape est appelée l'identification de propriétés thermo-physiques par méthode inverse.

### **IV-3.2 Paramètres importants**

Pour la détermination de la conductivité thermique d'un échantillon à n couches, il est nécessaire de connaître au préalable un certain nombre de propriétés résumées dans le Tableau IV- 1. La conductivité thermique du substrat, la masse volumique et la chaleur spécifique du substrat ont été mesurées ou estimées dans le chapitre III. Le rayon d'excitation thermique (tache du laser sur

l'échantillon) ainsi que le rayon de la zone de mesure du détecteur IR ont été déterminés (voir le Tableau IV- 1). Le nombre de couches et leur épaisseur seront déterminés selon les cas rencontrés. Le coefficient de pertes thermiques est fixé à  $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

Nombre de couches	A Déterminer
Epaisseur de la couche	A Mesurer
Epaisseur du substrat	Mesurée (2 – 3 mm)
Masse volumique du substrat et des couches ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Mesurée (voir chapitre III)
Chaleur spécifique du substrat et des couches ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Estimée (voir chapitre III)
Conductivité thermique du substrat ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Mesurée (voir chapitre III)
Coefficient d'extinction ( $k_\lambda$ )	Mesuré pour SiC (0,13 à 514 nm) Estimé pour TiC ( $\approx 2,5$ à 500 nm) [Schüler et coll., 2000] [Pflüger et coll., 1991]
Pertes thermiques par convection ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )	5
Rayon de l'excitation thermique ( $\mu\text{m}$ )	Mesuré par photodiode (350)
Rayon de la mesure infrarouge ( $\mu\text{m}$ )	Fixée par le système optique (500)

Tableau IV- 1 : Paramètres importants pour la détermination de la conductivité thermique d'une couche mince

#### IV-3.2.1 Coefficient d'extinction

Un des points importants est la connaissance du coefficient d'extinction  $k_\lambda$ . En effet, il définit la profondeur de pénétration du faisceau laser  $1/\beta_h$  :

$$\frac{1}{\beta_h} = \lambda_{laser} / 4. \pi. k_\lambda \quad \text{Equation IV- 1}$$

Il faut donc qu'à la longueur d'onde du laser ( $\lambda_{laser} = 514 \text{ nm}$ ), cette profondeur de pénétration soit faible afin de pouvoir utiliser des modèles faisant l'hypothèse d'une absorption surfacique. La mesure du coefficient d'extinction a été réalisée par ellipsométrie sur SiC- $\alpha$ . La valeur de  $k_\lambda$  estimée à température ambiante (0,13 à 514 nm) est supérieure à celles généralement données dans la littérature pour le SiC monocristallin ( $\approx 0$ ) [Prokopets et coll., 2003] [Napp et coll., 1999]. Cette différence peut provenir des défauts présents dans le SiC- $\alpha$  fritté qui constituent des sites d'absorption ou de diffusion du rayonnement (ajouts de frittage, joints de grain, défauts d'empilement...). Avec un tel coefficient d'extinction, l'absorption se fait sur une profondeur de 300 nm (voir Equation IV-1 pour le calcul de  $1/\beta$ ) et influence de manière importante l'évolution de la phase avec la fréquence : il n'est pas possible d'utiliser un modèle avec absorption surfacique.

D'après nos premiers essais sur du SiC non irradié, il semble que le coefficient d'extinction du SiC soit en réalité plus faible que la valeur mesurée par ellipsométrie. Il apparait également que ce coefficient évolue avec la température. Par ailleurs, cette mesure n'a pas pu être réalisée sur TiC, mais est estimée à 2,5 à 500 nm dans la littérature [Schüler et coll., 2000] [Pflüger et coll., 1991].

Il apparait donc qu'il n'est pas du tout évident d'estimer de manière précise le coefficient d'extinction de l'ensemble des matériaux de l'étude. Dans ces conditions, une voie consiste à déposer en surface

des échantillons à caractériser une fine couche d'un matériau dont le coefficient d'extinction est suffisant pour que le faisceau laser soit entièrement absorbé au sein de cette couche, et non au travers de la couche à analyser. A 514 nm, le platine (Pt) a un coefficient d'extinction de l'ordre de 4 (valeur mesurée par ellipsométrie à l'ambiante) et le rayonnement laser est absorbé sur une profondeur de 10 nm. Une fine couche de 30 nm de Pt a donc été déposée par évaporation sur la surface irradiée des échantillons. Cette couche est considérée comme isotherme lorsqu'elle est excitée par le laser. Il devient alors possible de faire l'hypothèse d'une absorption surfacique du rayonnement laser.

### IV-3.2.2 Fréquence d'excitation

Plus la fréquence de travail  $f$  à laquelle l'échantillon est thermiquement excité est élevée, plus la longueur de diffusion thermique dans le matériau est faible et plus la mesure est locale. La longueur de diffusion thermique déterminant la taille du volume de matériau sur lequel la mesure est réalisée, il est important de choisir convenablement la fréquence de travail pour s'assurer de sonder la zone de matière à analyser. La gamme de fréquences possibles en radiométrie IR pour le banc de mesure du TREFLE s'étend de 10 Hz à 100 kHz. La longueur de diffusion  $\mu$  dans le matériau est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi \cdot f}}$$

Equation IV- 2

Avec  $f$  la fréquence d'excitation en Hz et  $\alpha$  la diffusivité en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le Tableau IV- 2 rassemble les valeurs des longueurs de diffusion thermique calculées pour la gamme de fréquences considérée et pour des diffusivités thermiques de l'ordre de grandeur de celles des matériaux irradiés de l'étude.

Fréquence (Hz)	Diffusivité thermique du matériau considéré (Conductivité thermique)			
	$18 \times 10^{-6} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ ( $\approx 40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$9 \times 10^{-6} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ ( $\approx 20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$5 \times 10^{-6} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ ( $\approx 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$2 \times 10^{-6} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ ( $\approx 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
10	757	535	378	268
100	239	169	120	85
1000 (1kHz)	76	54	38	27
10000 (10 kHz)	24	17	12	8
50000	11	8	5	4
100000 (100 kHz)	8	5	4	3

Tableau IV- 2 : Longueur de diffusion  $\mu$  en  $\mu\text{m}$  à différentes fréquences pour les matériaux de l'étude

La radiométrie IR est une méthode qui se base sur la mesure du contraste de propriétés de la couche et du substrat. Ainsi la technique est plus sensible lorsque la longueur de diffusion sera de l'ordre de grandeur de la couche superficielle, mais supérieure à celle-ci. En effet, pour des fréquences trop importantes, et selon la diffusivité de la couche, si la longueur de diffusion devient inférieure à l'épaisseur de la couche, celle-ci se présente comme un milieu semi infini et on ne retire aucune information sur les propriétés de cette couche. Comme le montre le Tableau IV- 2, la longueur de diffusion devient inférieure à 10  $\mu\text{m}$  pour des fréquences de 100 kHz pour une couche de diffusivité de  $18 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , de 50 kHz pour une couche de diffusivité de  $9 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , et de 10 kHz pour une couche de diffusivité de  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A faible fréquence (moins de 100 Hz), la zone excitée

thermiquement s'étend bien au-delà de la couche à analyser, au sein du substrat et la réponse thermique de l'échantillon est directement dépendante des propriétés du substrat, dépendant peu de celles de la couche étudiée.

Ainsi, la gamme de fréquences qui permet une meilleure sensibilité des variations de conductivité thermique de la couche superficielle est celle qui permet de sonder un volume de matière légèrement supérieur à l'épaisseur de la couche. Cette gamme de fréquences dépend bien évidemment des propriétés du substrat et de la couche, mais est globalement comprise entre 100 Hz et 100 kHz (voir dans le Tableau IV- 2 les cases grisées).

### **IV-3.2.3 Modèles de transfert thermique utilisés**

Un modèle avec transfert 2D axi-symétrique et absorption/émission surfacique peut être utilisé pour identifier la conductivité thermique. On considère dans ce cas que la totalité du flux thermique est absorbée en surface de l'échantillon (grâce à la couche de Pt). Ce modèle présente l'avantage de permettre de balayer une large gamme de fréquences de 10 Hz à 100 kHz. En revanche, il est nécessaire de connaître le rayon de chauffe du laser et le rayon de mesure du détecteur (voir Tableau IV- 1). Ce modèle est détaillé en Annexe 4.

Une configuration plus simple est celle d'un transfert thermique 1D avec absorption surfacique. Il n'est plus nécessaire de connaître le rayon de chauffe et le rayon de mesure. En revanche, il est nécessaire que la fréquence d'excitation minimale soit de l'ordre de 1 kHz. En effet, en-dessous de cette fréquence, la longueur de diffusion est de l'ordre de grandeur de la zone de visée du détecteur IR (celle-ci est de l'ordre de  $1\text{mm}^2$ ) et des phénomènes 2D en surface ne permettent pas une modélisation d'un transfert thermique 1D. Ce modèle est également détaillé en Annexe 4.

## **IV-3.3 Modélisation des échantillons irradiés**

L'irradiation aux ions Kr conduit à la formation d'un matériau tri-couches (interactions électroniques, + interactions nucléaires + substrat), alors que l'irradiation aux ions Au conduit à la formation de matériaux bi-couches (couche irradiée + substrat). La radiométrie IR permet de traiter ces différents cas. Les modèles bi-couches et tri-couches qui sont susceptibles d'être appliqués à l'étude des matériaux irradiés aux ions lourds sont détaillés par la suite.

### **IV-3.3.1 Irradiations aux ions Au de 4 MeV**

On suppose ici que l'échantillon irradié se présente sous la forme d'un bi-couches zone irradiée/matériau sain (Figure IV- 9). Dans le cas d'une irradiation aux ions Au, la couche irradiée est de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ .

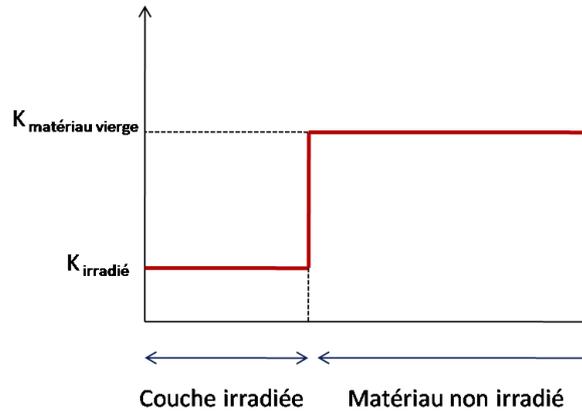


Figure IV- 9 : Modélisation bi-couches des matériaux irradiés

L'étude de sensibilité a été menée pour des configurations susceptibles d'être rencontrées dans notre étude.

On rappelle que la conductivité thermique du SiC vierge à l'ambiante est de  $160 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , alors que celle des échantillons TiC,  $\text{TiC}_{90\%}\text{-SiC}_{10\%}$ ,  $\text{TiC}_{75\%}\text{-SiC}_{25\%}$ ,  $\text{TiC}_{50\%}\text{-SiC}_{50\%}$ , est de l'ordre de  $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Afin de déterminer si la réponse en phase et en amplitude est sensible aux variations de conductivité thermique dans le cas de couches minces de  $1 \mu\text{m}$ , nous avons fait varier la conductivité thermique de cette couche en prenant deux cas extrêmes pour le substrat, une conductivité thermique égale à  $160 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , caractéristique du SiC vierge, avec les paramètres  $\rho$  et  $C_p$  représentatif du SiC, et une conductivité thermique égale à  $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  représentant le TiC vierge avec ses paramètres  $\rho$  et  $C_p$ . Les conditions retenues pour la simulation sont présentées dans le Tableau IV- 3.

Transfert 2D axi symétrique avec absorption surfacique										
$k_{\text{substrat}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	160					20				
$e_{\text{couche}} (\mu\text{m})$	1					1				
$\rho (\text{kg.cm}^{-3})$	3,2					4,9				
$C_p (\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1})$	650					550				
$k_{\text{couche}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	160	100	50	20	10	20	15	10	7	5

Tableau IV- 3 : Paramètres de la simulation

Les évolutions de la phase et de l'amplitude en fonction de la fréquence d'excitation pour deux matériaux différents sont représentées sur la Figure IV- 10 et sur la Figure IV- 11.

En ce qui concerne la réponse en phase, la courbe noire, pour laquelle la conductivité de la couche est égale à celle du substrat représente la réponse théorique du substrat seul. Pour les deux matériaux, la phase tend vers  $-45^\circ$  dès 3 kHz et 300 Hz respectivement pour le matériau de conductivité  $160 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et celui de conductivité  $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

L'ajout d'une couche résistive a tendance à induire une augmentation de la phase : après être passée par un minimum, la valeur de la phase augmente avec la fréquence avant d'atteindre une valeur maximale. Cette évolution est caractéristique d'un ensemble couche/substrat avec une couche plus résistive que le substrat. L'écart entre le signal théorique du substrat seul et l'ensemble couche/substrat est d'autant plus important que la couche est résistive. La valeur maximale de la phase se décale vers les faibles fréquences lorsque la conductivité thermique de la couche diminue. Enfin, à plus hautes fréquences, la phase diminue et tend vers  $-45^\circ$ : la longueur de diffusion de l'onde thermique devient

inférieure à l'épaisseur de la couche. Ce phénomène intervient d'autant plus tôt que la couche est résistive. Il ressort donc que la phase est très sensible aux variations de conductivité thermique de la couche irradiée, aussi bien dans le cas d'un substrat très conducteur que dans le cas d'un substrat moins conducteur.

La réponse en amplitude du substrat seul chute avec l'augmentation de la fréquence. Cette chute est en théorie moins rapide avec l'ajout d'une couche résistive. Il apparait que dans le cas de couches minces de 1  $\mu\text{m}$ , l'amplitude n'est pas suffisamment sensible pour permettre d'identifier la conductivité thermique de la couche irradiée avec l'amplitude seulement.

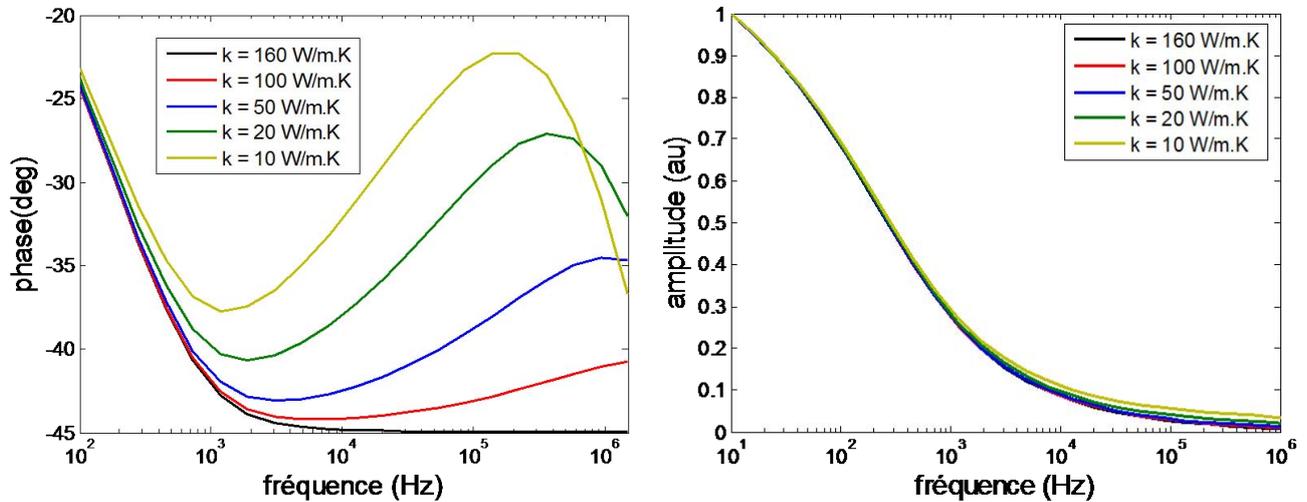


Figure IV- 10 : Evolution de la phase et de l'amplitude avec la fréquence d'excitation pour différentes conductivités thermique de la couche irradiée.

Couche de 1  $\mu\text{m}$  et conductivité du substrat de  $160 \text{ W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

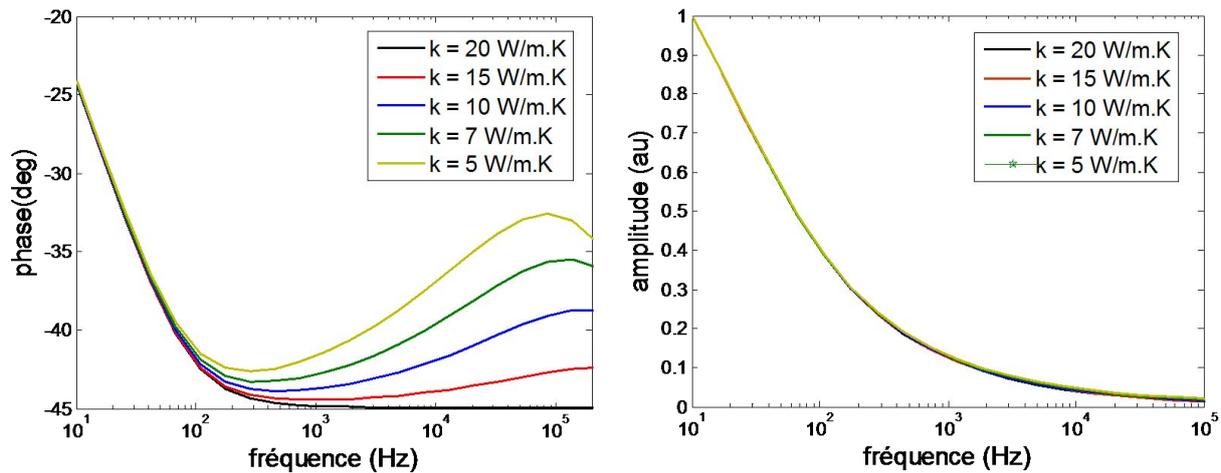


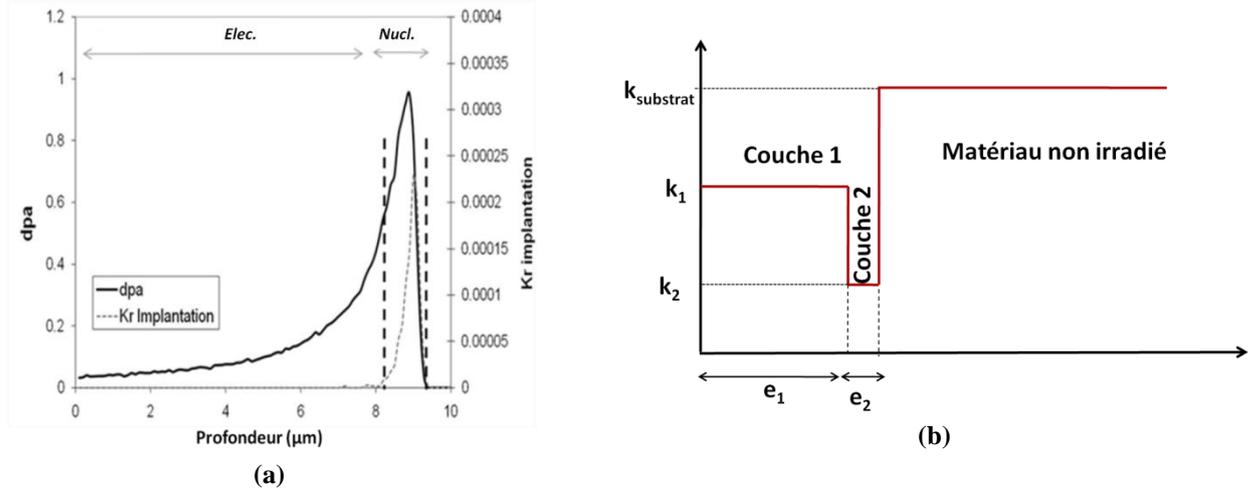
Figure IV- 11 : Evolution de la phase et de l'amplitude avec la fréquence d'excitation pour différentes conductivités thermique de la couche irradiée.

Couche de 1  $\mu\text{m}$  et conductivité du substrat de  $20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Ainsi on peut conclure que la détermination de la conductivité thermique de couches d'épaisseur de l'ordre du micron est possible grâce à l'évolution marquée de la phase lors de l'introduction d'une couche résistive en surface du matériau.

### IV-3.3.2 Irradiation aux ions Kr de 74 MeV

Comme nous l'avons vu précédemment, l'irradiation aux ions Kr de 74 MeV conduit à un endommagement inhomogène de la surface du matériau (Figure IV- 12-a). Le matériau peut alors être considéré comme un tri-couches (Figure IV- 12-b).



**Figure IV- 12 : Profil de dommages causés par des ions Kr de 74 MeV dans TiC (a), et modélisation tri-couches associée à une telle irradiation (b)**

La couche 1 représente le domaine où les interactions électroniques (notée Elec.) sont majoritaires, et la couche 2, a priori plus fine (de 1 à 2 µm) représente le domaine où les interactions nucléaires sont majoritaires (notée Nucl.). Au vu des fluences utilisées, l'amorphisation des matériaux dans le domaine des interactions nucléaires est attendue. En revanche, le nombre de dpa est beaucoup moins important dans le domaine des interactions électroniques (voir Figure IV- 12). La conductivité thermique devrait donc être relativement faible dans le domaine des interactions nucléaires, et plus élevée dans le domaine des interactions électroniques (bien que toujours inférieure à celle du substrat). Le contraste entre les deux couches devrait être élevé. Pour l'étude de sensibilité, l'épaisseur du domaine des interactions nucléaire (couche 2) a été limitée à 2 µm.

Il est nécessaire de déterminer d'une part la sensibilité de la technique pour la caractérisation d'un matériau tri-couches, et d'autre part de s'assurer que les deux couches peuvent être caractérisées de manière indépendante et simultanée.

#### IV-3.3.2.1 Du bi-couches au tri-couches

Un certain nombre de paramètres ont été fixés pour mener cette étude de sensibilité (Tableau IV- 4).

Modèle 2D avec absorption surfacique				
$k_{\text{substrat}}$ ( $\text{W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	160 (SiC)		20 (TiC)	
$k_1$ ( $\text{W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	30		15	
$k_2$ ( $\text{W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	5		5	
Couple $e_1$ ( $\mu\text{m}$ ) – $e_2$ ( $\mu\text{m}$ ) de référence (configuration bi-couches)	9,5	0	8	0

**Tableau IV- 4 : Paramètres de la simulation**

A partir de la configuration de base (bi-couches), une couche plus résistive, dont on fait croître l'épaisseur est intercalée entre la couche 1 et le substrat. On passe donc d'une configuration bi-couches à une configuration tri-couches.

La Figure IV- 13 montre la réponse en phase et en amplitude pour un matériau bi-couches et tri-couches avec différentes épaisseurs des couches 1 et 2, et un substrat très conducteur (cas du SiC).

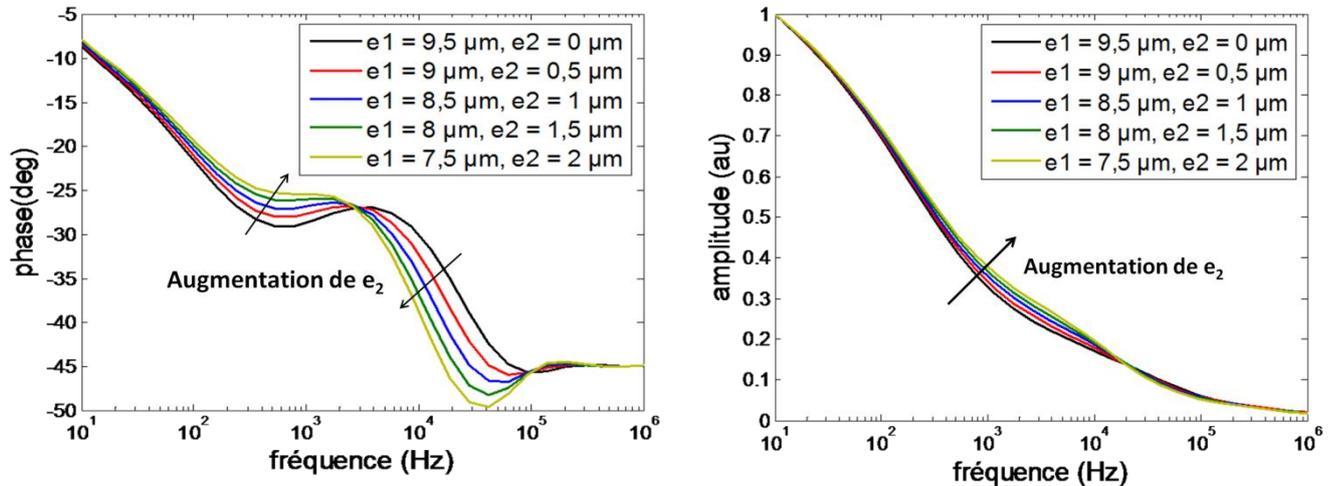


Figure IV- 13 : Influence de l'épaisseur de la couche résistive sur l'évolution de la phase, avec  $k_1 = 30 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $k_2 = 5 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $k_{\text{substrat}} = 160 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Pour un matériau bi-couches (substrat + dépôt et donc pour  $e_2 = 0 \text{ µm}$ ), la phase chute à  $-30^\circ$  autour de 1 kHz, avant de remonter légèrement jusqu'à une fréquence de 8 kHz. Ce comportement est caractéristique d'une couche plus résistive que le substrat (ici  $k_s = 160 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $k_1 = 30 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Avec l'augmentation de la fréquence, la longueur de diffusion de l'onde thermique  $\mu$  devient inférieure aux dimensions de la couche irradiée : la couche irradiée se présente comme un milieu semi infini et la phase chute à  $-45^\circ$ .

L'évolution de la phase avec la fréquence est sensiblement différente pour un matériau tri-couches. Alors que le substrat et la couche superficielle (couche 1) ont toujours une conductivité thermique respectivement de  $160 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $30 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , on interpose cette fois-ci entre la couche 1 et le substrat une fine couche d'une conductivité de  $5 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et dont l'épaisseur varie de 0,5 à 2  $\text{µm}$ . La phase évolue alors sur deux plages de fréquences, la première autour de 800 Hz et la seconde autour de 40 kHz (Figure IV- 13). Cette différence est d'autant plus marquée que la couche 2 est épaisse. La phase est donc sensible à l'introduction d'une fine couche résistive entre la couche 1 et le substrat. L'évolution de l'amplitude avec l'introduction d'une couche résistive est beaucoup moins marquée. Une légère évolution dans la gamme de fréquences de 1 kHz à 10 kHz est observée. Il est cependant probable que cette différence provient plutôt de la diminution générale de la conductivité thermique de la couche irradiée.

On retrouve cette même évolution de la phase pour un matériau moins conducteur (cas du TiC). L'amplitude devient cependant insensible, et ne peut permettre de différencier un matériau bi-couches d'un matériau tri-couches (Figure IV- 14).

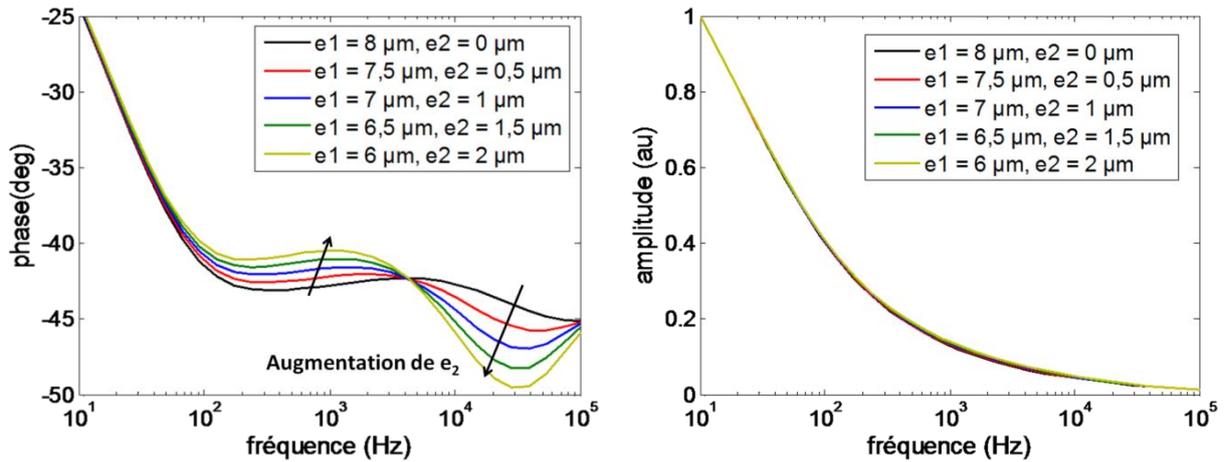


Figure IV- 14 : Influence de l'épaisseur de la couche résistive sur l'évolution de la phase, avec  $k_1 = 15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $k_2 = 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $k_{\text{substrat}} = 20 \text{ W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Il semble donc possible de dissocier la conductivité thermique du domaine des interactions électroniques de celle du domaine des interactions nucléaires. Il est cependant nécessaire de vérifier que les variations de conductivité thermique de ces deux couches n'engendrent pas des évolutions de phases dans les mêmes domaines fréquentiels.

#### IV-3.3.2.2 Sensibilité aux variations de conductivité des couches 1 et 2

Afin de déterminer la sensibilité aux variations de conductivité thermique des couches 1 et 2, il est nécessaire de faire varier la conductivité thermique de ces couches tout en conservant constants les autres paramètres. Les paramètres de la simulation sont reportés dans le Tableau IV- 5.

Modèle 2D avec absorption surfacique				
$k_{\text{substrat}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	160		20	
$e_1 (\mu\text{m})$	8		6	
$e_2 (\mu\text{m})$	1,5		1,5	
Couple $k_1$ et $k_2$ de référence ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	30	6	15	5
Couple $k_1$ - $k_2$ avec chute de 50% de $k_2$ ( $\text{W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	30	3 (0,5 x $k_2$ )	15	2,5 (0,5 x $k_2$ )
Couple $k_1$ - $k_2$ avec chute de 50% de $k_1$ ( $\text{W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	15 (0,5 x $k_1$ )	6	7,5 (0,5 x $k_1$ )	5

Tableau IV- 5 : Paramètres de la simulation

L'amplitude étant peu sensible aux variations de conductivité thermique des couches 1 et 2, l'étude de sensibilité a été réalisée sur la phase uniquement.

##### (i) Cas d'un matériau très conducteur (SiC)

L'évolution de la phase pour les différentes configurations étudiées, ainsi que les coefficients de sensibilité des couches 1 et 2 sont reportés sur la Figure IV- 15.

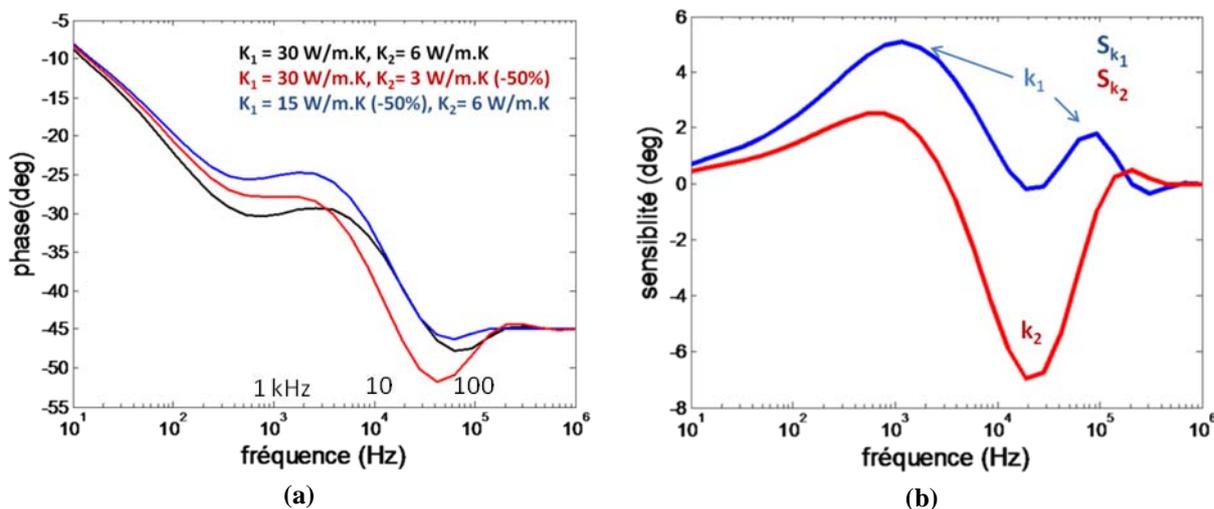


Figure IV- 15 : Evolution de la phase pour différentes configurations tri-couches (a) et sensibilité aux variations de conductivité des couches 1 et 2 pour le SiC (b)

Une chute de 50% de la conductivité thermique de la couche 1 induit une variation de la sensibilité dans les gammes de fréquences centrées autour de 1 kHz et de 80 kHz. La phase est beaucoup plus sensible aux variations de conductivité de la couche 2 autour de 20 kHz : à cette fréquence, la sensibilité  $k_1$  aux variations de conductivité de la couche 1 est nulle, alors que la sensibilité  $k_2$  aux variations de conductivité de la couche 2 est maximale.

Il est intéressant d'associer ces domaines de fréquences à la longueur de diffusion dans le matériau étudié. A plus faibles fréquences, la longueur de diffusion est grande devant l'épaisseur totale de la couche irradiée. On analyse la réponse globale de la couche irradiée (couche 1 et 2), et la phase est plus sensible à la couche 1, relativement plus épaisse que la couche 2 ; on remarque d'ailleurs la sensibilité moindre de la couche 2 à basse fréquence.

Quand la fréquence augmente (la longueur de diffusion devient de l'ordre de grandeur de la couche irradiée), la part relative de la couche 2 augmente. Comme celle-ci est beaucoup plus résistive que la couche 1, la phase devient très sensible à la couche 2 (autour de 10-30 kHz).

Enfin à très hautes fréquences, quand la longueur de diffusion devient juste supérieure à l'épaisseur de la couche 1, la phase devient à nouveau plus sensible aux variations de conductivité de cette couche.

Ainsi, cette étude a permis de confirmer que la sensibilité de la technique aux variations de conductivité thermiques des couches 1 et 2 présente des évolutions différentes avec la fréquence. Il est donc possible de déterminer simultanément la conductivité des couches 1 et 2 en balayant la gamme de fréquences appropriée.

#### (ii) Cas d'un matériau moins conducteur (TiC)

Les coefficients de sensibilité des couches 1 et 2 sont reportés sur la Figure IV- 16. Comme pour le cas du SiC, deux domaines de fréquences pour lesquels la phase est sensible aux variations de conductivité thermique des couches 1 et 2 sont mis en évidence. Pour les plus faibles fréquences (domaine (1) sur la Figure IV- 16-b), la phase est plutôt sensible aux variations de conductivité de la couche 1, qui est la couche la plus épaisse, alors que pour des fréquences plus importantes (domaine (2) sur la Figure IV- 16-b), de l'ordre de 20 kHz, la phase est plus sensible aux variations de conductivité de la couche 2.

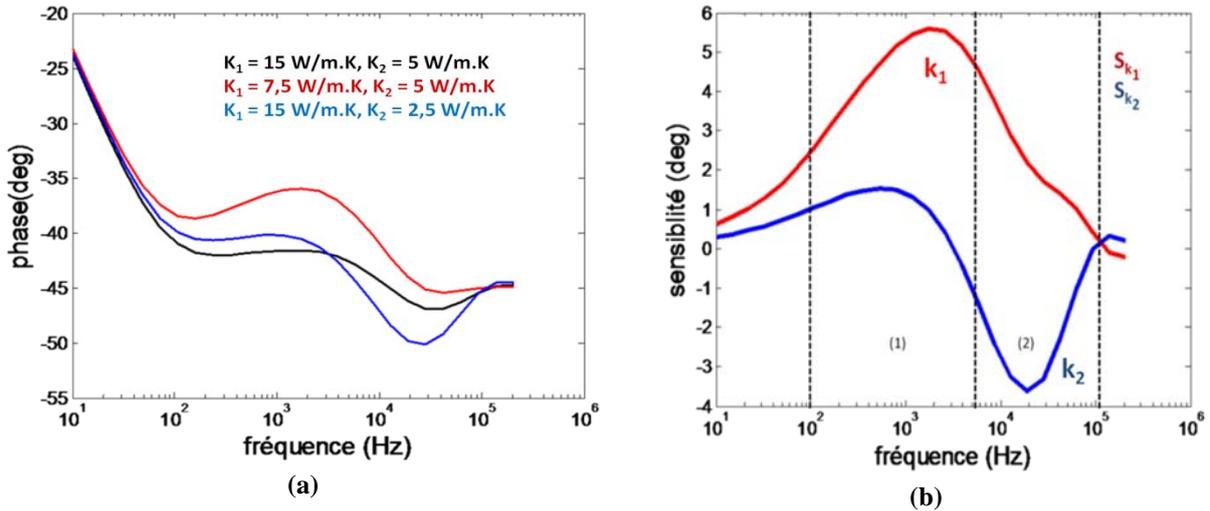


Figure IV- 16 : Evolution de la phase pour différentes configurations tri-couches (a), et sensibilité aux variations de conductivité des couches 1 et 2 pour le TiC (b)

Les couches 1 et 2 apparaissent donc sensibles sur des plages fréquentielles différentes, ce qui devrait permet de dissocier les variations de chacune d'elle, et donc de mesurer leur conductivité thermique simultanément en balayant une plage fréquentielle allant de 1 kHz à 50 kHz.

#### IV-4 Conclusion

Cette étude de sensibilité a montré que la radiométrie IR photothermique est adaptée pour traiter le cas de matériaux irradiés. Pour une irradiation avec des ions Kr de 74 MeV, et suivant le degré de précision voulu, il est possible de considérer les matériaux irradiés comme des systèmes bi-couches (couche irradiée + matériau non irradié) ou des systèmes tri-couches (domaine des interactions électroniques + domaines des interactions nucléaires + matériau non irradié). Pour une irradiation avec des ions Au de 4 MeV qui présente un endommagement homogène, les matériaux sont considérés comme un système bi-couches.



# Partie C : Potentialité du TiC comme matrice des CMC : Résultats et discussions

---



## Chapitre V: Etude de la conductivité thermique du SiC du TiC et des mélanges TiC-SiC irradiés aux ions lourds

*Ce chapitre se décompose en quatre parties. La première est une étude préliminaire qui a pour but de sélectionner une fluence qui permette un endommagement suffisant des matériaux rendant possible la mesure de la conductivité thermique des couches irradiées. Dans une deuxième partie, l'étude de la microstructure des matériaux irradiés avec les fluences retenues a permis d'une part de comparer la tenue sous irradiation du SiC et du TiC et d'autre part de déterminer la configuration (tri-couches ou bi-couches, épaisseur des couches) adaptée pour mesurer la conductivité thermique de la couche irradiée par radiométrie IR. L'évolution de la conductivité thermique avec la température du SiC, du TiC et des mélanges TiC-SiC est présentée dans une troisième partie. Enfin, des irradiations ont été réalisées en température. L'évolution de la conductivité thermique de ces matériaux avec la température a été déterminée et mise en relation avec la microstructure des matériaux. Cette étude a permis de juger de l'intérêt du TiC par rapport au SiC pour l'application envisagée.*

### **V-1 Irradiation aux ions Kr de 74 MeV : effet de la fluence**

Pour une première campagne d'irradiation, qui se voulait exploratoire pour définir les conditions d'irradiation les plus adaptées à une évolution mesurable des propriétés thermiques, les matériaux frittés par SPS ainsi que le SiC- $\alpha$  (matériau de comparaison) ont été irradiés avec des ions Kr, de 0,86 MeV/uma, soit 74 MeV, sur la ligne IRRSUD du GANIL (CIRIL, Caen). Cette première série d'irradiation a été réalisée à température ambiante. Quatre fluences ont été choisies :

- ✓  $1 \times 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> ( $\approx 0,02$  dpa<sub>max</sub> pour TiC)
- ✓  $1 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> ( $\approx 0,2$  dpa<sub>max</sub> pour TiC)
- ✓  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> ( $\approx 1$  dpa<sub>max</sub> pour TiC)
- ✓  $1 \times 10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> ( $\approx 2$  dpa<sub>max</sub> pour TiC)

Afin d'éviter tout phénomène d'échauffement, le flux a été limité à  $2 \times 10^9$  ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Dans ce cas, il est possible d'atteindre des fluences de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> en quelques jours.

#### **V-1.1 Critères de choix de la fluence**

L'objectif de l'irradiation est de créer suffisamment de dommages pour impacter la conductivité thermique. Sachant que la mesure de conductivité thermique sera également réalisée en température, il faudrait que les défauts créés par l'irradiation évoluent peu.

En effet, lors des mesures en température, en fonction du taux d'endommagement et du type de défauts liés à l'irradiation, une partie, voire la totalité des défauts peuvent être éliminés aux plus hautes températures. Pour des irradiations de SiC avec des ions lourds, quatre étapes de recuits associées à des gammes de températures différentes sont distinguées [Zhang et coll., 2002] [Weber et coll., 2001] [Jiang et coll., 2001]. Une première étape correspond à la recombinaison des lacunes et des interstitiels et se produit pour des températures inférieures à 150°C si le matériau est très faiblement endommagé. Pour des fluences plus importantes, mais ne conduisant pas à l'amorphisation du SiC, le début du recuit des défauts se produit pour des températures supérieures, comprises entre 200°C et

300°C, lors d'une seconde étape. Le recuit se prolonge alors lors d'une troisième étape, de 300°C à 400°C, au cours de laquelle, les lacunes deviennent suffisamment mobiles pour accélérer le processus de recombinaison interstitiel/lacune. Pour des fluences plus importantes, qui permettent l'amorphisation du SiC, le début d'une quatrième étape se dessine à partir de 500°C mais la recristallisation du SiC s'amorce généralement de manière plus marquée à l'interface amorphe/cristal vers 800°C/900°C [Snead et coll., 2002] et nécessite des températures supérieures à 1000°C pour parvenir à une recristallisation complète de la couche. La structure cristalline reste cependant très dense en défauts [Snead et coll., 2002] [Wendler et coll., 1998]. Ainsi, même si une irradiation qui conduit à l'amorphisation du matériau n'est pas représentative d'une irradiation en température, il est nécessaire de créer un maximum de dommages voire d'amorphiser le SiC pour que les défauts créés lors d'une irradiation à température ambiante ne soient pas totalement recuits à haute température (800°C-1000°C).

Enfin il est nécessaire que le matériau soit le plus endommagé possible pour que la radiométrie IR photothermique soit sensible aux variations de conductivité thermique liées à l'irradiation.

Les matériaux issus de cette première série d'irradiation ont été caractérisés d'un point de vue microstructural. L'évolution de la chute de conductivité thermique en fonction de la fluence a également été mesurée. L'ensemble de ces informations a permis de sélectionner une fluence pour réaliser ensuite des mesures de conductivité thermique plus complètes en fonction de la température.

## **V-1.2 Caractérisations préliminaires**

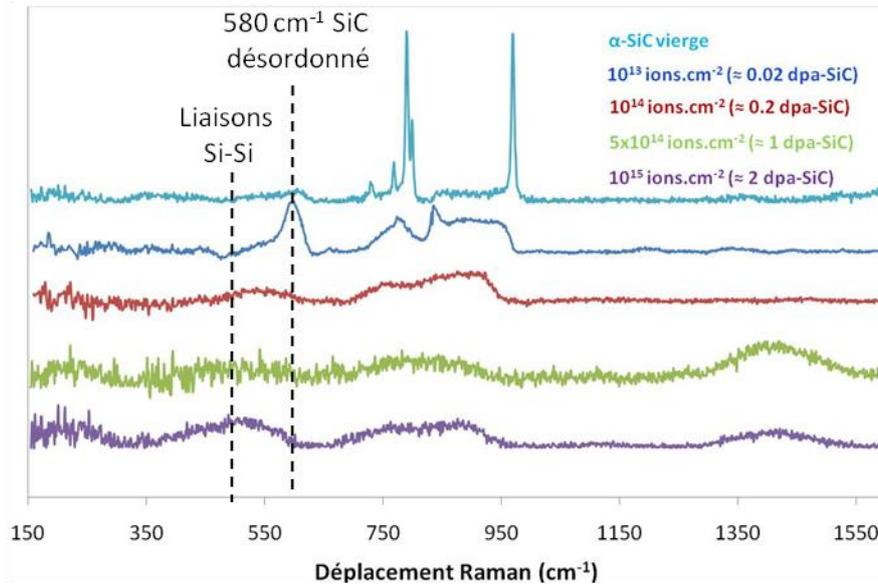
Une première série de caractérisations du SiC et du TiC irradiés a permis de dégager des tendances générales sur l'évolution de leur microstructure sous irradiation.

### **V-1.2.1 Evolution du spectre Raman du SiC avec l'irradiation**

Les spectres Raman du SiC- $\alpha$  vierge et du SiC irradié à différentes fluences sont reportés sur la Figure V- 1. Les modes actifs en Raman pour une structure telle que le SiC hexagonal sont les modes  $A_1$ ,  $E_1$  et  $E_2$ . Les modes de phonons  $A_1$  et  $E_1$  sont séparés en modes optiques longitudinaux (LO) et transverses (TO). Ainsi, le spectre Raman caractéristique d'un SiC- $\alpha$  se compose de 4 bandes principales situées vers 700-1000  $\text{cm}^{-1}$  [Sorieul et coll., 2006] [Chollon, 2007]. Les bandes associées au mode  $E_2(\text{TO})$  sont situées à 767 et 788  $\text{cm}^{-1}$ , la bande  $E_1(\text{TO})$  est située à 796  $\text{cm}^{-1}$  et la bande  $A_1(\text{LO})$  est située à 966  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour les matériaux irradiés, les spectres ont été réalisés sur une coupe transverse, dans la zone des interactions nucléaires, où l'endommagement est maximal (à une profondeur de 9  $\mu\text{m}$  depuis la surface). Pour une fluence de  $10^{13}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ , les pics caractéristiques du SiC disparaissent. Malgré cela, le massif qui s'étend de 700 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  reste relatif au SiC cristallin. Une nouvelle bande apparaît à 580  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est associée à une structure SiC désordonnée, formée par la distorsion des angles de liaison Si-C, alors que l'ensemble du réseau tétraédrique est conservé [Bolse et coll., 1995]. Cet état peut être décrit comme un état transitoire entre l'état amorphe et l'état cristallin [Sorieul et coll. 2006]. Il n'y a pas de bandes relatives à la formation de Si amorphe et C amorphe autour de 200 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ . En accord avec la littérature et l'estimation du dommage par SRIM, le SiC n'est pas amorphisé à 0,02 dpa. Avec l'augmentation de la fluence, ( $10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  soit environ 0,2 dpa), l'intensité de la bande à 580  $\text{cm}^{-1}$  diminue et sa largeur augmente. L'intensité de la bande

comprise entre 700 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  diminue également, ce qui traduit une évolution de l'état transitoire vers l'état amorphe du SiC.



**Figure V- 1 : Evolution du spectre Raman dans le domaine des interactions nucléaires en fonction de la fluence**

Cette évolution se poursuit pour une fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  (1 dpa), où la bande associée au SiC désordonné se décale vers  $500 \text{ cm}^{-1}$ . La bande autour de  $800 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations du SiC cristallin fortement désordonné. Deux nouvelles bandes apparaissent à  $200$  et à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  et sont attribuées respectivement aux liaisons Si-Si et C-C. L'apparition de ces deux bandes indique que le SiC est amorphe dans la zone des collisions nucléaires pour une telle fluence. Ceci est également en accord avec la littérature puisque le nombre de dpa calculé, qui est proche de 1, devient alors supérieur à la dose critique d'amorphisation, qui selon les conditions d'irradiation est généralement estimée autour de 0,2- 0,5 dpa [Weber et coll., 1998]. Pour une fluence de  $10^{15}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ , les deux bandes à  $200$  et  $1400 \text{ cm}^{-1}$  sont toujours observées. La bande à  $500 \text{ cm}^{-1}$  est plus intense. Selon les auteurs, elle est généralement attribuée à la présence de Si amorphe [Melinon et coll., 1998 ; Serre et coll., 1996 ; Zwick et coll., 1993] ou de SiC amorphe [Melinon et coll., 2002 ; Rimai et coll., 1991 ; Zhang et coll., 2004].

Cette première étude du comportement du SiC sous irradiation par des ions Kr de 74 MeV pour différentes fluences montre que dans la zone des collisions nucléaires, où l'endommagement est maximal, le SiC s'amorphise pour des fluences supérieures à  $10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ .

### V-1.2.2 Etude par DRX du comportement du TiC sous irradiation

Les spectres Raman du TiC sont mal résolus et ne permettent pas le suivi des dégâts liés à l'irradiation. En revanche la pénétration relativement faible des rayons X dans TiC permet l'étude de la couche irradiée par diffraction des rayons X. Dans les conditions de Bragg, la profondeur sondée varie avec l'angle  $2\theta$ , mais reste inférieure à  $7 \mu\text{m}$  pour des angles  $2\theta$  inférieurs à  $60^\circ$ . Il est donc possible d'étudier l'évolution structurale du TiC en fonction de la fluence. Pour des angles  $2\theta$  plus grands (typiquement au-delà de  $100^\circ$ ) la profondeur de pénétration est de l'ordre de  $8 \mu\text{m}$ , permettant une contribution du TiC non endommagé qui peut alors servir d'étalon interne.

La Figure V- 2 montre la raie associée au plan 111. Pour un angle de  $36^\circ$ , la profondeur de pénétration des rayons X est inférieure à  $4 \mu\text{m}$ . Le suivi de l'évolution de cette raie avec l'irradiation permet donc de caractériser les défauts d'irradiation dans le domaine des interactions électroniques. La raie se décale vers les petits angles du fait de l'irradiation. Ce décalage s'accompagne également d'une baisse de l'intensité de la raie. On déduit donc que les interactions électroniques induisent une augmentation du paramètre de maille.

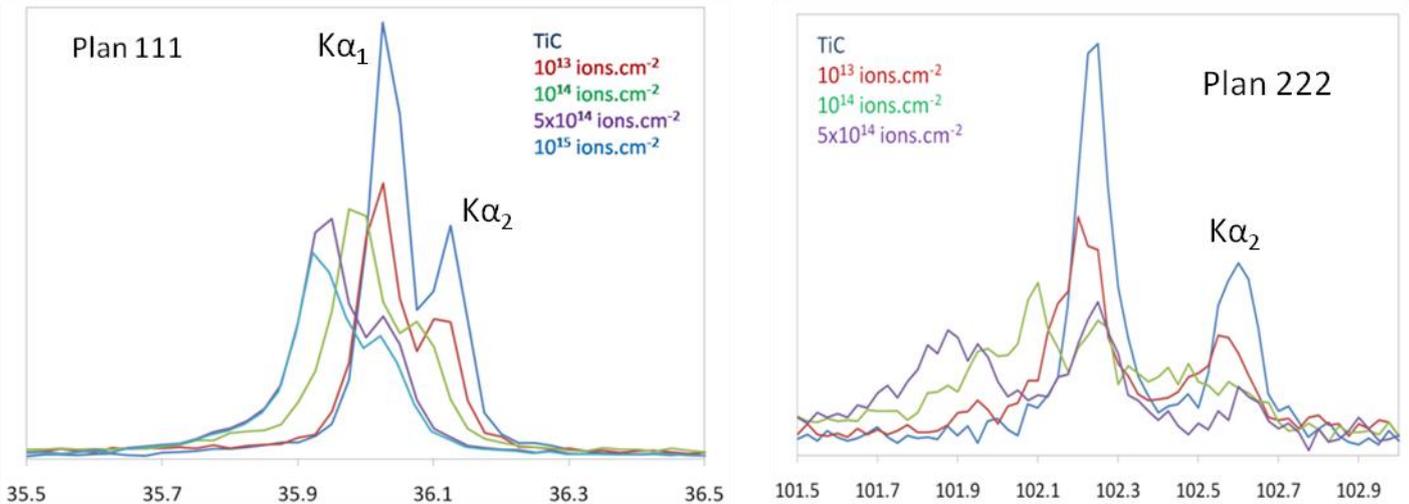


Figure V- 2 : Diagramme RX du TiC en fonction de la fluence

Il est possible d'estimer la variation relative du paramètre de maille associée à de telles fluences (Figure V- 3). Cette évolution moyenne l'ensemble de la couche irradiée. Pour une fluence de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>, l'augmentation du paramètre de maille est de moins de 0,1%. Pour une fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> elle est de l'ordre de 0,3%. L'évolution du paramètre de maille semble tendre vers un comportement asymptotique caractéristique d'une saturation du matériau ou d'une accommodation des défauts liés à l'irradiation. Le décalage des raies étant observé dès les faibles angles, pour lesquels la contribution du domaine des interactions nucléaires est quasi nulle, il semble évident que les interactions électroniques induisent une augmentation du paramètre de maille. En revanche, il n'est pas possible d'affirmer catégoriquement qu'un effet similaire se produit dans le domaine des interactions nucléaires.

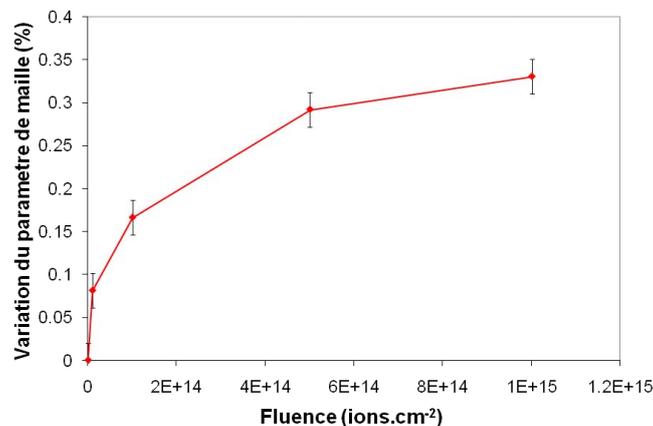


Figure V- 3 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la fluence

On constate également que le TiC n'est pas amorphisé, ni dans le domaine des interactions électroniques ni dans le domaine des interactions nucléaires.

Cette série de caractérisation préliminaire du SiC et du TiC a montré que le SiC devient amorphe pour des doses supérieures à 0,2 dpa, alors qu'on observe seulement une augmentation du paramètre de maille du TiC. Ces observations ont été complétées par des mesures de conductivité thermique de la couche irradiée.

### V-1.2.3 Mesure de la conductivité thermique des matériaux irradiés

Le but de cette première série de mesure est de déterminer pour quelles fluences la chute de conductivité thermique est suffisante pour permettre un contraste important entre le substrat et la couche irradiée.

#### V-1.2.3.1 Modélisation thermique et hypothèses

Cette première série a été réalisée à température ambiante. De ce fait, le signal étant relativement faible, il est nécessaire d'utiliser le modèle de transfert thermique 2D, qui permet d'utiliser des fréquences plus faibles pour lesquelles le signal reste suffisamment important pour obtenir des valeurs expérimentales fiables. Comme le signal diminue avec la fréquence d'excitation, il n'est pas possible à température d'ambiante d'utiliser des fréquences supérieures à 3 kHz. La gamme de fréquences utilisée s'étend donc de 10 Hz à 3 kHz. Pour une telle gamme de fréquences, l'étude de sensibilité a montré que la technique est sensible à la couche dans son ensemble (et plus particulièrement à celle de la couche supérieure). Il n'est pas possible de déterminer la conductivité thermique de la couche en profondeur puisque la technique est sensible aux variations de conductivité thermique de cette couche pour des fréquences de l'ordre de 20 kHz (voir chapitre IV). Il convient donc d'utiliser dans ce cas le modèles bi-couches pour évaluer la conductivité thermique de la couche dans son ensemble.

Pour définir la conductivité thermique, il est nécessaire de déterminer un certain nombre de caractéristiques de l'ensemble substrat-couche irradiée.

Pour l'ensemble des matériaux irradiés, la conductivité thermique du matériau vierge sous la couche endommagée est prise égale à celle déterminée lors de l'étude précédente sur matériaux vierges (Tableau V- 1). Les épaisseurs endommagées ont été déterminées par microscopie optique et électronique. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les estimations données par SRIM et sont reportés dans le Tableau V- 1. Enfin, la résistance thermique de contact entre la couche irradiée et le matériau sain est négligée.

	<b>Epaisseur endommagée (<math>\mu\text{m}</math>) Estimation SRIM + MO+ MEB</b>	<b>Conductivité thermique substrat à l'ambiante (<math>\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}</math>)</b>
<b>TiC</b>	<b><math>7,5 \pm 0,2</math></b>	<b><math>16,5 (\pm 1)</math></b>
<b>TiC<sub>90%</sub> - SiC<sub>10%</sub></b>	<b><math>7,8 \pm 0,2</math></b>	<b><math>20 (\pm 1)</math></b>
<b>TiC<sub>75%</sub> - SiC<sub>25%</sub></b>	<b><math>7,9 \pm 0,2</math></b>	<b><math>22 (\pm 1)</math></b>
<b>TiC<sub>50%</sub> - SiC<sub>50%</sub></b>	<b><math>8,3 \pm 0,2</math></b>	<b><math>27 (\pm 1)</math></b>
<b>SiC-<math>\alpha</math></b>	<b><math>9,6 \pm 0,2</math></b>	<b><math>160 (\pm 20)</math></b>

Tableau V- 1 : Epaisseur endommagée et conductivité thermique des matériaux non irradiés

Les hypothèses concernant les évolutions des propriétés physiques de TiC et SiC au cours de l'irradiation sont discutées ci-dessous.

(i) SiC

D'après Lee, l'effet de l'irradiation sur la chaleur spécifique du SiC est négligeable [Lee et coll., 1982]. La valeur de Cp est donc supposée inchangée par l'effet de l'irradiation. En ce qui concerne la masse volumique du SiC, Snead indique que sa variation est très faible (1 %) si le SiC n'est pas amorphisé [Snead et coll., 2007]. En revanche, lorsque la fluence est suffisante, l'amorphisation du SiC s'accompagne d'un gonflement qui se traduit par une variation de 10 % de sa masse volumique. D'après les études microstructurales préliminaires et la littérature, le SiC ne s'amorphise que dans la zone des interactions nucléaires où le nombre de dpa devient supérieur à 0,3-0,5 dpa, ce qui représente une épaisseur approximative de 1,5  $\mu\text{m}$  sur les 9,6  $\mu\text{m}$  de la couche irradiée. En conséquence, les variations de masse volumique de la couche irradiée sont supposées négligeables.

(ii) TiC

Les rares études qui portent sur le comportement des carbures métalliques sous bombardement ionique ont été réalisées sur le carbure de zirconium (ZrC) qui est un matériau aux propriétés proches de celles du TiC [Pierson, 1996]. Ces études indiquent un plus faible endommagement pour ZrC que pour SiC [Gan et coll., 2009] [Snead, 2009] ce qui est confirmé par l'étude préliminaire par DRX menée sur TiC qui n'a pas indiqué d'amorphisation du matériau. Il semble donc légitime de considérer dans une première approximation que le Cp et la masse volumique du TiC n'évoluent pas sous l'effet de l'irradiation.

V-1.2.3.2 Résultats

Le formalisme  $k_{\text{irr}}/k_0$  utilisé par Youngblood pour décrire la chute de conductivité thermique d'un matériau irradié est repris (Figure V- 4) [Youngblood et coll., 2004].

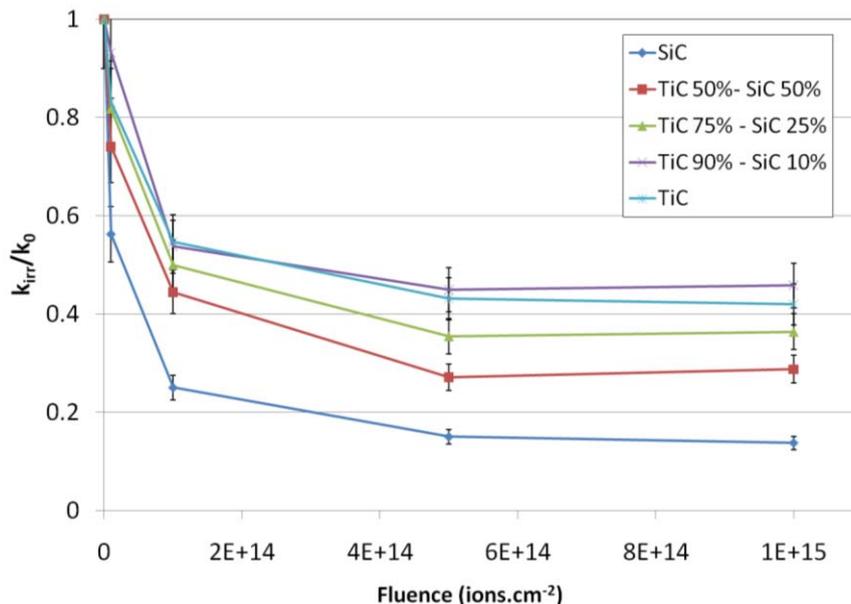


Figure V- 4 : Evolution de la chute de conductivité thermique pour différents matériaux et différentes fluences

Une évolution semblable est observée pour l'ensemble des matériaux. La chute de conductivité thermique est très faible aux faibles fluences, traduisant un faible endommagement des matériaux comme observé au cours des caractérisations préliminaires. La couche devient ensuite de plus en plus résistive avec l'augmentation de la fluence. A partir de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> la conductivité thermique des couches irradiées évolue peu. Ces résultats sont en accord avec l'étude de la microstructure du TiC et du SiC qui montre une évolution limitée de la structure pour des fluences supérieures à  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Ils sont également cohérents avec les observations de Snead, qui indiquent une saturation de la conductivité thermique pour des doses supérieures à 0,1 dpa [Snead et coll., 2005].

Le SiC, qui est le matériau le plus conducteur à l'état vierge, est également le matériau qui présente la plus forte chute de conductivité thermique ( $k_{irr}/k_0$  de l'ordre de 0,14 contre 0,42 pour le TiC à la fluence  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>). Il est à ce titre intéressant de noter que la chute de conductivité thermique est d'autant plus importante que le taux de SiC est important (Tableau V- 2). Dans un matériau conducteur tel que le SiC, l'introduction de défauts aura un effet plus important que sur un matériau moins conducteur comme le TiC. Il existe en effet dans le TiC vierge une plus grande concentration de défauts (lacunes de C notamment) qui limitent le libre parcours moyen des phonons et des électrons. L'introduction de nouveaux défauts, liés à l'irradiation a alors un effet moins marqué que sur un matériau comme le SiC pratiquement exempt de défauts.

Pour une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>, on sait que le SiC est amorphe dans le domaine des interactions nucléaires (soit sur environ 15 % de la couche irradiée), alors qu'aucune preuve de l'amorphisation du TiC n'est apportée à ce stade de l'étude. Il est donc logique que le SiC, qui présente la microstructure la plus endommagée dans le domaine des interactions nucléaires soit le matériau qui présente la plus forte chute de conductivité thermique à température ambiante.

	SiC	SiC50%-TiC50%	SiC25%-TiC75%	SiC10%-TiC90%	TiC
$k_{irr}/k_0$	0,14	0,29	0,36	0,46	0,42

Tableau V- 2 : Chute de la conductivité thermique des différents matériaux irradiés à  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>

Les conditions d'irradiation qui permettent d'obtenir un bon contraste entre la couche irradiée et le matériau non irradié (qui fait office de substrat) sont les fluences  $5 \times 10^{14}$  et  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> et mais la conductivité thermique évolue peu au-delà de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

### V-1.3 Choix des conditions d'irradiation

Comme évoqué précédemment, il est nécessaire que les matériaux soient le plus endommagés possible pour, d'une part permettre un certain maintien des défauts en température, et d'autre part conserver une couche suffisamment résistive pour permettre de mesurer la chute de conductivité liée à l'irradiation. L'étude de la microstructure indique une amorphisation du SiC pour des fluences supérieures à  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Il semble que le TiC, peu endommagé pour des fluences trop faibles, ne soit pas amorphisé aux plus fortes fluences.

D'un point de vue thermique, le contraste de conductivité thermique entre la couche irradiée et le substrat n'est pas suffisant pour une irradiation de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Même si le contraste est meilleur pour la fluence  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>, on peut faire l'hypothèse que les défauts pourraient être recuits rapidement (puisque'il n'y a pas de d'amorphisation dans le domaine des interactions nucléaires) : en température, le contraste diminuerait au point de ne plus être suffisant pour permettre la mesure de la

conductivité de la couche irradiée. Finalement, les fluences qui sont susceptibles de donner des résultats en température sont  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> et  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> sachant que la microstructure de la couche ainsi que sa conductivité thermique évoluent peu au-delà de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. A ce stade, il est nécessaire de prendre en compte le temps d'irradiation. L'irradiation à la fluence  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> permet d'obtenir un endommagement maximal et un contraste idéal pour mesurer la conductivité thermique de la couche irradiée, mais elle nécessite 6 jours de temps de faisceau alors qu'il est possible d'atteindre une fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> en trois jours. Compte-tenu du temps de faisceau limité, et du grand nombre d'échantillons à irradier, il a été décidé d'irradier l'ensemble des matériaux à des fluences de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Comme décrit dans le chapitre précédent, le profil d'endommagement de ce type d'irradiation est inhomogène au sein de la couche irradiée et peut nécessiter l'utilisation d'un modèle tri-couches pour la caractérisation de la conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaires.

Afin de se placer dans des conditions d'irradiations qui conduisent à des configurations de mesures plus simples (bi-couches plutôt que tri-couches), des irradiations avec des ions lourds de plus faible énergie, pour lesquels l'endommagement est purement balistique ont également été entreprises. Les ions Au de 4 MeV permettent d'obtenir une couche irradiée homogène [Thomé et coll., 2009][Gosset et coll., 2008-1] représentative des dégâts causés par une irradiation neutronique. La fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> a été choisie car elle permet d'obtenir 6 dpa pour le SiC, une valeur suffisante pour conduire à son amorphisation. Ainsi, la microstructure du SiC irradié à l'Au étant semblable à celle dans le domaine des interactions nucléaires pour une irradiation aux ions Kr, la comparaison des deux modèles (tri-couches et bi-couches) pourra être réalisée. Pour le TiC, l'endommagement devrait être plus élevé pour une irradiation aux ions Au, ( $\approx 8$  dpa contre seulement 1 dpa pour les ions Kr), ce qui devrait permettre d'observer l'évolution de la microstructure du TiC pour un endommagement plus important. Enfin, des irradiations à 500°C avec des ions Kr de 74 MeV ont également été réalisées afin de mettre en évidence l'effet de la température d'irradiation sur l'évolution des propriétés.

## **V-2 Etude de la microstructure du SiC, du TiC et des mélanges TiC-SiC irradiés à température ambiante**

Les observations de la microstructure des matériaux irradiés aux ions Kr et Au ont permis :

- ✓ de comparer les effets d'irradiation pour des conditions d'irradiation différentes (ions, énergie, fluence...)
- ✓ de comparer la tenue sous irradiation du SiC et du TiC
- ✓ de déterminer la configuration (bi-couches ou tri-couches) nécessaire pour mesurer la conductivité thermique par radiométrie IR de la couche irradiée

Des traitements thermiques ont également été réalisés lors de la mesure de la conductivité thermique en température<sup>1</sup>. Les microstructures obtenues après ces traitements ont été caractérisées et rapportées dans la partie portant sur l'étude de la microstructure. Ces caractérisations ont permis de juger de la

---

<sup>1</sup> Comme les traitements thermiques n'ont pas été réalisés en tant que tels, mais sont le résultat des mesures de la conductivité thermique en température, tous les traitements n'ont pas été réalisés à la même température.

stabilité des défauts d'irradiation en température. La connaissance des microstructures sous irradiation et au cours des traitements thermiques du SiC et du TiC devrait permettre une meilleure interprétation des mesures de conductivité thermique en température.

## **V-2.1 Caractérisation post irradiation du SiC**

### **V-2.1.1 Irradiation aux ions Kr ( $5 \times 10^{14}$ ions.cm<sup>-2</sup>)**

#### **V-2.1.1.1 Microstructure après irradiation**

Suite aux irradiations, des échantillons ont été préparés pour observation au microscope électronique en transmission (MET). Une plaque de verre est collée sur la surface irradiée des échantillons, le tout étant ensuite découpé en tranches de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . On obtient alors des lames d'épaisseur approximative 500  $\mu\text{m}$ , de 3 mm de longueur et de 1 mm de largeur. Ces lames sont amincies mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ , puis par faisceau ionique grâce à l'amincisseur Ion Slicer EM-09100IS de chez JEOL. Les conditions d'amincissement sont les suivantes :

- ✓ Ions : Argon
- ✓ Tension d'accélération de 6 kV
- ✓ Angle de  $\pm 0,05^\circ$  (faces parallèles) puis de  $\pm 2^\circ$  (perforation)
- ✓ Décontamination : 2 kV,  $2^\circ$

Les observations ont été faites sur un MET Philips CM30 en fond clair contrasté (FCC), fond noir (FN) et haute résolution (HR). Des clichés de diffraction en aire sélectionnée (DEAS) ont permis de vérifier la cristallinité des matériaux.

La Figure V- 5 montre la couche irradiée du SiC dans son ensemble. On discerne sur ce cliché les grains de SiC, des lignes d'égaux inclinaisons (associées à de légers changements d'orientation du cristal) ainsi que des défauts d'empilement (lignes rectilignes, voir également Figure V- 6). Ce type de défauts, observés tant dans le domaine des interactions électroniques que dans le SiC non irradié ne sont pas dus aux effets d'irradiation mais sont associés à l'élaboration du matériau et sont souvent rencontrés dans le SiC [Gan et coll., 2009]. La couche où l'endommagement est maximal (zone sombre), qui correspond au domaine des interactions nucléaires est très bien distinguée. L'épaisseur de cette couche est estimée à  $1,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$  (Figure V- 5 et Figure V- 6). L'épaisseur de la couche irradiée est estimée à  $9,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Le SiC est indexé 6H dans la zone des interactions électroniques ainsi que dans la zone non endommagée.

Les clichés de haute résolution pris dans différentes zones montrent l'évolution de la microstructure (Figure V- 7). Aucun dommage lié à l'irradiation n'est détecté dans le domaine des interactions électroniques : on peut voir des franges de réseau sans désordre apparent (Figure V- 7-a). Au niveau de l'interface Int. Elect./ Int. Nucl., des domaines nanométriques désorganisés commencent à apparaître (Figure V- 7-b). Ces nano-domaines amorphes sont liés au recouvrement progressif des cascades de déplacements.

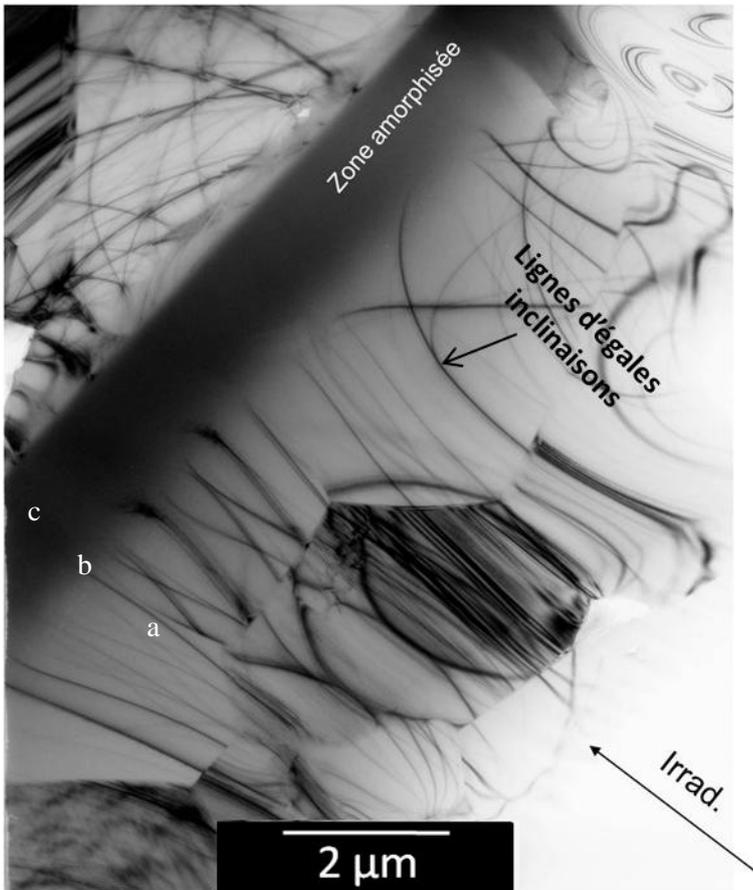


Figure V- 5 : Couche irradiée dans son ensemble (FC)

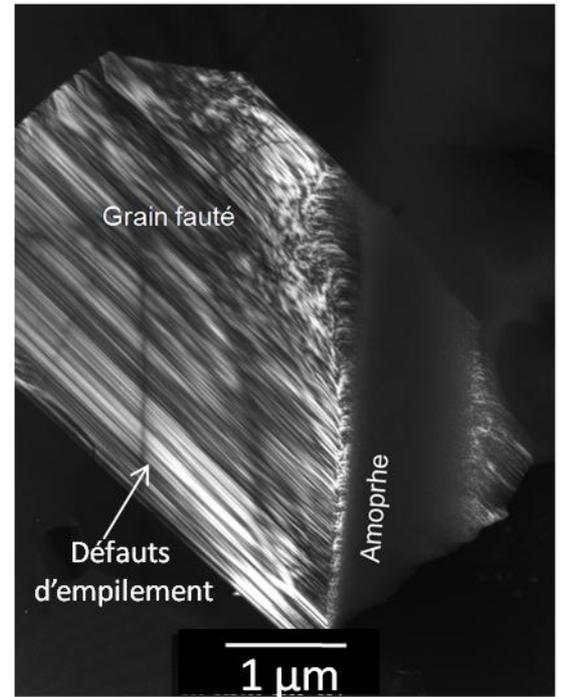


Figure V- 6 : Couche amorphe et grain fauté dans le SiC non irradié (FN)

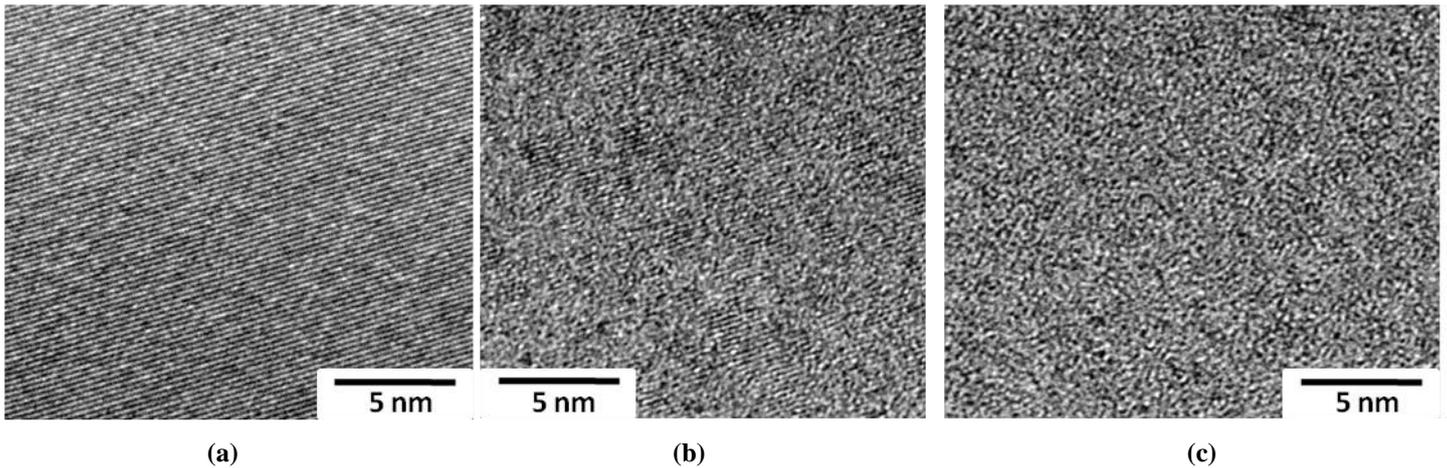


Figure V- 7 : Cliché HR du SiC dans différentes zones de la couche irradiée ( $d = 2,5 \text{ \AA}$ )

(Se reporter à la Figure V-5 pour la localisation des différentes zones)

- (a) Domaine des interactions électroniques
- (b) Zone de transition amorphe/cristal
- (c) Domaine des interactions nucléaires

Avec l'augmentation de la profondeur et du nombre de dpa, les domaines désorganisés deviennent de plus en plus importants, et le matériau semble devenir amorphe dans le domaine des interactions nucléaires (Figure V- 7-c). Le caractère amorphe du SiC est confirmé par le cliché de diffraction réalisé dans la zone de dommage maximal (Figure V- 8). Il apparaît cependant que le cliché de

diffraction n'est pas celui d'un matériau totalement amorphe avec la conservation d'un certain ordre à courte distance.

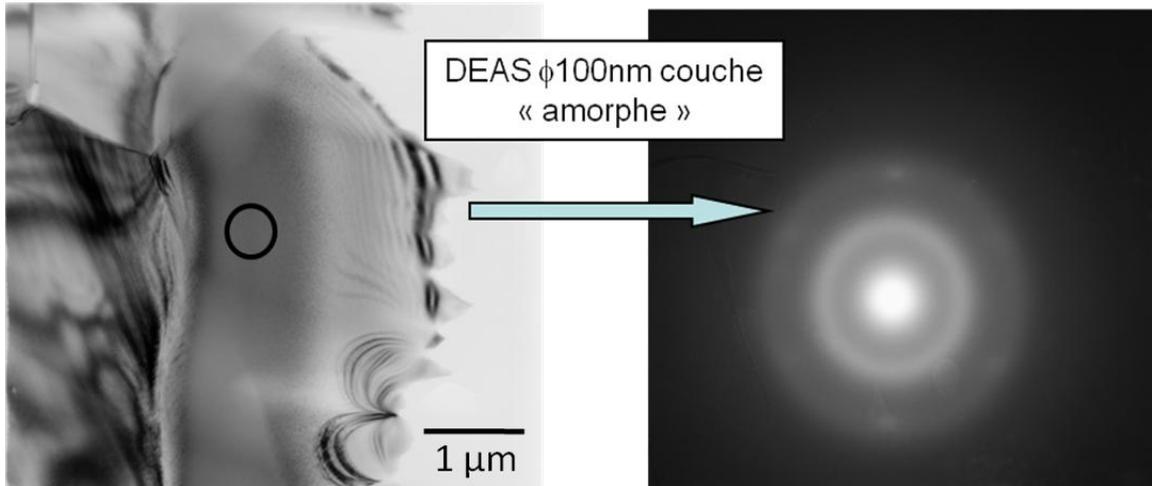


Figure V- 8 : Diffraction en aire sélectionnée dans la zone de dommage maximal

Des spectres Raman ont été réalisés sur une coupe transverse des échantillons irradiés, en partant de la surface (domaine des interactions électroniques) vers le domaine des interactions nucléaires (un point tous les 0,5 µm). Le spectromètre utilisé est un Labram HR (Jobin Yvon) avec les caractéristiques suivantes :  $\lambda = 632,8$  nm, résolution spectrale  $\approx 2$   $\text{cm}^{-1}$  et résolution latérale de 1 µm. Les spectres sont présentés sur la Figure V- 9.

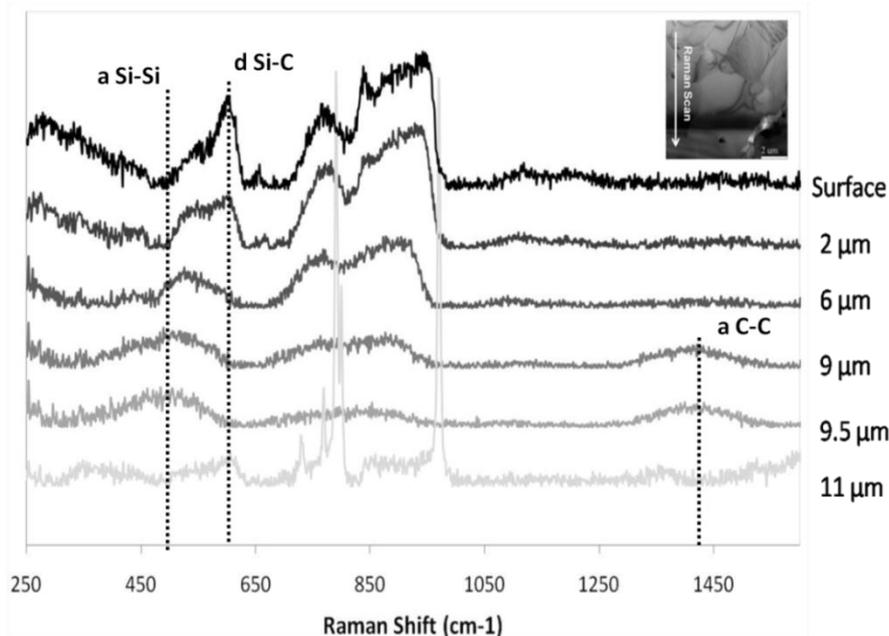


Figure V- 9 : Evolution du spectre Raman avec la profondeur dans SiC. Irradiation : Kr-74 MeV-  
 $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

a Si-Si et a C-C: Bandes associées au Si amorphe et au C amorphe, d Si-C bande associée à la distorsion des liaisons Si-C

L'analyse à une profondeur de 11 µm permet d'explorer la zone non irradiée et révèle les bandes caractéristiques du SiC- $\alpha$ . Contrairement aux observations MET, il est possible d'observer un effet d'irradiation en surface du SiC, dans le domaine des interactions électroniques. Cette apparente contradiction vient de la différence de sensibilité des deux techniques. Aux faibles fluences,

l'irradiation n'induit pas de désordre suffisant pour être détecté par analyse MET, mais commence à perturber suffisamment la structure du matériau en détruisant des liaisons atomiques et en produisant des défauts ponctuels. La disparition des pics à 767, 788, 796 et 966  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que la présence du pic à 580  $\text{cm}^{-1}$  associé au SiC désordonné, indiquent un endommagement limité en surface du SiC. Comme expliqué dans le paragraphe I de ce chapitre, la structure du SiC est désordonnée mais reste cristalline. Le type de défauts ponctuels qui sont créés sont des lacunes et des interstitiels de silicium et de carbone. L'endommagement croît avec la profondeur, et donc avec le nombre de dpa, jusqu'à ce que le matériau devienne effectivement amorphe (présence des bandes associées aux liaisons Si-Si et C-C) pour une profondeur de l'ordre de 9  $\mu\text{m}$ . La bande persistante autour de 850  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la présence de domaines de SiC encore cristallins mais fortement désordonnés : en accord avec les clichés de diffraction, le SiC n'est pas totalement désorganisé et conserve une faible part d'ordre.

En conclusion et en accord avec SRIM, le SiC est amorphisé dans le domaine des interactions nucléaires, sur une épaisseur de  $1,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Le SiC est bien moins endommagé dans le domaine des interactions électroniques, où les cascades de déplacements sont moins importantes, et ne permettent pas la création de domaines désorganisés de grande taille (peu de dpa, et peu ou pas de dommage par interactions électroniques [Audren et coll., 2007]). L'épaisseur totale de la couche irradiée est de 9,5  $\mu\text{m}$ .

#### V-2.1.1.2 Evolution de la microstructure avec la température

Afin de déterminer l'évolution de la microstructure en température des matériaux irradiés, les échantillons irradiés aux ions Kr ont subi un traitement thermique à 1000°C pendant 20 minutes. Ce recuit réalisé avant la mesure de la conductivité thermique permet de stabiliser la microstructure à la température T de recuit des matériaux irradiés. L'évolution des spectres Raman dans le domaine des interactions électroniques et nucléaires avant et après recuit fournit des informations utiles concernant l'évolution de la microstructure (Figure V- 10).

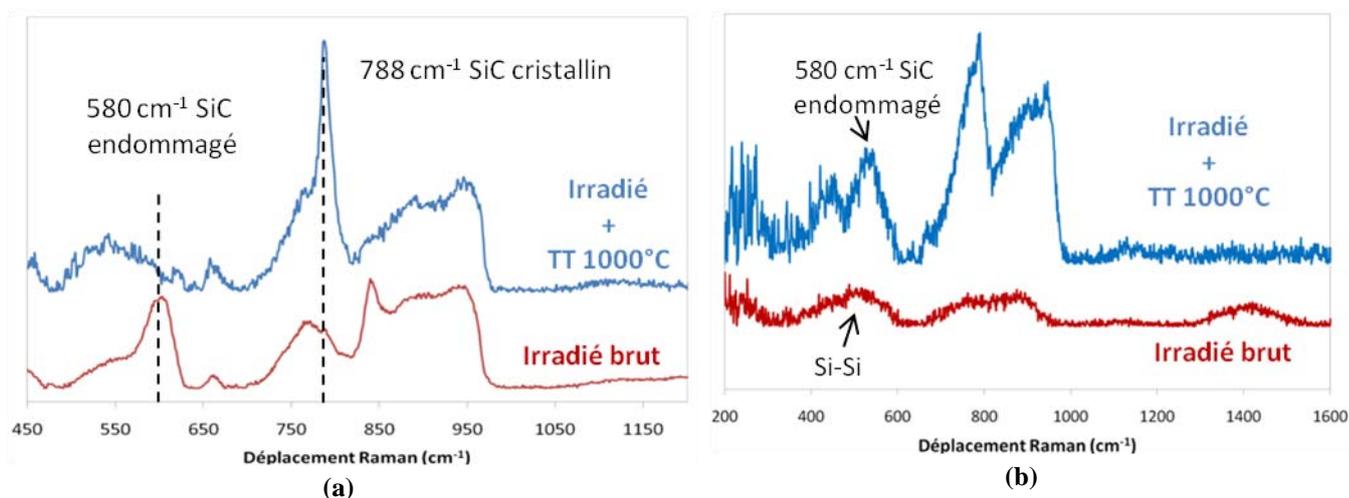


Figure V- 10 : Evolution du spectre Raman après recuit (TT 1000°C) dans le domaine des interactions électroniques (a), et dans le domaine des interactions nucléaires (b).

Dans le domaine des interactions électroniques, la bande à 580  $\text{cm}^{-1}$  associée au SiC endommagé disparaît, alors que la bande initialement intense à 788  $\text{cm}^{-1}$  (mode  $E_2(\text{TO})$ ) du SiC vierge réapparaît. En revanche, le spectre reste différent de celui du SiC non irradié indiquant un recuit partiel des

défauts d'irradiation. Il semble que le SiC soit également partiellement guéri dans le domaine des interactions nucléaires : les bandes relatives au SiC amorphe ont disparu. La figure V-11 montre la couche recuite après irradiation.

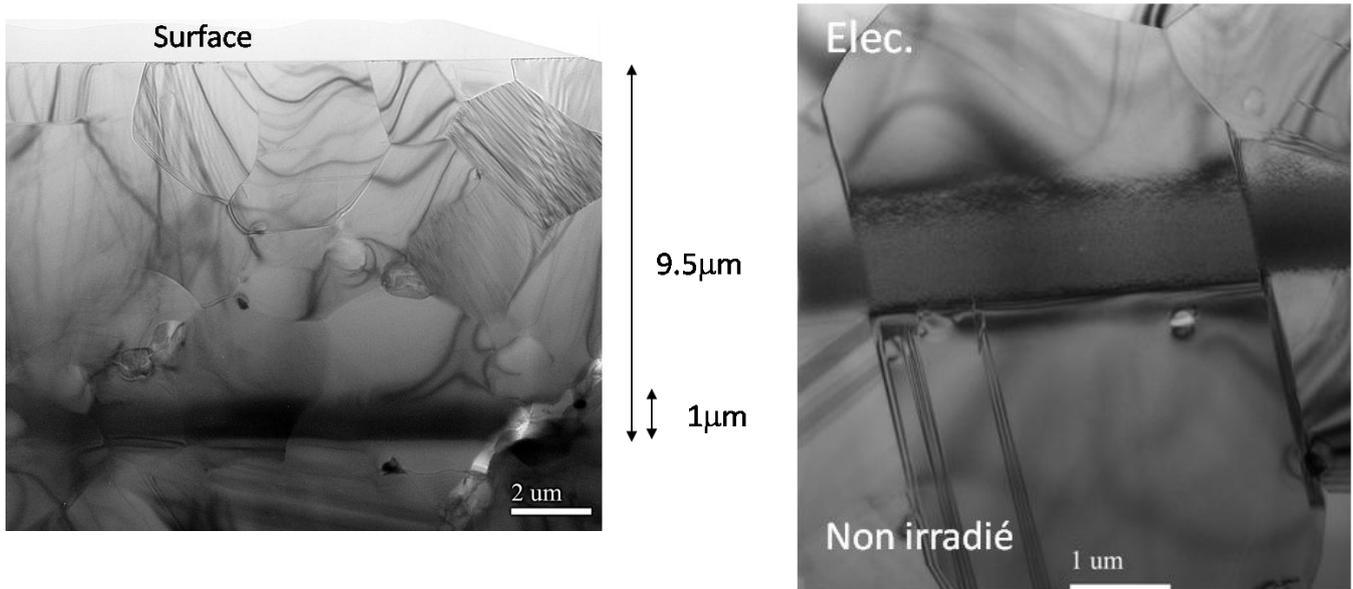
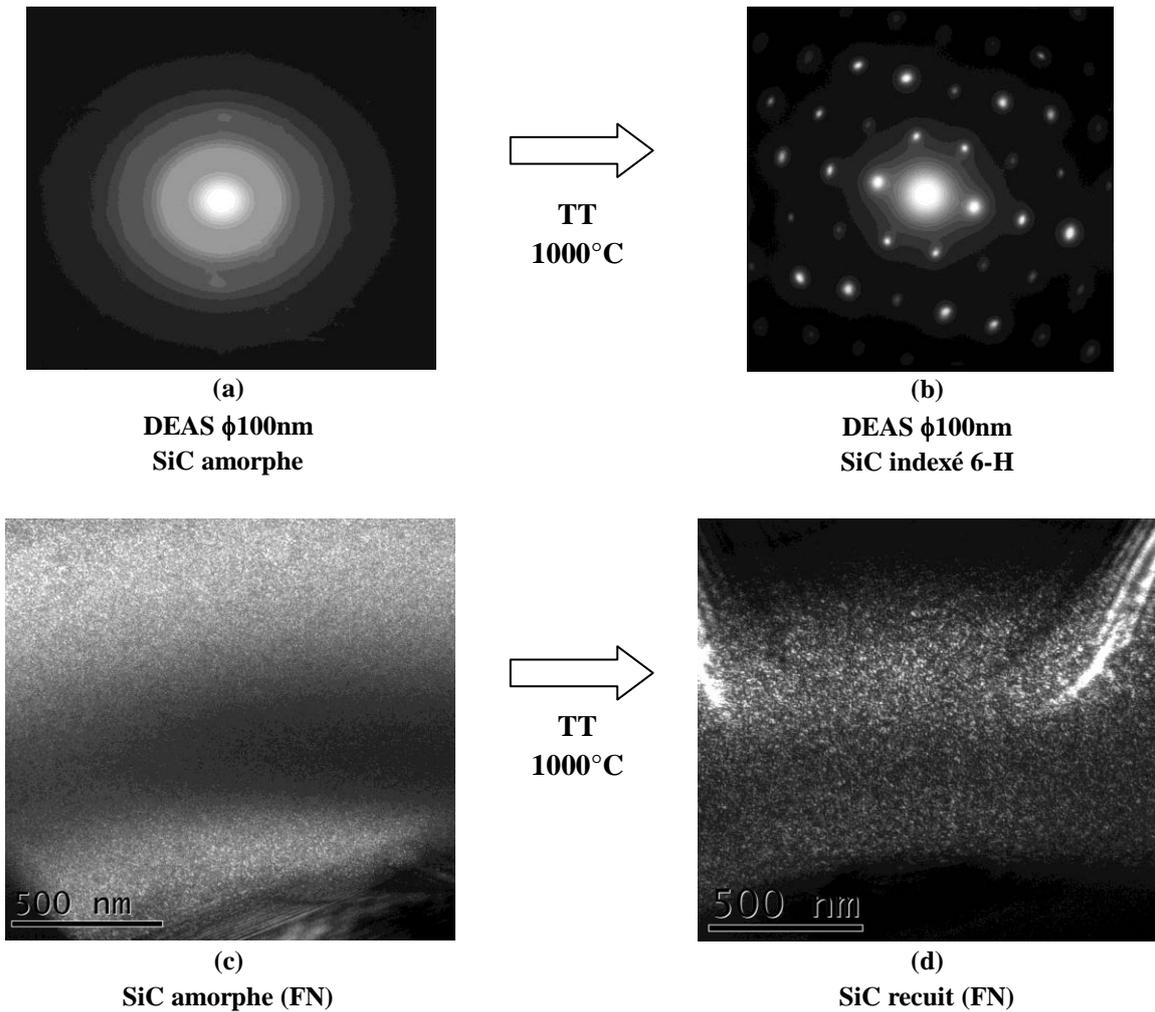


Figure V- 11 : Vues globales au MET de la couche irradiée après recuit à 1000°C

Aux faibles grossissements, on constate toujours un contraste important entre le domaine des interactions nucléaires et le domaine des interactions électroniques. L'épaisseur de la zone endommagée ne semble pas avoir évolué de manière significative.

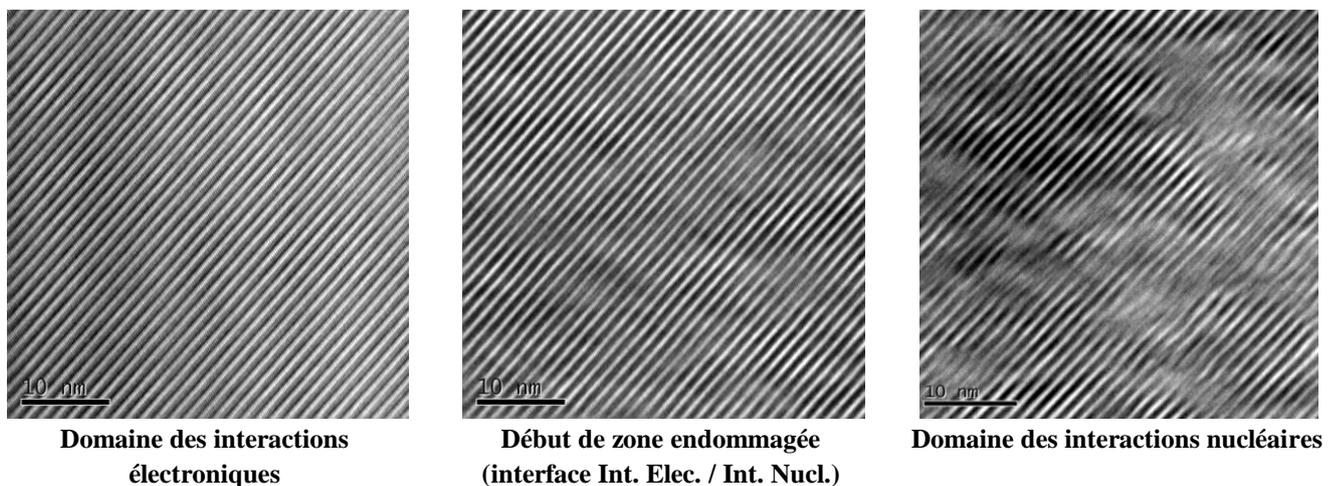
Comme le montrent les clichés de diffraction (Figure V- 12), le SiC n'est plus amorphe et est indexé 6-H dans le domaine des interactions nucléaires. Ces observations confirment l'évolution du spectre Raman après recuit à 1000°C. Le SiC reste cependant très fauté dans cette zone et la taille des zones cristallisées est de l'ordre de 10 à 20 nm.



**Figure V- 12 : Evolution de la microstructure du SiC irradié dans le domaine des interactions nucléaires avant/après recuit à 1000°C**

(a) cliché de diffraction avant traitement à 1000°C, (b) cliché de diffraction après traitement à 1000°C, (c) microstructure avant traitement à 1000°C, (d) microstructure après traitement à 1000°C

La recristallisation semble se faire de façon épitaxiale (Figure V- 13), depuis les grains non endommagés de part et d'autre de la couche amorphe.



**Figure V- 13 : Séquences d'empilement SiC dans différentes zones après recuit à 1000°C, clichés HR (filtrage ABSF)**

En conclusion, le traitement à 1000°C a partiellement guéri le SiC qui n'est plus amorphe dans le domaine des interactions nucléaires.

### V-2.1.2 Irradiation aux ions Au ( $10^{15}$ ions.cm<sup>-2</sup>)

Une démarche similaire a été suivie pour la caractérisation du SiC irradié avec des ions Au de 4 MeV.

#### V-2.1.2.1 Microstructure après irradiation

Les observations MET permettent de visualiser la couche irradiée (Figure V- 14-a). Celle-ci est homogène et son épaisseur est de  $1,2 \pm 0,1$   $\mu\text{m}$  (légèrement supérieure à l'épaisseur calculée par SRIM estimée à 900 nm). La couche est entièrement amorphe, comme le montre le cliché de diffraction et le spectre Raman réalisé sur la surface de la couche irradiée (Figure V- 14-b). Ceci est en accord avec l'estimation du nombre de dpa calculé par SRIM (supérieur à 0,5 dpa sur l'ensemble de la couche).

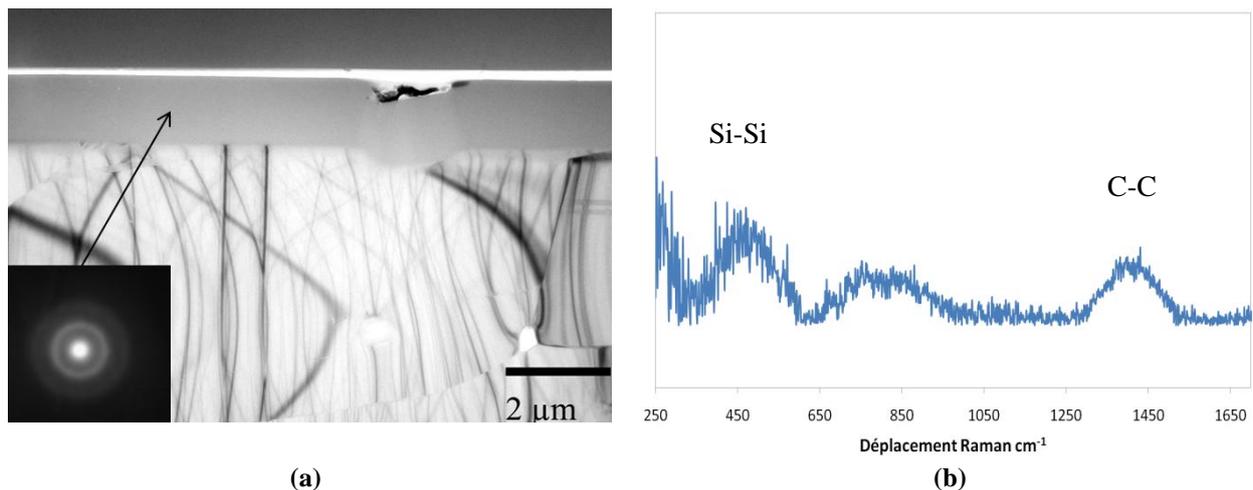


Figure V- 14 : SiC irradié aux ions Au de 4 MeV pour une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> (a) observation MET, (b) spectre Raman

#### V-2.1.2.2 Evolution de la microstructure avec la température

Des observations MET et Raman ont été réalisées sur le SiC irradié et recuit à 900°C<sup>2</sup> pendant 20 minutes. Des spectres Raman réalisés sur une coupe transverse de SiC sont présentés sur la Figure V- 15.

Suivant la zone analysée dans la couche, les spectres sont différents. Le spectre réalisé au point (1) est caractéristique du SiC amorphe avec une bande à 1450 cm<sup>-1</sup> (liaison C-C) très marquée, et une bande large centrée sur 800 cm<sup>-1</sup> associée au SiC très désordonné. Les spectres réalisés aux points 2 et 3 sont différents. On constate une fine bande autour de 788 cm<sup>-1</sup> qui indique une recristallisation du SiC. Jusqu'à présent ce type de massif constitué de deux bandes (a) et (b) était associée à du SiC endommagé mais cristallisé. On observe pourtant une bande autour de 1450 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la présence de SiC amorphe. La résolution latérale du spectromètre utilisé étant du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche analysée (1  $\mu\text{m}$ ), il est possible que l'on observe simultanément deux zones aux microstructures bien distinctes au sein de la couche.

<sup>2</sup> Contrairement au cas des irradiations aux ions Kr, la conductivité thermique n'a pas été mesurée jusqu'à 1000°C. Il en va de même pour les températures de recuit.

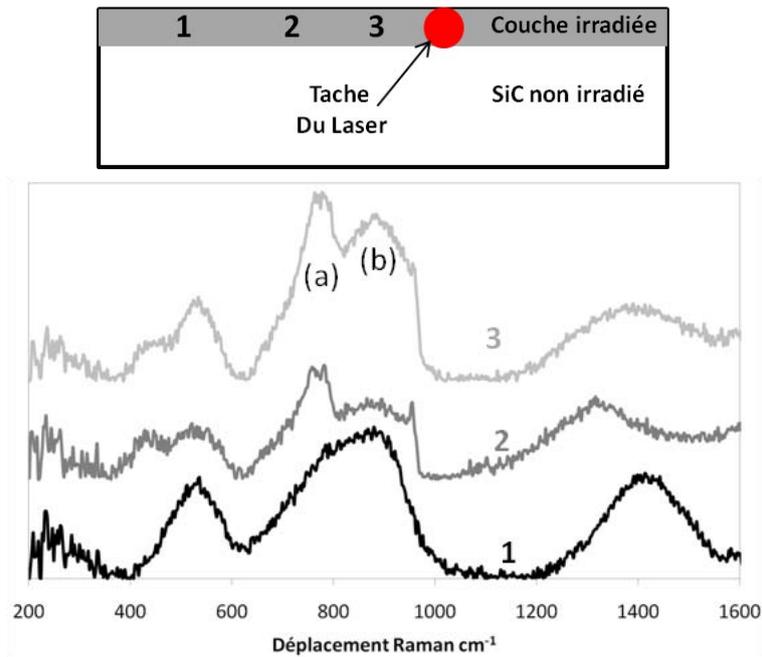


Figure V- 15 : Spectres Raman sur une coupe transverse de SiC après recuit

Ces hypothèses sont confirmées par les observations MET réalisées sur la couche irradiée. La Figure V- 16 montre l'ensemble de la couche irradiée après recuit. On peut constater une recristallisation partielle, avec une vitesse de recristallisation plus ou moins rapide selon les grains et leur orientation. La région la plus profonde présente une structure colonnaire fortement fautée alors que la couche superficielle reste amorphe selon les grains considérés (Figure V- 17-a). La recristallisation de la couche est donc incomplète à 900°C. La recristallisation donne lieu à une structure cristalline très dense en défauts et qui se décompose en plusieurs zones. A l'interface irradié / non irradié on observe une structure granulaire sur une vingtaine de nm (Figure V- 17-b et c). Cette zone correspond à l'amorce de la recristallisation. Le recristallisation du SiC est ensuite de type colonnaire et le SiC (indexé 6H) reste fortement fauté.

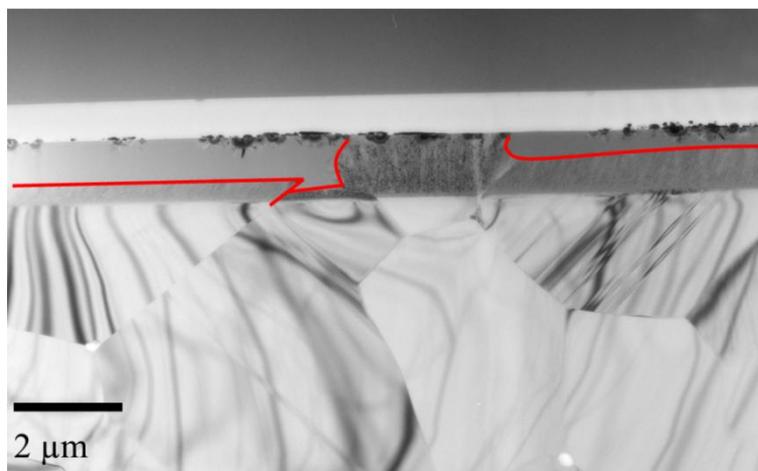


Figure V- 16 : Vue globale par MET de la microstructure du SiC après recuit à 900°C pendant 20 min  
Les traits rouges ont été ajoutés pour mieux distinguer les différentes zones

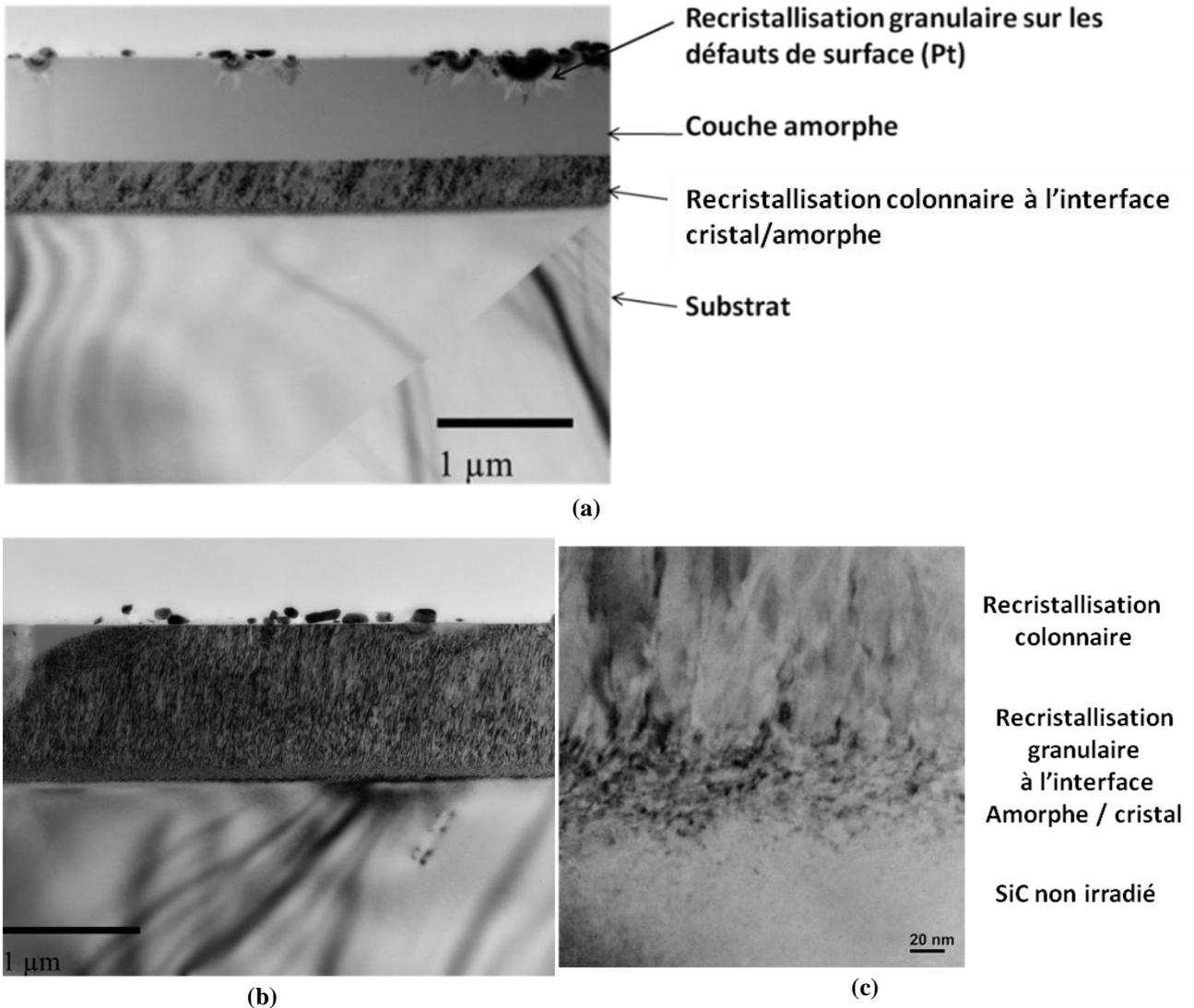


Figure V- 17 : Evolution de la microstructure du SiC après recuit à 900°C pendant 20 min.

En surface, une recristallisation granulaire s’amorce aux défauts de surface. Ces défauts sont des résidus de la couche de Pt, déposée avant la mesure de conductivité thermique en température afin d’assurer une absorption surfacique du rayonnement laser.

### V-2.1.3 Discussion

#### V-2.1.3.1 Epaisseur des couches irradiées

L’épaisseur de la couche irradiée aux ions Kr est mesurée à  $9,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Ce résultat est en bon accord avec la simulation SRIM ( $\approx 9,6 \mu\text{m}$ ). Pour l’irradiation aux ions Au, la mesure de l’épaisseur de la couche donne  $1,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , contre seulement 900 nm par simulation SRIM. Compte-tenu de la plus faible épaisseur de la couche dans le cas d’une irradiation aux ions Au, l’erreur relative est plus importante. L’épaisseur calculée par SRIM repose sur un certain nombre de paramètres et hypothèses (pas de recombinaison des interstitiels, pas de prise en compte de la structure des matériaux) dont la pertinence peut expliquer l’écart entre le calcul théorique et les données expérimentales.

### V-2.1.3.2 *Domaine des interactions électroniques*

Alors que le MET ne permet pas d'observer de défauts ponctuels dans le domaine des interactions électroniques, le Raman indique un endommagement partiel : la bande qui apparaît sur le spectre du SiC irradié est associée à une structure désordonnée du SiC, formée par la distorsion des angles de liaisons Si-C, alors que l'ensemble du réseau tétraédrique est conservé [Sorieul et coll., 2006] [Bolsé et coll., 1995]. Ce type de dommage est généralement rencontré aux faibles fluences lors d'irradiations où les interactions nucléaires sont prépondérantes sur les interactions électroniques [Sorieul et coll., 2006]. Lors d'une irradiation aux ions Kr, ce sont les interactions électroniques qui sont prépondérantes dans les premiers microns du parcours (le pouvoir d'arrêt électronique est de 12 keV/nm). Les ions cèdent cependant une part de leur énergie par collisions nucléaires, lesquelles peuvent être à l'origine de défauts ponctuels.

Même si des études sur l'irradiation du SiC avec des ions de hautes énergies (827 MeV,  $2 \times 10^{13}$  Pb.cm<sup>-2</sup>) montrent qu'il est possible de guérir des matériaux précédemment endommagés pour des pouvoirs d'arrêt électronique au moins égaux à 33 keV/nm [Benyaboug et coll., 2006][Benyagoub, 2008], il semble que le pouvoir d'arrêt des ions Kr de 74 MeV ne soit pas suffisant pour guérir le peu de défauts créés par collisions nucléaires. Il n'est pas évident de conclure sur le processus d'endommagement dans le domaine des interactions électroniques : il se peut que les dommages proviennent en partie des interactions nucléaires et des interactions électroniques.

On peut cependant s'attendre à une chute de la conductivité thermique par rapport au matériau non irradié dans ce domaine. Après traitement thermique, une partie des défauts sont recuits, mais le matériau ne retrouve pas sa structure cristalline originale. Si la radiométrie IR photothermique est suffisamment sensible, il devrait être possible de mesurer une conductivité thermique toujours inférieure à celle du SiC vierge.

### V-2.1.3.3 *Domaine des interactions nucléaires*

On observe un endommagement croissant avec la profondeur et donc le nombre de dpa. Les interactions nucléaires deviennent majoritaires, et le nombre d'atomes déplacés au sein des cascades de déplacements augmente. Le recouvrement des cascades de déplacements aboutit à l'amorphisation progressive du SiC. Le SiC est amorphe à la profondeur de  $8,2 \pm 0,2$   $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à une dose de 0,45-0,5 dpa. La dose critique d'amorphisation à température ambiante est généralement comprise entre 0,2 et 0,5 selon les études et le type d'irradiation [Audren et coll., 2008][Weber et coll., 1998] [Snead et coll., 2002]. Compte tenu de l'incertitude importante sur l'estimation du nombre de dpa, mais également sur la détermination de la limite cristal/amorphe, on peut constater que nos résultats sont en accord avec la littérature.

Dans le cas d'une irradiation aux ions Kr de 74 MeV, l'épaisseur de la couche amorphe est estimée à  $1,2 \pm 0,2$   $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche amorphe pour une irradiation aux ions Au est également de  $1,2 \pm 0,1$   $\mu\text{m}$ . Pour les deux irradiations, le SiC amorphe conserve un certain ordre. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse de Finocchi pour qui le SiC conserve un faible ordre à courte distance afin d'éliminer au mieux les contraintes locales dues à la formation de la phase amorphe [Finocchi et coll., 1992].

Enfin, pour les deux types d'irradiations, et avant comme après traitement thermique, on n'observe pas de cavités formées par l'agrégation de lacunes, ni de bulles de gaz de Kr ce qui est en accord avec la faible concentration des ions Kr (quelques ppm), et la faible température d'irradiation (la formation de cavité est généralement observée pour des températures d'irradiation plus élevées, de l'ordre de 1200°C pour SiC [Snead et coll., 2007]).

Les microstructures comparables dans le domaine d'endommagement balistique pour des irradiations Au et Kr devraient conduire à des conductivités thermiques équivalentes et très faibles, de l'ordre de 3 à 5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [Snead et coll., 2002] [Crocombette et coll., 2008].

#### V-2.1.3.4 Comportement en température

Dans le cas des ions Kr de 74 MeV, la couche amorphe est recristallisée après traitement thermique à 1000°C. Cette évolution de la microstructure est en accord avec la littérature, puisque la recristallisation du SiC est généralement observée dans une gamme de températures allant de 700°C à 1600°C [McHargue et coll., 1993] [Heera et coll., 1995] et [Wendler et coll., 1998]. En revanche la recristallisation est granulaire, alors que les études sur la recristallisation du SiC décrivent plutôt une recristallisation colonnaire dans ce domaine de température : la recristallisation granulaire domine la croissance colonnaire à plus haute température (T > 1000°C) [Heera et coll., 1999] [Harada et coll., 1996]. Le SiC est indexé 6-H, et la recristallisation semble se faire de façon épitaxiale, en partant des interfaces amorphe/cristal. Le matériau reste cependant très endommagé (taille des domaines de 10 à 20 nm), et sa conductivité thermique à haute température devrait être relativement faible, mais caractéristique d'un SiC non amorphe.

La microstructure obtenue après recuit à 900°C du SiC irradié aux ions Au est conforme à la littérature [Harada et coll., 1996] [Wendler et coll., 1998] [Ishimaru et coll., 2002]. La recristallisation est amorcée à l'interface amorphe cristal, sous la forme de petits grains de quelques nm. La croissance est ensuite colonnaire et sa vitesse diffère selon les grains : selon l'orientation du cristal dans le grain, la recristallisation qui se fait selon un axe privilégié est plus ou moins rapide. La température de recuit étant relativement basse, il y a très peu de recristallisation granulaire comme décrit dans la littérature, et celle-ci s'amorce généralement au niveau des défauts de surface. La recristallisation colonnaire donne lieu à une structure cristalline très dense en défauts : la conductivité thermique de cette couche devrait rester faible.

## **V-2.2 Caractérisation post irradiation du TiC**

Le TiC a été irradié dans les mêmes conditions que le SiC. La caractérisation microstructurale des effets de l'irradiation a été réalisée préalablement aux mesures de conductivité thermique.

### **V-2.2.1 Irradiation aux ions Kr de 74 MeV (5 x 10<sup>14</sup> ions.cm<sup>-2</sup>)**

#### **V-2.2.1.1 Microstructure après irradiation**

L'analyse par diffraction des rayons X, déjà évoquée dans ce chapitre a indiqué une variation du paramètre de maille de l'ordre de 0,3 % pour une fluence 5 x 10<sup>14</sup> ions.cm<sup>-2</sup> (soit ≈ 1 dpa dans le domaine des interactions nucléaires). Cette augmentation est attribuée aux dommages causés par les interactions électroniques.

La Figure V- 18, réalisée par MET, présente l'aspect général de la couche irradiée. La couche où le nombre de dpa est maximal est clairement visible même si le contraste entre le domaine des interactions électroniques et le domaine des interactions nucléaires est beaucoup moins marqué que pour le SiC. Ce faible contraste laisse présager un endommagement plus modéré pour le TiC que pour le SiC dans le domaine des interactions nucléaires. L'observation aux plus forts grossissements révèle

également une zone de transition plus grande entre la zone d'endommagement maximal et le domaine des interactions électroniques. L'épaisseur de la couche d'endommagement maximal peut malgré tout être estimée à  $1,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . L'épaisseur totale de la couche est de  $7,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Des clichés en fond clair contrasté obtenus dans les mêmes conditions d'observation sont présentés pour différentes zones (Figure V- 19). Les contrastes observés dans le TiC non irradié et dans le domaine des interactions électroniques sont similaires, ce qui semble indiquer qu'il n'y ait pas de défauts observables liés à l'irradiation dans le domaine des interactions électroniques.

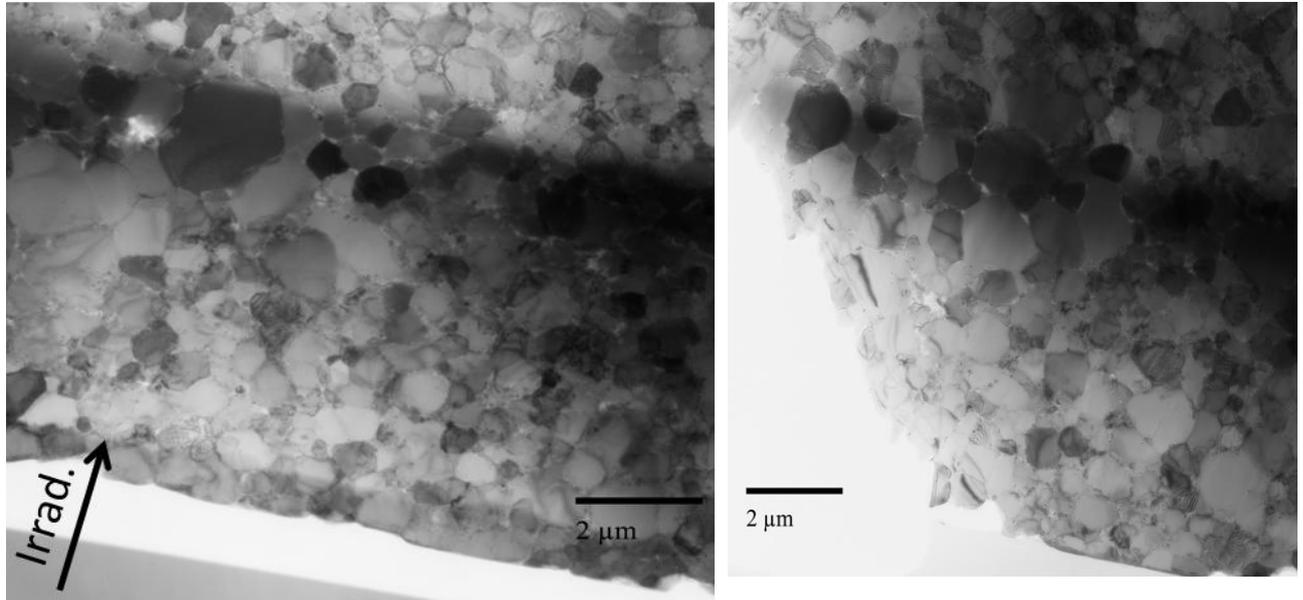
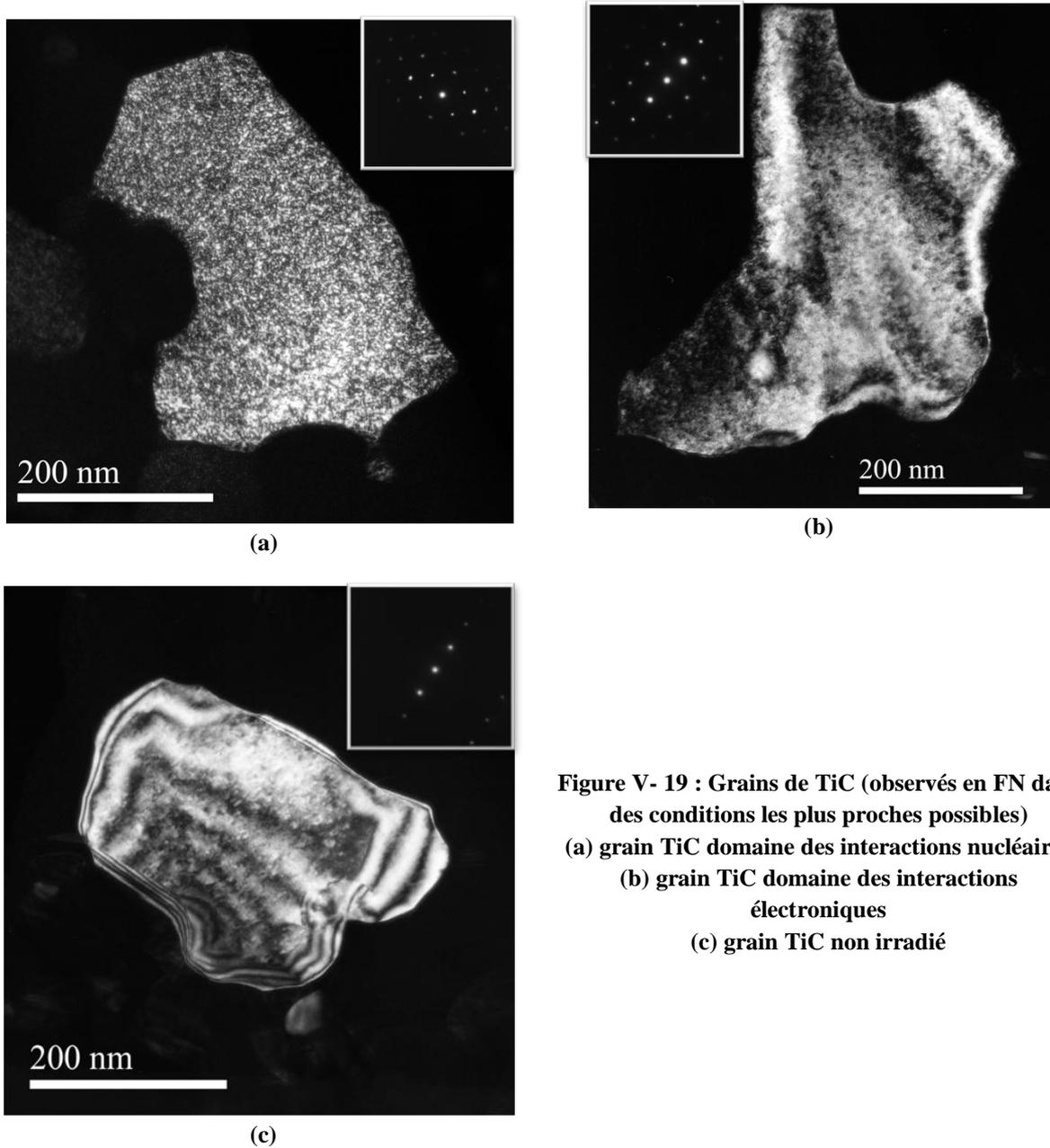


Figure V- 18 : Vue d'ensemble de la couche de TiC irradiée

Les contrastes observés dans le domaine des interactions nucléaires sont très différents (Figure V-19-a). On peut observer une concentration importante de points noirs, appelés « black dots ». Ce type de contraste est couramment observé dans les matériaux irradiés. Ils sont généralement associés à la présence de boucles de dislocations dans SiC [Zhang et coll., 2007] [Kato et coll., 2008] [Snead et coll., 2007]. Malgré ce type d'endommagement, le cliché de diffraction d'un grain de TiC situé dans la zone endommagée reste un cliché de type monocristal ce qui montre que de nombreuses zones bien cristallisées restent présentes et qu'elles n'ont pas perdu leur relation d'orientation relative. Cependant, l'augmentation de la largeur des taches de diffraction peut être associée à une diminution de la taille des domaines cohérents, caractéristique d'une augmentation de la concentration de défauts.



**Figure V- 19 : Grains de TiC (observés en FN dans des conditions les plus proches possibles)**  
**(a) grain TiC domaine des interactions nucléaires**  
**(b) grain TiC domaine des interactions électroniques**  
**(c) grain TiC non irradié**

Des observations à plus forts grossissements ont été réalisées dans la zone des dommages (Figure V-20 (a)). Il ressort que les black dots correspondent à des zones désorganisées, de quelques  $\text{nm}^2$  même si le cristal conserve globalement son organisation originale. Le cliché HR de la Figure V- 20 (b) montre également la présence de dislocations dans les nano zones endommagées. En revanche, ni boucles de dislocations, ni cavités, ni bulles ne sont observées.

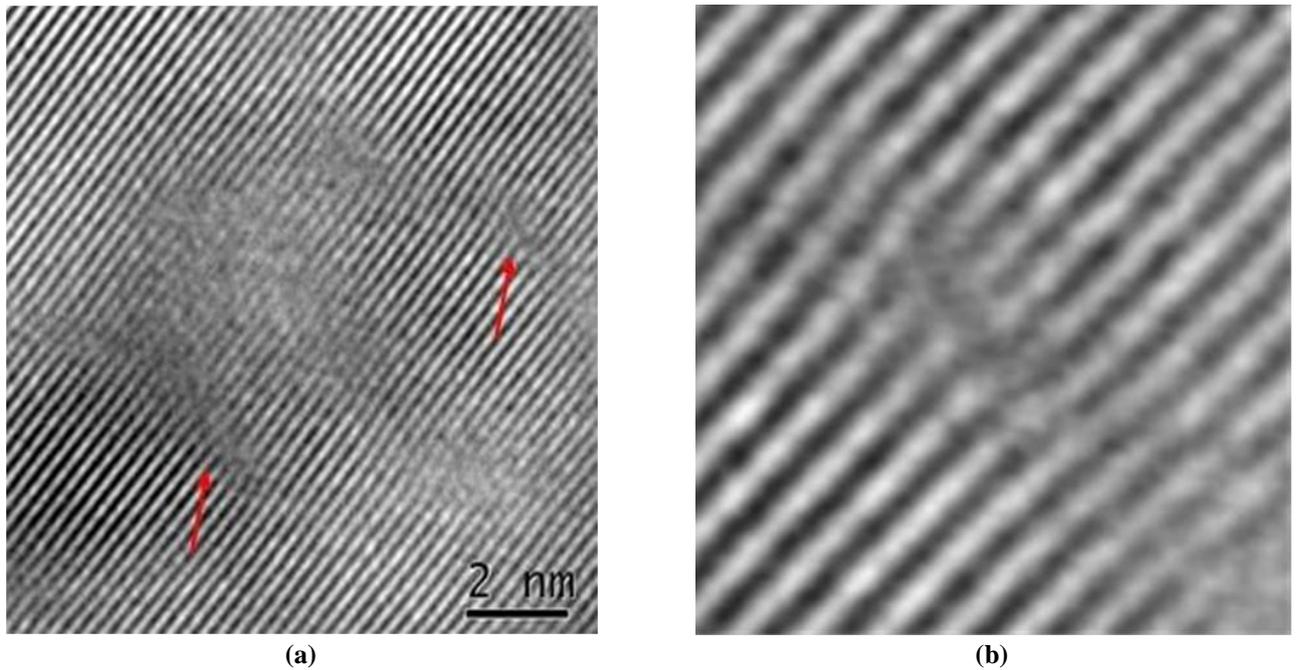


Figure V- 20 : Cliché HR du TiC irradié, et dislocations dans les zones endommagées

#### V-2.2.1.2 Evolution de la microstructure avec la température

L'analyse par diffraction des rayons X du TiC traité 20 minutes à 1000°C montre un décalage vers les petits angles moins marqué que pour l'échantillon irradié mais non recuit. Ce décalage est visible sur la raie à 36°, où les rayons X proviennent très majoritairement du domaine des interactions électroniques (Figure V- 21). Le décalage correspond à une augmentation du paramètre de maille de 0,16% (contre 0,30% avant traitement thermique) et indique donc un recuit partiel des défauts dans le domaine des interactions électroniques.

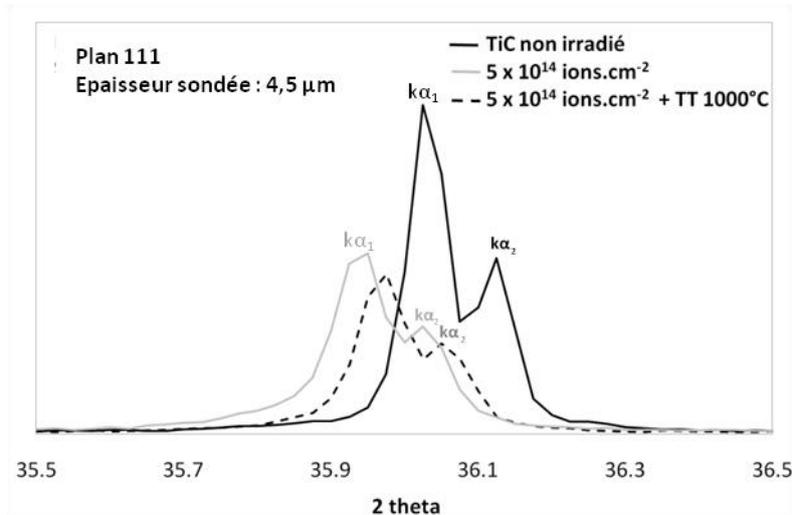
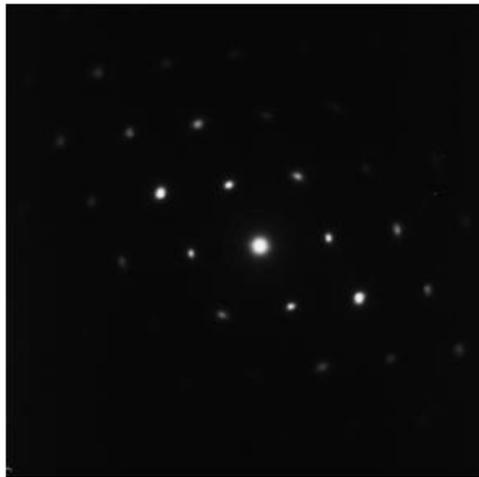


Figure V- 21 : Diagramme de diffraction des rayons X du TiC en fonction de l'irradiation et du traitement thermique

L'observation de la microstructure a été réalisée par MET (Figure V- 22). Celle-ci est comparée à la microstructure du même échantillon avant recuit dans des conditions d'observation les plus proches possibles. Le traitement thermique semble induire une très légère évolution des contrastes, qui reste cependant délicate à quantifier. A priori, la taille des domaines cohérents semble plus grande après

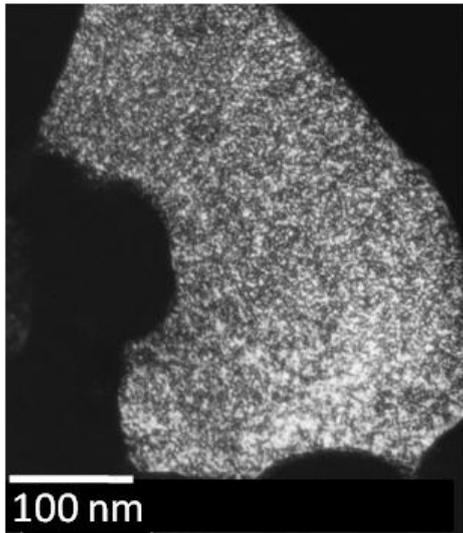
recuit et il semble également qu'il y ait moins de black dots. On constate malgré tout que les défauts sont relativement stables en température.



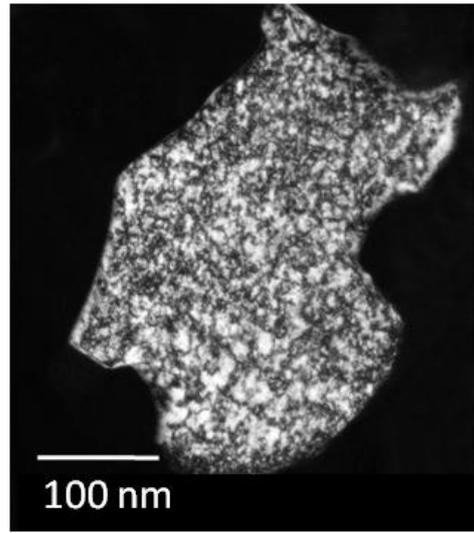
Fond noir 220 axe proche [110]



Fond noir 220 axe proche [110]



TiC irradié, avant traitement thermique



TiC irradié, après traitement thermique à 1000°C

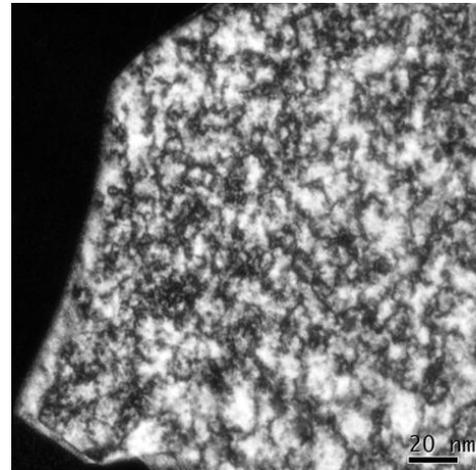
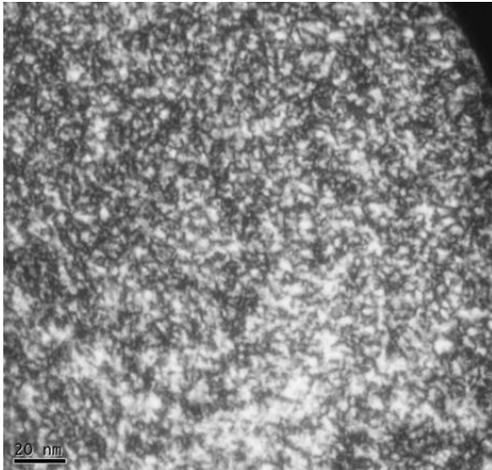


Figure V- 22 : Evolution de la microstructure du TiC irradié dans le domaine des interactions nucléaires après recuit à 1000°C

### V-2.2.2 Irradiation aux ions Au de 4 MeV ( $10^{15}$ ions.cm<sup>-2</sup>)

#### V-2.2.2.1 Microstructure après irradiation

Les observations MET du TiC après irradiation sont reportées sur la Figure V- 23.

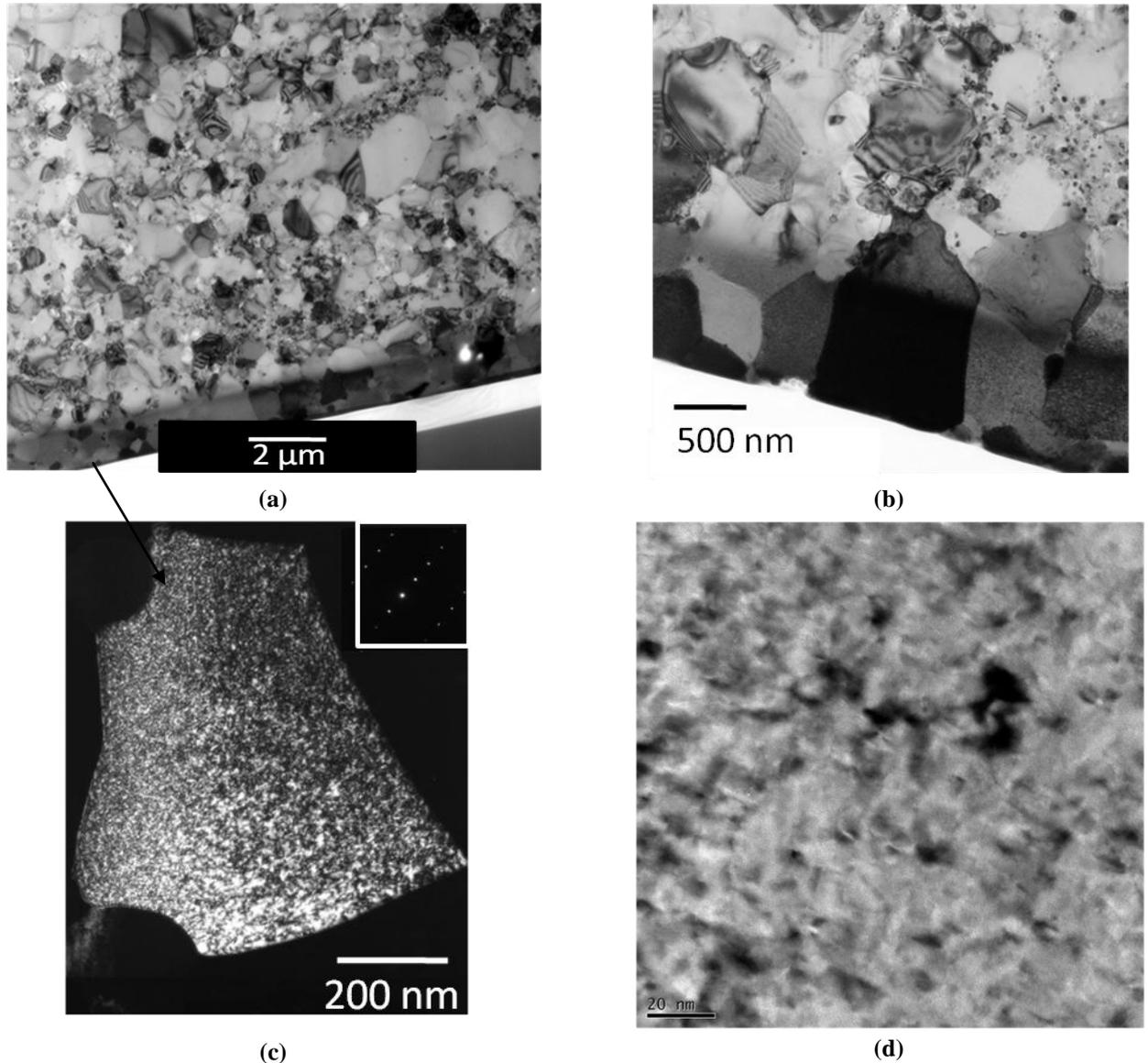


Figure V- 23 : TiC irradié aux ions Au de 4 MeV à la fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>

(a) vue d'ensemble du TiC irradié, (b) couche de TiC irradiée,  
(c) grain de TiC dans la zone de dommage balistique (FN), (d) Cliché HR du TiC endommagé

L'épaisseur de la couche irradiée est de  $900 \pm 100$  nm. Malgré un nombre de dpa plus important ( $\approx 8$  dpa avec l'irradiation Au 4 MeV  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> contre  $\approx 1$  dpa pour une irradiation avec des ions Kr de 74 MeV et une fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>), le TiC n'est pas amorphisé (voir cliché de diffraction sur la Figure V- 23). On retrouve le même type de contraste observé dans le domaine des interactions nucléaires dans le TiC irradié aux ions Kr. Les black dots observés sont également associés à la présence de nano domaines endommagés (dislocations).

L'endommagement étant localisé à moins de 1 μm de la surface, des expériences de diffraction des rayons X en incidence rasante ont été réalisées sur ce matériau. Avec une incidence de 1°, il est

possible de sonder une épaisseur inférieure à 500 nm. La méthode des largeurs intégrales (au sens de Williamson et Hall) a été utilisée pour dissocier les micro déformations de la réduction de taille des domaines de diffraction.

Pour une même incidence des rayons X de  $1^\circ$ , la largeur des pics augmente avec l'irradiation (Figure V- 24). L'élargissement est principalement dû à une diminution importante de la taille des domaines cohérents de diffraction dans la zone endommagée, de 380 nm pour le TiC vierge à 15,8 nm pour le TiC irradié. L'irradiation induit également l'apparition de micro déformations, de l'ordre de 0,19 %. En revanche, on n'observe pas de variation significative du paramètre de maille.

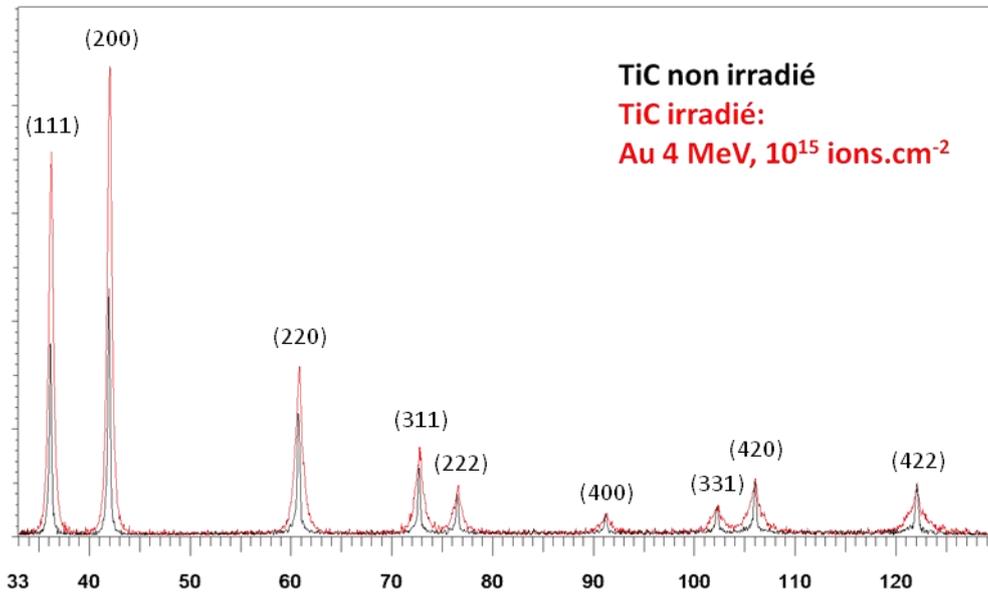


Figure V- 24 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour le TiC vierge et le TiC irradié, pour une incidence de  $1^\circ$ .

L'utilisation de différents angles d'incidence a permis de sonder différents volumes de matière dans le TiC (Tableau V- 3). Sur la Figure V- 25 sont reportées les raies de diffraction 111 pour le TiC non irradié et le TiC irradié. L'angle d'incidence des rayons X est de  $1^\circ$  pour le TiC vierge, et varie de  $1^\circ$  à  $10^\circ$  pour le TiC irradié.

Incidence ( $^\circ$ )	Pénétration dans TiC (nm)
1	490
1,6	771
2	956
10	4000
Irradiation sur 900 nm	

Tableau V- 3 : Profondeur de pénétration des RX pour différentes incidences

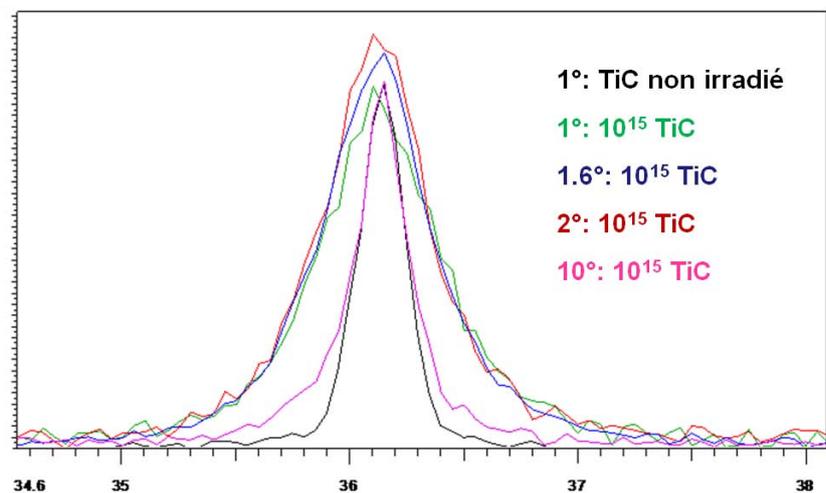


Figure V- 25 : Raie de diffraction du plan (111) pour différent angles d'incidence des rayons X

Pour des profondeurs de pénétration inférieures ou égales à l'épaisseur de la couche irradiée, de 490 nm, 770 nm et 956 nm (pour des angles d'incidence respectifs de 1°, 1,6° et 2°), on ne discerne pas d'évolution significative du paramètre de maille ni de la taille des domaines cohérents qui sont de l'ordre de 15 nm. Ceci indique un endommagement homogène dans la couche irradiée. Pour une profondeur de pénétration de 4 µm, on observe une largeur de raie beaucoup moins importante : la taille moyenne des domaines cohérents sur la profondeur sondée augmente et devient égale à 40 nm. On ne détecte pas d'évolution significative du paramètre de maille.

#### **V-2.2.2.2 Evolution de la microstructure avec la température**

Comme pour le SiC, le TiC irradié aux ions Au a été recuit 20 minutes à 900°C. Il n'a malheureusement pas été possible de réaliser de DRX en incidence rasante sur ces échantillons après recuit.

En revanche et comme pour le TiC irradié aux ions Kr, l'observation MET ne montre pas d'évolution significative de la microstructure après recuit. Celle-ci est toujours constituée de black dots dont il est difficile d'estimer la concentration.

### **V-2.2.3 Discussion**

#### **V-2.2.3.1 Epaisseur de la couche irradiée**

L'épaisseur de la couche irradiée avec des ions Kr de 74 MeV, mesurée à partir des observations MET, est en bon accord avec la simulation SRIM. La couche est de  $7,4 \pm 0,2$  µm. Avec les ions Au de 4 MeV, l'épaisseur mesurée de la couche irradiée est de  $900 \pm 100$  nm, alors qu'elle est estimée à 600 nm par simulation. La couche étant plus fine, l'erreur relative est plus importante, mais peut globalement être estimée à  $\pm 200$  nm. Comme pour le SiC, cet écart peut provenir d'une mauvaise estimation des énergies de déplacement des atomes Ti et C dans TiC.

#### **V-2.2.3.2 Domaine des interactions électroniques**

Pour les irradiations aux ions Kr, le MET ne permet pas d'observer des défauts dans le domaine des interactions électroniques. En revanche, l'analyse par DRX indique une évolution du paramètre de maille du fait de l'irradiation (de l'ordre de 0,3%). Nous avons vu précédemment que la sensibilité du MET ne permet pas d'observer des défauts ponctuels. Il est donc probable que la perte d'énergie des ions Kr par interactions électroniques (le pouvoir d'arrêt est de 10 keV/nm en moyenne sur les quatre premiers microns) produise un certain niveau, a priori faible, d'endommagement dans le TiC. Pour confirmer ce résultat, il aurait fallu étudier l'effet des pertes électroniques sur l'évolution du paramètre de maille.

Comme aucune variation significative du paramètre de maille n'a été observée après une irradiation aux ions Au, qui produit un endommagement purement balistique (le pouvoir d'arrêt électronique est de l'ordre de 2 keV/nm), il est probable que l'évolution du paramètre de maille observée sur le TiC irradié avec des ions Kr provienne du domaine des interactions électroniques, et non du domaine des interactions nucléaires.

#### **V-2.2.3.3 Domaine des interactions nucléaires**

Les observations MET montrent que le TiC n'est pas amorphisé dans les domaines où l'endommagement est balistique puisque pour les deux types d'irradiation (Kr et Au), le même type

de contraste est observé : les « black dots ». Ces contrastes sont souvent associés à des défauts d'empilement et plus précisément à la présence de boucles de dislocations dans le SiC [Zhang et coll., 2007] [Katoh et coll., 2008] [Snead et coll., 2007] et dans le ZrC [Allen, 2006]. Nous n'avons pas observé ce type de défauts (directement ou indirectement), mais nous avons visualisé des dislocations dans ces nano domaines désordonnés.

Même si certaines études relatent l'existence de boucles de dislocations dans le ZrC irradié à température ambiante (ions Au de 4 MeV, fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>), et cela pour une large gamme de stœchiométries, [Gosset et coll., 2008-1][Gosset et coll., 2008-2], il semble que ce type de défaut soit le plus souvent observé pour des températures d'irradiation plus importantes [Yang et coll., 2008] [Gan et coll., 2009].

L'analyse par diffraction des rayons X, qui a montré pour l'irradiation avec des ions Au une réduction de la taille des domaines cohérents (de 380 nm à 15 nm) et l'apparition de micro déformations (0,19 %) est cohérente avec les observations par MET de nano domaines désorganisés.

L'ensemble de ces caractérisations met en évidence la grande stabilité du TiC irradié à température ambiante : celui-ci est peu endommagé en comparaison du SiC qui devient amorphe. Ce comportement peut en partie être expliqué par la sous stœchiométrie du TiC. Hisayuki montre que la vitesse d'endommagement est d'autant plus grande que le rapport C/Ti est grand [Hisayuki et coll., 1991]. Les études qui portent sur le comportement sous irradiation du ZrC expliquent également sa relative stabilité structurale du fait de la sous stœchiométrie en C [Gomozov et coll., 1980], [Loo et coll., 1989] [Andrievskii et coll., 1978] [Gosset et coll., 2008-1] [Gosset et coll., 2008-2]. En effet, dans le matériau sain existent au préalable des lacunes de carbone en concentration plus ou moins importante selon l'écart à la stœchiométrie. Au sein des cascades de déplacements, les atomes de carbone, qui sont expulsés de leur site sont alors plus à même de se recombinaison avec les lacunes de carbone déjà existantes. La présence d'oxygène dans le composé étudié (TiC<sub>0,85</sub>O<sub>0,07</sub>) peut également expliquer sa relative stabilité sous irradiation [Gosset et coll., 2008-2].

#### V-2.2.3.4 Comportement en température

L'étude du recuit des défauts d'irradiation met également en évidence la grande stabilité des défauts car on n'observe qu'une faible évolution de la microstructure après recuit (900°C pour les matériaux irradiés à l'Au, 1000°C pour les matériaux irradiés aux ions Kr). La stabilité en température peut être expliquée par la force des liaisons atomiques dans le TiC. Les forces de liaisons covalentes Ti-C (14,6 eV) sont plus fortes que celles de Si-C (9,42 eV) et les distances inter atomiques Ti-C sont également plus petites (0,215 nm) qu'entre les atomes de Si et de C (0,258 nm). Ces différences structurales sont à l'origine des propriétés différentes de SiC et TiC ; comme le point de fusion et le module de Young plus élevés pour le TiC que pour le SiC (Tableau V- 4) [Pierson, 1996].

	TiC	SiC
Distance métal-carbone (nm)	0,215	0,258
Energie de liaison métal-carbone (eV)	14,6	9,42
Point de fusion (°C)	3200	2800
Module de Young (GPa)	520	420

Tableau V- 4 : Quelques propriétés du SiC et du TiC en lien avec la nature de leurs liaisons [Pierson, 1996]

Dans le cas de liaisons inter atomiques fortes, comme dans le TiC, l'énergie à apporter pour expulser un atome de son site est nécessairement plus grande que dans le cas de liaisons inter atomiques plus faibles. Pour le TiC, on peut supposer que peu d'atomes de Ti et de C sont expulsés de leur site par des atomes en mouvement (Kr, Ti et C). Ainsi, le nombre d'atomes impliqués dans les cascades de déplacements atomiques devient moindre, et le recouvrement des cascades, menant à la formation de zones amorphes est limité. Cette hypothèse est corroborée par les travaux de Li, qui montre que ce sont principalement les liaisons covalentes fortes Zr-C qui confèrent au ZrC ses propriétés et que les liaisons métalliques ont un rôle négligeable [Li, 2003].

Il semble donc que la plus grande stabilité du TiC par rapport au SiC provient de deux de ses caractéristiques : la sous stœchiométrie d'une part, et la force de ses liaisons covalentes d'autre part. En revanche, même si le TiC est moins endommagé que le SiC lors d'une irradiation à température ambiante, il apparaît que le recuit de ses défauts est moindre.

D'un point de vue thermique, on peut s'attendre à une conductivité plus importante dans le domaine des interactions électroniques que dans le domaine des interactions nucléaires, et un effet relativement faible des traitements thermiques sur la conductivité thermique à température ambiante.

### **V-2.3 Caractérisation post irradiation des mélanges TiC-SiC**

Seules des irradiations aux ions Kr de 74 MeV ont été entreprises sur les mélanges TiC-SiC. La caractérisation structurale de l'échantillon TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> est présentée sur la Figure V- 26. Les observations combinées d'une lame mince par MEB et MET ont permis de différencier les grains de TiC de ceux de SiC. La zone la plus endommagée apparaît comme une couche plus « diffuse » où les joints de grains sont moins nets et donnent l'impression que les grains sont plus gros (Figure V- 26-a). Cette impression provient du fait que le SiC est amorphe dans la zone de dégât maximal et que seuls les grains de TiC, plus gros que ceux de SiC (voir chapitre III sur le frittage des échantillons TiC-SiC), sont mis en exergue.

Comme le montre la Figure V- 26-b, les dommages observés sont semblables à ceux des composés purs avec le SiC amorphe et les black dots dans le TiC. L'épaisseur de la couche est estimée à  $8,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , et l'épaisseur du domaine des interactions nucléaires à  $1,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Comme les valeurs par MET des épaisseurs des couches irradiées SiC, TiC et TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> sont en bon accord avec les autres mesures (MEB, MO) et le calcul SRIM, on considère que les épaisseurs totales des couches pour TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub> et TiC<sub>75%</sub>-SiC<sub>25%</sub> peuvent être estimées par MO, MEB et SRIM et sont respectivement de 7,8 et 7,9  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur du domaine des interactions nucléaires est estimée à 1,5  $\mu\text{m}$  pour ces deux matériaux. L'effet du recuit à 1000°C sur ces matériaux n'est pas présenté car chaque grain se comporte comme si la phase TiC ou SiC était seule.

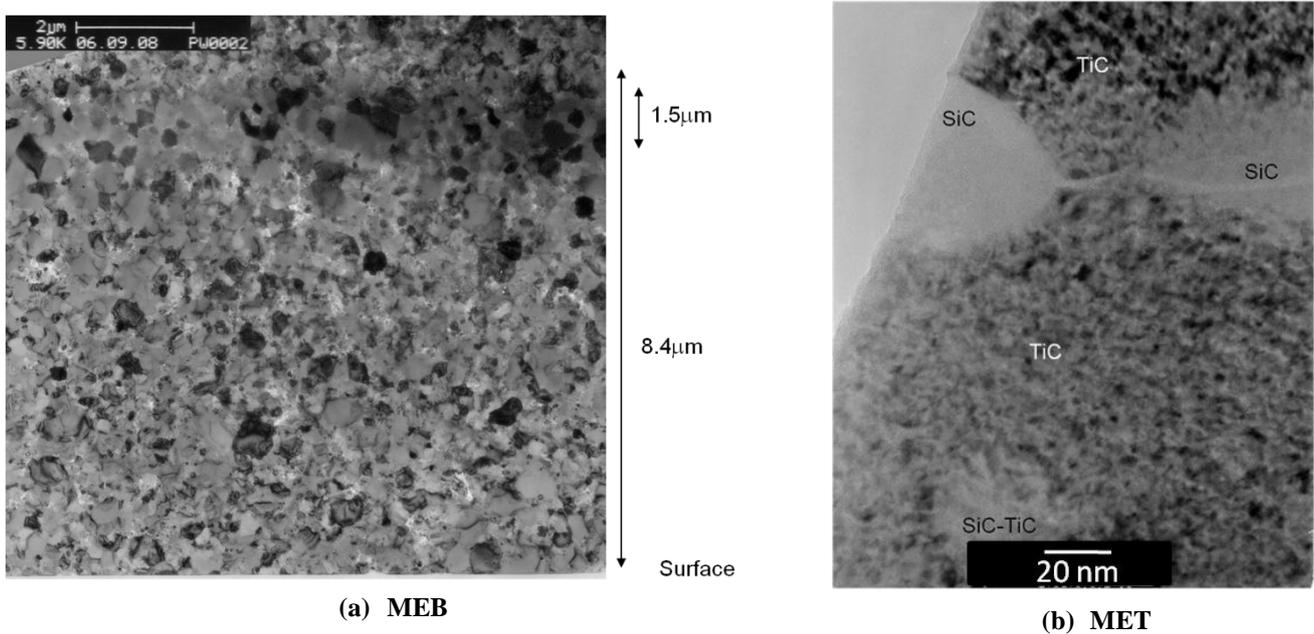


Figure V- 26 : Vue d'ensemble de la couche irradiée pour le TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>

### V-2.4 Conclusion

Du fait de son caractère particulier (liaisons covalentes très fortes, et sous stœchiométrie prononcée), le TiC est beaucoup moins endommagé que le SiC par une irradiation aux ions Kr 74 MeV sous une fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> à température ambiante. Alors que le SiC est complètement amorphe dans le domaine des collisions nucléaires, le TiC conserve une structure cristallisée, avec seulement quelques nano domaines désordonnés dans lesquels on peut observer des dislocations. Malgré des contrastes similaires à ceux observés dans la littérature (black dots) et qui sont associés à la présence de boucles de dislocations, nous ne pouvons apporter la preuve de l'existence de tels défauts. L'effet de la température sur le recuit des défauts est évident pour le SiC, puisque la recristallisation de la couche amorphe s'amorce dès 900°C. On peut donc s'attendre à une augmentation de la conductivité thermique après recuit. L'effet de la température est en revanche plus limité pour le TiC. Même s'il semble que la concentration de défauts soit moins importante après recuit, on peut s'attendre à une évolution plus limitée de la conductivité thermique après traitement thermique.

L'observation de l'ensemble des matériaux irradiés aux ions Kr de 74 MeV à la fluence  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>, indique une structure tri-couches du fait de l'irradiation : le domaine des interactions électroniques (où les matériaux semblent peu endommagés), le domaine des interactions nucléaires et la zone non irradiée, plus en profondeur. Dans le cas d'une irradiation aux ions Au de 4 MeV, et pour une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>, le TiC et le SiC présentent tous deux une structure bi-couches. Afin de mesurer la conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaires, qui est la zone la plus représentative d'une irradiation neutronique, une modélisation adaptée à la structure (nombre de couches) des échantillons irradiés a été utilisée.

## V-3 Mesure de la conductivité thermique en température des matériaux irradiés à température ambiante

La conductivité thermique des matériaux irradiés à température ambiante aux ions Kr de 74 MeV avec une fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> et aux ions Au de 4 MeV avec une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> a été mesurée en fonction de la température. La mesure s'appuie sur différents modèles thermiques pour représenter les échantillons irradiés (modèle bi-couches, modèle tri-couches). L'évolution de la conductivité thermique avec la température est reliée à la microstructure après irradiation, mais également à l'évolution de la microstructure après traitement thermique. Les conductivités thermiques du TiC, des mélanges TiC-SiC et du SiC sont comparées.

### V-3.1 Modélisation des matériaux irradiés pour la mesure de la conductivité thermique

Comme nous venons de le voir, les irradiations aux ions Kr et Au conduisent à différents types d'endommagement et différentes « structures des couches irradiées ». Les différents modèles pour représenter les matériaux irradiés sont présentés.

#### **V-3.1.1 Cas de l'irradiation aux ions Kr de 74 MeV**

Les observations structurales des échantillons nous poussent à utiliser un modèle tri-couches pour représenter les matériaux irradiés (Figure V- 27).

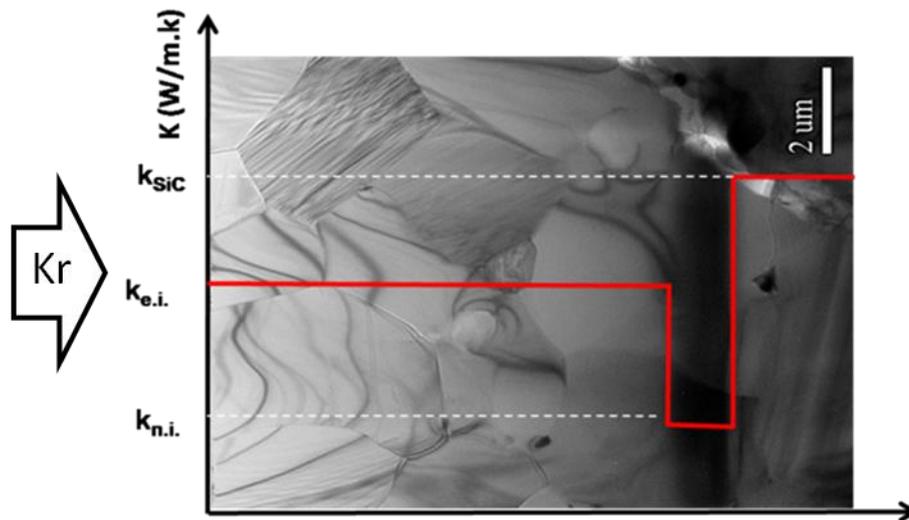


Figure V- 27 : Modélisation tri-couches de l'échantillon SiC (Kr-74 MeV –  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>)

$k_{e.i.}$  = Conductivité dans le domaine des interactions électroniques

$k_{n.i.}$  = Conductivité dans le domaine des interactions nucléaires

$k_{SiC}$  = Conductivité du SiC non irradié

L'utilisation d'une telle modélisation nécessite un certain nombre d'hypothèses :

- ✓ L'épaisseur de chaque couche est déterminée grâce aux observations MET, MEB, MO et les simulations SRIM
- ✓ La conductivité thermique est supposée constante dans chaque couche considérée

- ✓ Les résistances thermiques de contact entre les différentes couches sont considérées égales à zéro

Comme évoqué précédemment, la mesure de la conductivité thermique nécessite une bonne connaissance du substrat (masse volumique, chaleur spécifique et conductivité thermique) et de la couche irradiée (épaisseur des différents domaines, masse volumique et chaleur spécifique). Les propriétés thermiques du substrat ont été déterminées dans le chapitre III. En ce qui concerne la masse volumique, elle est supposée indépendante de la température et de l'irradiation. La chaleur spécifique, supposée indépendante de l'irradiation, est en revanche calculée sur la plage de températures qui nous intéresse. La valeur des épaisseurs des différents domaines d'interactions est reportée dans le Tableau V- 5.

	<b>Domaine des interactions électroniques (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Domaine des interactions nucléaires (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Epaisseur totale (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>TiC</b>	<b><math>5,9 \pm 0,2</math> (MET)</b>	<b><math>1,5 \pm 0,2</math> (MET)</b>	<b><math>7,4 \pm 0,2</math> (MET+MEB+MO)</b>
<b>TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub></b>	<b><math>6,3 \pm 0,2</math> (estimation)</b>	<b><math>1,5 \pm 0,2</math> (estimation)</b>	<b><math>7,8 \pm 0,2</math> (MEB+MO)</b>
<b>TiC<sub>75%</sub>-SiC<sub>25%</sub></b>	<b><math>6,4 \pm 0,2</math> (estimation)</b>	<b><math>1,5 \pm 0,2</math> (estimation)</b>	<b><math>7,9 \pm 0,2</math> (MEB+MO)</b>
<b>TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub></b>	<b><math>6,9 \pm 0,2</math> (MET)</b>	<b><math>1,5 \pm 0,2</math> (MET)</b>	<b><math>8,4 \pm 0,2</math> (MET+MEB+MO)</b>
<b>SiC-<math>\alpha</math></b>	<b><math>8,3 \pm 0,2</math> (MET)</b>	<b><math>1,2 \pm 0,2</math> (MET)</b>	<b><math>9,5 \pm 0,2</math> (MET+MEB+MO)</b>

Tableau V- 5: Epaisseur des différents domaines

### V-3.1.2 Cas de l'irradiation aux ions Au de 4 MeV

Dans le cas d'une irradiation avec des ions Au de 4 MeV, la couche irradiée semble homogène. Il convient donc d'utiliser un modèle bi-couches.

Tout comme pour le cas des irradiations aux ions Kr, un certain nombre d'hypothèses doivent être posées :

- ✓ L'épaisseur de chaque couche est déterminée grâce aux observations MET
- ✓ La conductivité thermique est supposée constante dans la couche considérée
- ✓ Il n'y a pas de résistance thermique de contact à l'interface irradié/non irradié
- ✓ La chaleur spécifique et la masse volumique du TiC et du SiC sont supposées indépendantes de l'irradiation

Seuls le TiC et le SiC ont été irradiés aux ions Au de 4 MeV et à la fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

### V-3.1.3 Conditions expérimentales

Pour tous les matériaux, les mesures sont réalisées en température (de l'ambiante à 1000°C selon les cas) sur une plage de fréquences de 800 Hz à 75 kHz fixée dans l'étude de sensibilité. Les mesures en température sont effectuées sous atmosphère inerte (Ar). Avant chaque mesure à la température T, un recuit de 20 minutes est réalisé à cette même température T pour stabiliser la microstructure avant la

mesure de conductivité thermique. Dans le cas des irradiations aux ions Kr, des mesures ont également été faites après recuit lors de la descente en température.

Le modèle 1D avec absorption surfacique est utilisé, et est détaillé en Annexe 4. La comparaison des valeurs théoriques avec les points expérimentaux pour le SiC et le TiC est reportées en Annexe 5. Conformément aux simulations réalisées dans l'étude de sensibilité (chapitre IV) l'évolution de la phase est différente dans le cas des échantillons irradiés aux ions Au et aux ions Kr. On rappelle que pour le tri-couches (Kr 74 MeV), la phase chute en dessous de  $-45^\circ$  vers 10-20 kHz selon les échantillons, avant de remonter à plus haute fréquence ; dans le cas de bi-couches (Au 4 MeV), la phase croît sur la gamme de fréquences balayée. Ces évolutions caractéristiques permettent d'identifier le type de structure, bi-couches ou tri-couches, produite par l'irradiation.

### **V-3.2 Evolution de la conductivité thermique en température du TiC du SiC et des mélanges TiC-SiC irradiés**

La conductivité thermique du domaine des interactions électroniques et du domaine des interactions nucléaires est déterminée simultanément grâce au modèle tri-couches. On s'intéresse plus particulièrement à la conductivité dans le domaine des interactions nucléaires, car l'endommagement balistique qui y prédomine peut être considéré comme représentatif de l'endommagement causé par des neutrons. La conductivité thermique ainsi déterminée est comparée à la conductivité thermique de la couche irradiée aux ions Au de 4 MeV, où l'endommagement est également balistique. Comme nous l'avons vu précédemment, la microstructure comparable de ces deux couches devrait conduire à une conductivité thermique similaire. Enfin, les conductivités thermiques du TiC, des mélanges TiC-SiC et du SiC dans le domaine des interactions nucléaires (Kr et Au) seront comparées afin de déterminer quelle composition présente la meilleure conductivité thermique sous irradiation.

#### **V-3.2.1 Conductivité thermique du carbure de silicium irradié**

##### ***V-3.2.1.1 SiC irradié aux ions Kr de 74 MeV ( $5 \times 10^{14}$ ions.cm<sup>-2</sup>)***

La Figure V- 28 reporte l'évolution de la conductivité thermique des domaines des interactions nucléaires et électroniques en fonction de la température pour différentes températures de recuit. La conductivité thermique après recuit à 600°C et 1000°C a également été mesurée lors de la phase de refroidissement.

La conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaires est très inférieure à celle du domaine des interactions électroniques. Ceci est en accord avec l'étude de la microstructure du SiC irradié avec des ions Kr de 74 MeV à  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> qui indiquait un endommagement maximal dans le domaine des interactions nucléaires, ce qui conduit naturellement à une couche plus résistive.

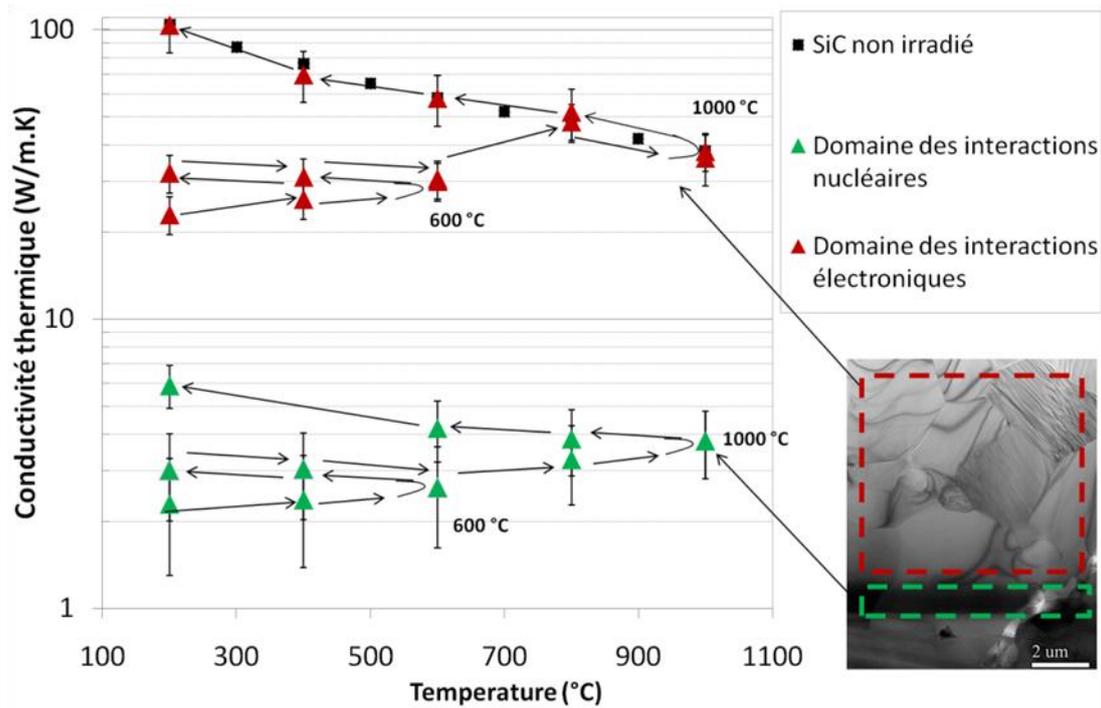


Figure V- 28 : Evolution de la conductivité thermique avec la température dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires pour le SiC.

(i) *Domaine des interactions électroniques*

Dans le domaine des interactions électroniques, la conductivité thermique à 200°C est de 22  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . La microstructure faiblement endommagée du SiC (distorsion des liaisons Si-C + défauts ponctuels) conduit donc malgré tout à une chute relativement importante de la conductivité thermique (chute de  $\approx 80\%$  à 200°C). Ces valeurs sont supérieures à celles rencontrées dans la littérature [David, 2006] (Tableau V- 6). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces différences. Tout d'abord, les fluences utilisées dans l'étude de David sont très supérieures à celles utilisées dans ce travail, et malgré une énergie de l'ion implanté plus faible, le nombre de dpa dans le domaine des interactions électroniques est plus important (autour de 10 dpa en moyenne pour une irradiation à  $6 \times 10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ ). Il est donc possible que le matériau soit beaucoup plus endommagé que dans notre cas. Ensuite, la détermination des différents domaines d'interactions n'a pas été faite de manière précise, mais de façon arbitraire en se basant sur les profils d'endommagement calculés avec l'aide de SRIM. Si l'épaisseur de la couche des interactions électroniques est majorée, la valeur de conductivité thermique est diminuée du fait de la prise en compte d'une partie du domaine des interactions nucléaires, dans lequel la conductivité est bien plus faible. Enfin, nous avons mesuré la conductivité thermique à 200°C et non à l'ambiante. On ne peut pas exclure qu'une partie des défauts aient été recuits. C'est d'ailleurs ce qu'il se passe lorsque l'on augmente la température : la conductivité thermique augmente indiquant un recuit des défauts d'irradiation. Après traitement à 600°C, la conductivité thermique est indépendante de la température de 200°C à 600°C.

Irradiation	Fluence (ions.cm <sup>-2</sup> )	dpa max dans le domaine des interactions électroniques	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) Domaine des interactions électroniques
Kr 25,8 MeV [David, 2006]	10 <sup>16</sup>	≈1 (amorphisation possible)	10* ± 5
	6 x 10 <sup>16</sup>	≈10 (amorphisation possible)	10* ± 5
I 250 MeV [David, 2006]	10 <sup>15</sup>	négligeable	10* ± 5
Kr 74 MeV (ce travail)	5 x 10 <sup>14</sup>	négligeable	22** ± 4

Tableau V- 6 : Conductivité thermique du SiC après irradiation aux ions lourds à température ambiante.  
(\* conductivité thermique à l'ambiante, \*\* conductivité thermique à 200°C)

De 600°C à 800°C, l'augmentation semble plus marquée (de 30 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 48 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ce qui peut laisser supposer un recuit plus important des défauts pour des températures supérieures à 600°C.

A 800°C et 1000°C la conductivité thermique est très proche de la conductivité thermique du SiC non irradié (respectivement de 48 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 36 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Après traitement à 1000°C, la conductivité thermique chute avec la température et suit la loi suivante :

$$k = \frac{1}{A+B.T} \quad \text{Equation IV- 3}$$

Avec A = 5,25 x 10<sup>-3</sup>, B = 2,06 x 10<sup>-5</sup> et R<sup>2</sup> = 0,94

Ceci implique que la chute de conductivité thermique du SiC de 200°C à 1000°C est due d'une part à la concentration de défauts résiduels après le recuit à 1000°C (mise en évidence par l'analyse Raman), mais également aux processus de diffusion des phonons dépendant de la température. On constate également que la conductivité thermique après traitement à 1000°C est très proche de la conductivité thermique du SiC non irradié et chute avec la température, ce qui semble indiquer un recuit total des défauts liés à l'irradiation. Cette observation est en contradiction avec l'évolution des spectres Raman qui n'indiquent qu'un recuit partiel des défauts. Il est possible que la très faible quantité de défauts présents dans le matériau après traitement thermique ne contribue pas à une baisse significative de la conductivité thermique. En revanche, il est peu probable que celle-ci soit égale à celle du matériau vierge. La radiométrie photothermique infrarouge ne semble donc pas suffisamment sensible pour permettre la mesure de la conductivité thermique pour une couche très conductrice pour laquelle le contraste couche irradiée/substrat est faible. Cette dernière hypothèse a été vérifiée par l'analyse de la sensibilité pour une telle configuration : à 200°C, pour k<sub>substrat</sub> = 100 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, la chute de conductivité thermique de la couche supérieure du tri-couches doit être de l'ordre de 20% pour pouvoir être observée. La conductivité thermique de la couche des interactions électroniques est probablement comprise entre 80 et 100 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 200°C après recuit à 1000°C.

(ii) *Domaine des interactions nucléaires*

A 200°C, la conductivité thermique du SiC dans le domaine des interactions nucléaires est de 2,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ± 1. Cette valeur de conductivité thermique est légèrement inférieure aux valeurs de

conductivité thermique expérimentales et calculées du SiC amorphe qui se situent entre 3 et 5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Même si l'amorphisation du SiC est relativement bien connue, il existe peu de valeurs expérimentales de la conductivité thermique du SiC amorphe. Snead rapporte des valeurs de 3,6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et 4 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> respectivement à l'ambiante et à 200°C pour du SiC amorphisé à température ambiante avec des neutrons [Snead et coll., 2002]. Par simulation (dynamique moléculaire), Crocombette trouve une valeur de 5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [Crocombette et coll., 2008]. Il est également possible d'estimer la conductivité thermique minimale du SiC en utilisant l'équation proposée par Clarke [Clarke, 2003] :

$$k_{min} = A \cdot k_B \cdot N_A^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{M_{Si} + M_C}{2}\right)^{-2/3} \rho^{1/6} \cdot E^{1/2} \quad \text{Equation IV- 4}$$

Avec  $A = 0,87 \pm 20\%$ ,  $M$  est la masse atomique des différents atomes,  $k_B$ ,  $N_A$ ,  $\rho$  et  $E$  sont respectivement, la constante de Boltzmann, la constante d'Avogadro, la masse volumique et le module de Young du matériau. Cette démarche se base sur l'approximation du libre parcours moyen, égal à la racine cubique du volume de la maille, et de la vitesse moyenne des phonons, exprimée en fonction du module de Young et de la densité du matériau. En considérant que le libre parcours moyen des phonons est limité par la distance interatomique Si-C dans le SiC amorphe, on trouve une valeur de  $3 \pm 0,6$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ce qui est en accord avec nos résultats et ceux de Snead [Clarke, 2003] [David et coll., 2008].

Enfin, pour des irradiations réalisées dans des conditions similaires avec des ions Kr, les valeurs trouvées pour du SiC irradié semblent être en bon accord avec nos résultats [David, 2006] (Tableau V-7).

Irradiation	Fluence (ions.cm <sup>-2</sup> )	dpa max dans le domaine des interactions nucléaires	Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) Domaine des interactions nucléaires
Kr 25,8 MeV [David, 2006]	10 <sup>16</sup>	10	2* ± 1
	6x10 <sup>16</sup>	60	2* ± 0,5
I 250 MeV [David, 2006]	10 <sup>15</sup>	≈ 4	-
Kr 74 MeV (ce travail)	5x10 <sup>14</sup>	1	2,3** ± 1

Tableau V- 7 : Conductivité thermique du SiC après irradiation aux ions lourds à température ambiante. (\* conductivité thermique à l'ambiante, \*\* conductivité thermique à 200°C)

Aucune étude de microstructure n'est présentée sur les échantillons irradiés par L. David pour confirmer l'amorphisation du SiC dans le domaine des interactions nucléaires. Cependant, au vu des valeurs de conductivité thermique mesurées et des doses utilisées, il ne fait aucun doute que ces matériaux sont amorphes. Ainsi quelles que soient les conditions d'irradiation, l'amorphisation du SiC conduit à la même valeur de conductivité thermique.

Comme le montre la Figure V- 28, la conductivité augmente avec la température de mesure ce qui indique un recuit progressif des défauts. A 1000°C, alors que le SiC n'est plus amorphe, elle est de  $3,8 \pm 1$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (augmentation de 65% entre 200°C et 1000°C). A 800°C, Snead trouve une conductivité thermique du SiC précédemment amorphisé de 5,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [Snead et coll., 2002] contre  $3,6 \pm 1$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> dans notre étude. Même si la conductivité thermique du SiC amorphisé aux

ions Kr est inférieure à celle rapportée par Snead, on peut constater que ces deux valeurs sont relativement proches.

Après recuit à 600°C et 1000°C, l'évolution de la conductivité thermique est caractéristique du SiC, et décroît avec la température. Après traitement à 1000°C, les valeurs expérimentales de la résistance thermique,  $1/k_{exp}$ , présentent une relation linéaire avec la température. Comme dans le cas des interactions électroniques, la conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaires suit la loi «  $k = \frac{1}{A+B.T}$  » avec  $A = 0,153$ ,  $B = 1,22 \times 10^{-4}$  et  $R^2 = 0,93$ . Malgré une structure très fautée, la conductivité thermique est toujours dépendante de la température.

La conductivité thermique à 200°C passe de 2,3 à  $6 \pm 1$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> après traitement à 1000°C. Cette augmentation de 160 % est en accord avec les observations microstructurales qui indiquent la recristallisation du SiC après recuit à 1000°C, mais également avec la littérature : Snead a mesuré une conductivité thermique de 8,4 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 200°C après recuit à 873 °C [Snead et coll., 2002].

Il est intéressant de noter que l'ensemble des valeurs trouvées suites à des irradiations aux ions Kr sont inférieures aux valeurs de conductivité du SiC amorphe rencontrées dans la littérature. En effet, dans le cas d'irradiations aux ions lourds de haute énergie, on suppose qu'il n'y a pas de résistance thermique aux interfaces interactions électroniques/interactions nucléaires et interaction nucléaire/matériau non irradié. Il existe pourtant des interfaces, plus ou moins marquées, qui sont des barrières à la diffusion des phonons et qui peuvent réduire la conductivité globale de la couche irradiée. La non prise en compte de ces résistances thermiques de contact dans la modélisation entraîne une sous estimation de la conductivité thermique réelle des couches des interactions nucléaires et des interactions électroniques.

Il est également nécessaire de souligner l'importance d'une bonne détermination des épaisseurs de chaque domaine car la sous estimation de l'épaisseur du domaine des interactions nucléaires induit une sous estimation de sa conductivité thermique.

Malgré ces sources d'erreurs potentielles, l'évolution de la conductivité thermique est conforme à l'évolution de la microstructure et l'utilisation du modèle tri-couches semble donner une bonne estimation de l'évolution de la conductivité thermique du SiC en température.

#### V-3.2.1.2 SiC irradié aux ions Au de 4 MeV ( $10^{15}$ ions.cm<sup>-2</sup>)

La conductivité thermique du SiC irradié à l'Au avec une énergie de 4 MeV et une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> est reportée sur la Figure V- 29.

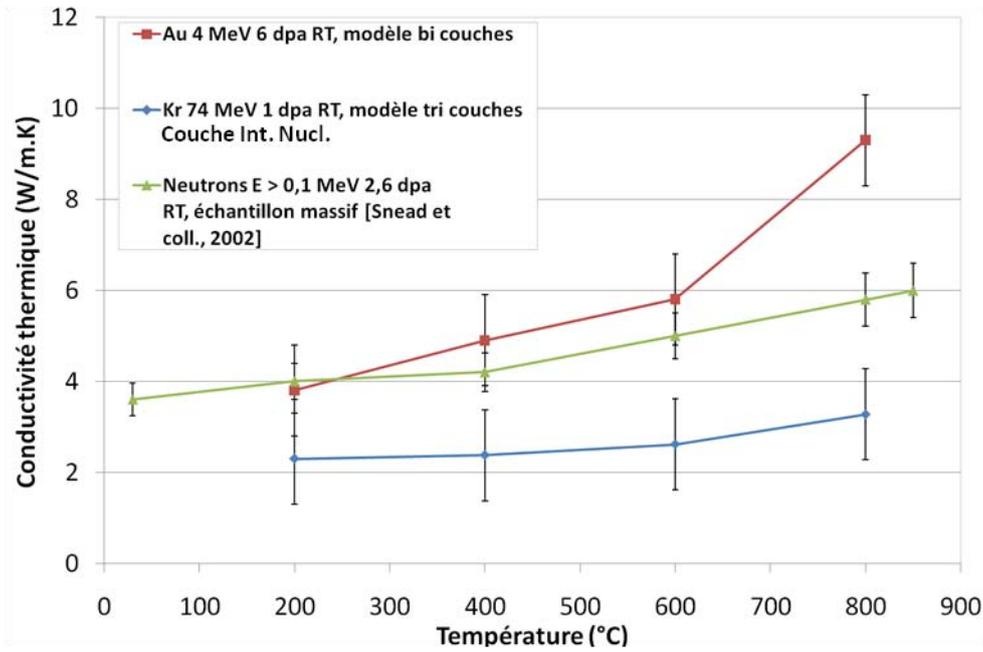


Figure V- 29 : Evolution de la conductivité thermique avec la température du SiC irradié aux ions Au de 4 MeV

A 200°C, la conductivité thermique est de  $3,8 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ce qui est en très bon accord avec les valeurs de conductivité thermique du SiC amorphe rapportées dans la littérature ( $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [Snead et coll., 2002].

En accord avec les observations microstructurales, la conductivité thermique du SiC augmente du fait de la recristallisation progressive de la couche amorphe avec la température. Les résultats restent en bon accord jusqu'à 600°C, aux incertitudes de mesures près. A 800°C, bien que la couche ne soit que partiellement recristallisée, la valeur de conductivité thermique, de l'ordre de  $9 \pm 1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est supérieure à la conductivité thermique du SiC amorphe à 800°C, évaluée à  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  par Snead [Snead et coll., 2002]. La conductivité mesurée est plutôt représentative d'un SiC à la microstructure saturée en défauts, mais non amorphe : la conductivité thermique du SiC irradié à forte dose mais à faible température est de l'ordre de  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et dépend peu de la température [Akiyoshi et coll., 2006] [Maruyama et coll., 2004] [Pierce et coll., 1973]. Il est donc possible que la conductivité soit légèrement surestimée.

### V-3.2.1.3 Discussion

Les conductivités thermiques des couches de SiC amorphe dans le cas d'une irradiation aux ions Kr et dans le cas d'une irradiation aux ions Au sont reportées sur la Figure V- 29. Ces valeurs sont comparées à la conductivité thermique du SiC amorphe déterminée par Snead.

#### (i) Comparaison des résultats obtenus avec le modèle tri-couches et le modèle bi-couches

Malgré une microstructure identique, caractéristique d'un état amorphe, on peut constater un écart significatif de conductivité thermique à 800°C de la couche de SiC amorphe selon que le SiC est irradié aux ions Au ou Kr.

Dans le cas des irradiations aux ions Kr, il semble que la conductivité thermique soit sous estimée. Ceci peut être expliqué par la présence de résistances thermiques de contact aux différentes interfaces du tri-couches qui tendent donc à réduire la conductivité globale de la couche. De plus l'épaisseur du domaine des interactions nucléaires peut être erronée car pour le SiC comme pour le TiC, l'endommagement est progressif. On rappelle que la sous estimation de l'épaisseur de cette couche entraîne une sous estimation de la conductivité.

Dans le cas des irradiations aux ions Au, le modèle bi-couches peut paraître plus précis car plus simple et l'épaisseur d'une seule couche irradiée est plus facile à déterminer. Les mesures semblent donc plus précises à basse température. En revanche, la sensibilité de la technique devient moindre avec l'augmentation de la température du fait de la baisse de contraste entre les conductivités thermiques de la couche et du substrat et ceci est d'autant plus marqué que l'épaisseur de la couche irradiée est faible. Au-delà de 800°C, le contraste entre les couches devient trop faible pour permettre une mesure précise. De plus, la couche de platine ne conserve pas sa structure (évaporation et diffusion dans le SiC) et ne permet plus d'être dans des conditions d'absorption surfacique (ceci est d'autant plus préjudiciable que la couche est mince). Il semble donc que la conductivité thermique soit légèrement surestimée, notamment au-delà de 600°C.

(ii) Comparaison avec la littérature

Comme le montre la Figure V- 29, c'est l'irradiation aux ions Au de 4 MeV qui permet pour des températures inférieures à 600°C d'obtenir les valeurs les plus proches de celles rencontrées dans la littérature. A 800°C, il semble que la conductivité de la couche irradiée aux ions Au soit surestimée, alors que celle irradiée aux ions Kr est sous estimée. La prise en compte des deux irradiations permet cependant d'avoir une bonne estimation de la conductivité thermique de la couche de SiC dans laquelle se produisent les dommages balistiques.

Il est également nécessaire de tenir compte des différences de nature des matériaux utilisés et des conditions d'irradiation (voir Tableau V- 8). Le SiC étudié par Snead est un échantillon massif mono cristallin de SiC-6H irradié dans tout son volume. Le processus de recristallisation peut donc différer puisque dans notre cas, on étudie des matériaux frittés irradiés uniquement en surface.

	SiC- $\alpha$ fritté	SiC- $\alpha$ fritté	SiC- $\alpha$ Mono cristal
<b>Irradiation</b>	Kr 74 MeV $5 \times 10^{14}$ ions.cm <sup>-2</sup>	Au 4 MeV $10^{15}$ ions.cm <sup>-2</sup>	Neutrons E > 0,1 MeV $2,6 \times 10^{25}$ n.m <sup>-2</sup>
<b>Dommage</b>	1 dpa dans le domaine des interactions nucléaires	6 dpa	2,6 dpa
<b>Matériau après irradiation</b>	Couche de 9,5 $\mu$ m dont 8,4 $\mu$ m peu endommagée et 1,2 $\mu$ m amorphe	Couche amorphe de 1,2 $\mu$ m	Matériau massif amorphe
<b>Technique de caractérisation</b>	Radiométrie IR Modèle tri-couches	Radiométrie IR Modèle bi-couches	Méthode Flash

Tableau V- 8: Comparaison des matériaux et des conditions d'irradiations

On peut conclure que la mesure de conductivité thermique en température par radiométrie IR photothermique de couches de SiC irradiées avec des ions permet d'obtenir de bonnes estimations de

la conductivité thermique du SiC irradié. Il apparaît donc que la démarche choisie dans le cadre de cette étude est utilisable pour la caractérisation de la conductivité thermique des céramiques irradiées et plus précisément pour la comparaison du comportement thermique du TiC et du SiC après irradiation.

### V-3.2.2 Conductivité thermique du carbure de titane irradié

La conductivité thermique du TiC irradié aux ions Au et Kr a été mesurée en utilisant les modèles bi-couches ou tri-couches selon le type d'irradiation.

#### V-3.2.2.1 TiC irradié aux ions Kr de 74 MeV ( $5 \times 10^{14}$ ions.cm<sup>-2</sup>)

Les évolutions des conductivités thermiques dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires sont reportées sur la Figure V- 30. Ces mesures ont été faites de la température ambiante<sup>3</sup> jusqu'à 800°C<sup>4</sup>. Des mesures de conductivité thermique en phases de refroidissement ont été réalisées après recuit à 400°C, 600°C et 800°C.

La conductivité thermique évolue différemment dans les deux domaines d'interactions. Elle est plus élevée dans le domaine des interactions électroniques que dans le domaine des interactions nucléaires, en accord avec l'étude de la microstructure du TiC qui révèle un endommagement plus important dans le domaine des interactions nucléaires. Dans le domaine des interactions électroniques, on constate également une évolution plus franche en température et après traitement à 800°C. Ceci signifie que du fait de la nature différente des défauts dans les deux domaines, ces derniers sont plus facilement recuits dans le domaine des interactions électroniques que dans le domaine des interactions nucléaires.

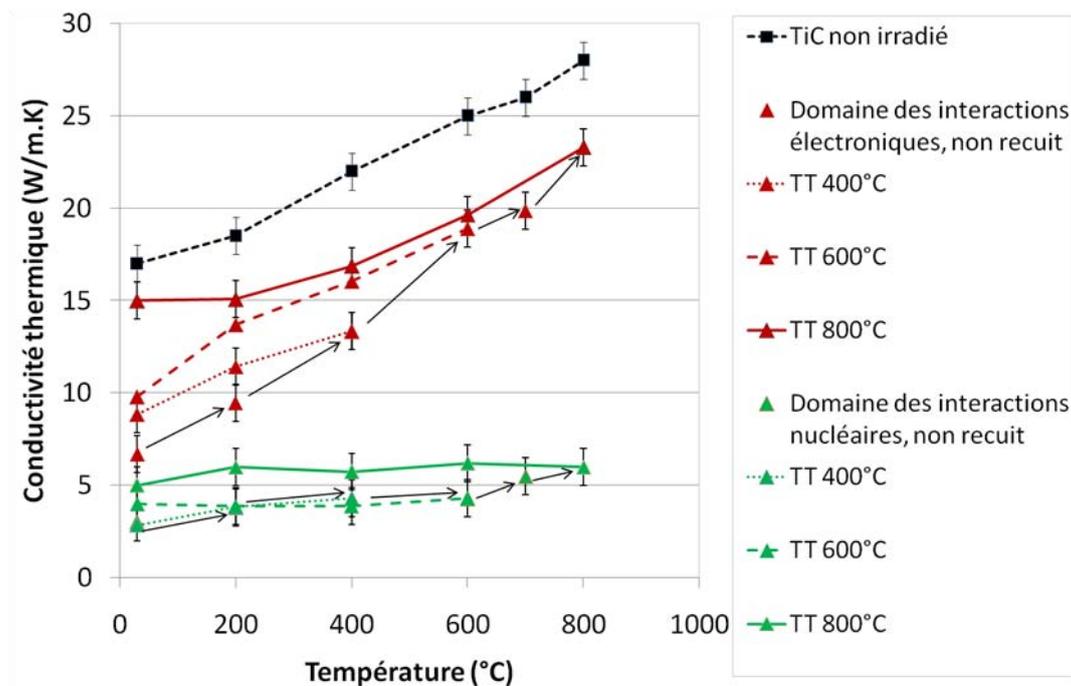


Figure V- 30 : Evolution de la conductivité thermique avec la température dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires pour le TiC.

<sup>3</sup> Le signal est plus important lors des mesures sur TiC car il y a moins de réflexions, ce qui permet des mesures à plus basses températures.

<sup>4</sup> Au-delà de 800°C, les échantillons de TiC ont tendance à s'oxyder, faussant la mesure des propriétés thermiques.

(i) *Domaine des interactions électroniques*

Même si le MET ne permet pas d'observer des défauts liés à l'irradiation, il est clair que l'irradiation crée des dommages et induit une chute de conductivité thermique dans le domaine des interactions électroniques, avec une valeur de  $7 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à l'ambiante contre  $16,5 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le matériau vierge. Cette évolution confirme donc la formation de défauts ponctuels liés à l'irradiation dans le TiC.

La conductivité thermique augmente avec la température de mesure, ce qui peut être expliqué par le recuit progressif des défauts au cours de la montée en température, mais également par la hausse de la conductivité thermique  $k_e$  avec la température. Il est possible de dissocier ces deux phénomènes en étudiant l'évolution de la conductivité en température après traitement thermique. La conductivité à température ambiante augmente de  $7 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $10 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  après traitement à  $600^\circ\text{C}$ . Cette hausse de conductivité thermique est exclusivement due au recuit des défauts. La conductivité reste inférieure à la conductivité du matériau vierge ce qui est caractéristique d'un recuit partiel des défauts. Malgré la persistance de quelques défauts, la conductivité thermique augmente de l'ambiante à  $600^\circ\text{C}$ , alors que la structure est stabilisée et n'évolue pas sur cette plage de températures. Ceci montre que malgré une concentration de défauts supérieure à celle initialement présente dans le matériau, le TiC conserve sa particularité, à savoir une conductivité thermique croissante avec la température. Cette tendance est également observée après traitement à  $400^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ , par opposition au comportement du SiC, pour lequel la conductivité thermique diminue avec la température lorsque sa microstructure est stabilisée.

(ii) *Domaine des interactions nucléaires*

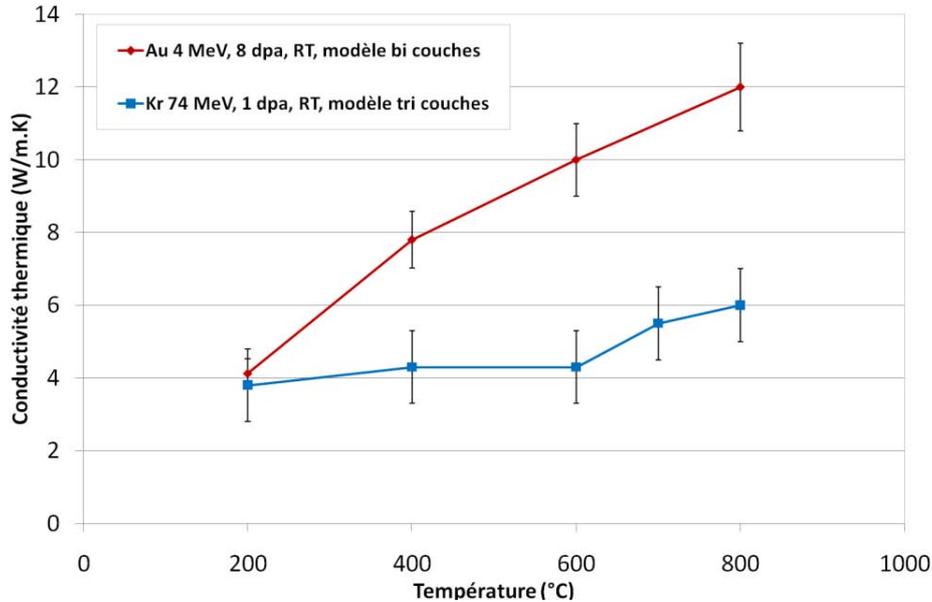
A température ambiante, on mesure une conductivité thermique de  $3 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Elle est de  $3,5 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $200^\circ\text{C}$  contre seulement  $2,3 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le SiC amorphe, en accord avec la différence d'endommagement observée entre TiC et SiC.

La conductivité thermique augmente avec la température de mesure, notamment après  $600^\circ\text{C}$ . Il semble donc que les défauts soient recuits à partir de  $600^\circ\text{C}$ . Ceci est confirmé par l'évolution de la conductivité thermique à l'ambiante après recuit : celle-ci n'augmente pas significativement après des recuits à  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ , et augmente de 3 à  $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  après recuit à  $800^\circ\text{C}$ . Comme évoqué plus haut, la hausse de conductivité à température ambiante est bien moins importante que dans le domaine des interactions électroniques ( $+ 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  contre  $+ 8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Ceci indique une plus grande stabilité des défauts dans le domaine des interactions nucléaires : les défauts ponctuels sont recuits plus facilement que les clusters de défauts plus stables en température. On peut aussi penser que la nature différente des défauts résiduels dans le domaine des interactions nucléaires induise un comportement différent de celui observé dans le domaine des interactions électroniques (défauts ponctuels).

Contrairement au domaine des interactions électroniques, la conductivité thermique augmente très légèrement avec la température dans le domaine des interactions nucléaires après recuit à  $800^\circ\text{C}$ , ( $k$  augmente de  $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à l'ambiante à  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ ). On rappelle que dans le TiC, la hausse de conductivité thermique avec la température généralement observée est expliquée par l'augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conduction susceptibles de participer au transport de la chaleur. Ainsi, malgré la hausse de température, et donc du nombre d'électrons participant au transfert thermique, la faible augmentation de la conductivité thermique avec la température semble indiquer une concentration élevée en défauts qui commence à saturer la conductivité.

### V-3.2.2.2 TiC irradié aux ions Au de 4 MeV ( $10^{15}$ ions.cm<sup>-2</sup>)

L'évolution en température de la conductivité thermique du TiC irradié est présentée sur la Figure V-31. Elle est comparée à la conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaires après irradiation avec des ions Kr.



**Figure V- 31 : Conductivité thermique en température du TiC dans le domaine des dommages balistiques sous différentes conditions d'irradiation.**

Malgré un nombre de dpa supérieur (8 dpa contre 1 dpa pour les ions Kr) la valeur de conductivité thermique du TiC irradié aux ions Au de 4 MeV à 200°C est comparable à celle du TiC irradié aux ions Kr de 74 MeV dans le domaine des interactions nucléaires. Ceci est en accord avec l'étude de la microstructure qui n'identifiait pas de différences importantes entre les deux irradiations dans les domaines où l'endommagement est comparable, et confirme donc que la structure et la conductivité thermique du matériau évoluent peu au-delà de 1 dpa. On constate cependant qu'à plus haute température, les valeurs divergent : la conductivité du TiC irradié avec des ions Au augmente de manière plus importante avec la température de mesure. Pour les mêmes raisons que le SiC, il est possible que la conductivité thermique soit surestimée dans la configuration bi-couches.

### V-3.2.3 Conductivité thermique des mélanges TiC-SiC

Les évolutions de la conductivité thermique des différentes couches dans TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub>, TiC<sub>75%</sub>-SiC<sub>25%</sub> et TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> sont reportées respectivement sur les Figure V- 32, Figure V- 33, et Figure V- 34. Alors que la conductivité thermique du TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub> a été mesurée de 200°C à 800°C, elle a été évaluée de 200°C à 1000°C pour les autres compositions.

Pour l'ensemble de ces matériaux, la conductivité thermique dans le domaine des interactions électroniques est supérieure à celle observée dans le domaine des interactions nucléaires.

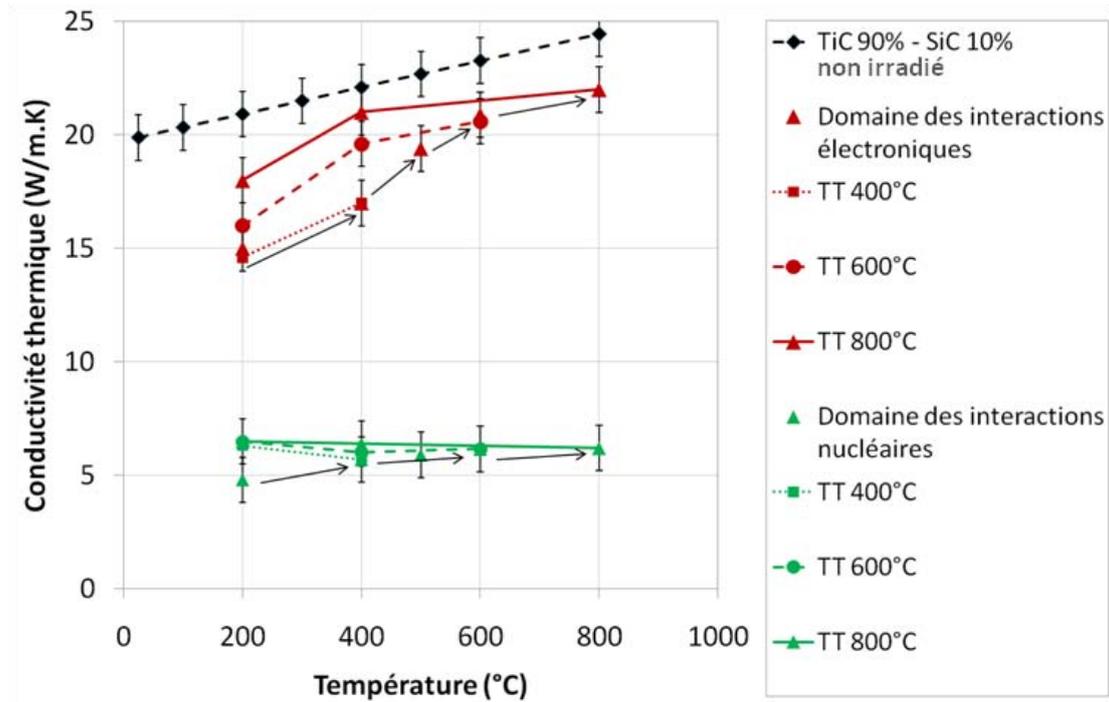


Figure V- 32 : Evolution de la conductivité thermique avec la température dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires pour le  $\text{TiC}_{90\%}\text{-SiC}_{10\%}$

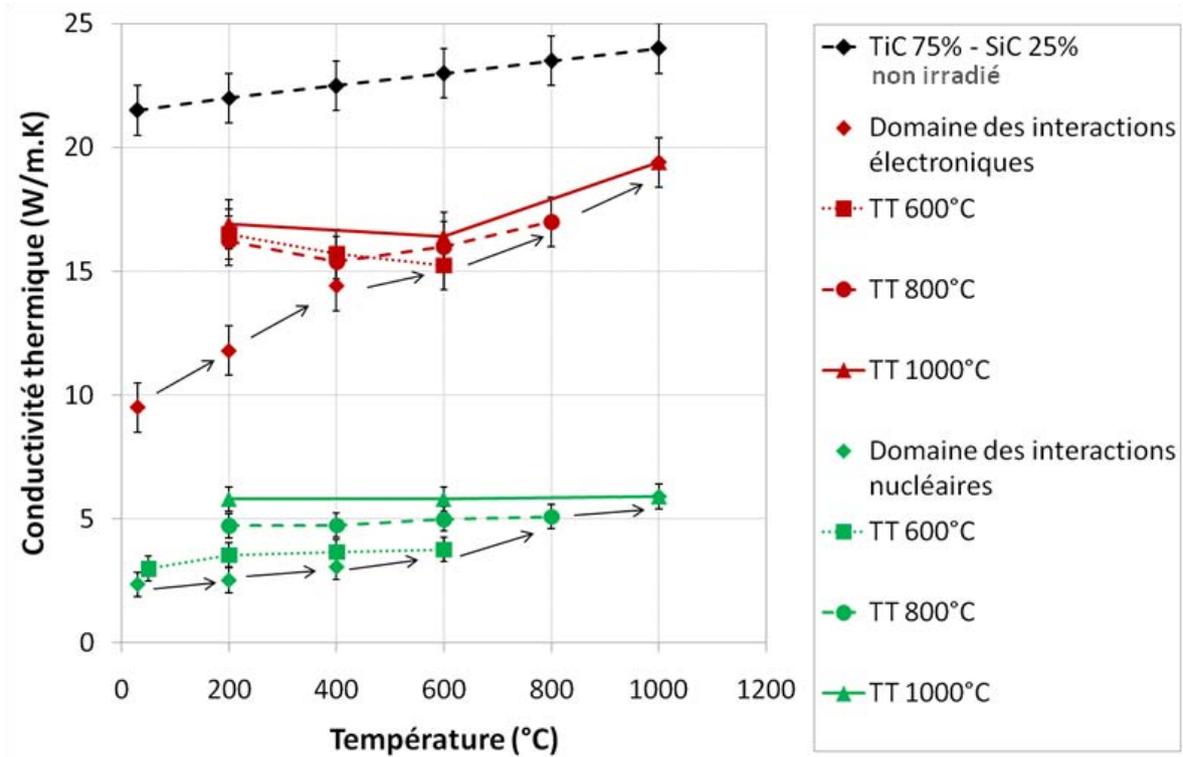


Figure V- 33 : Evolution de la conductivité thermique avec la température dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires pour le  $\text{TiC}_{75\%}\text{-SiC}_{25\%}$

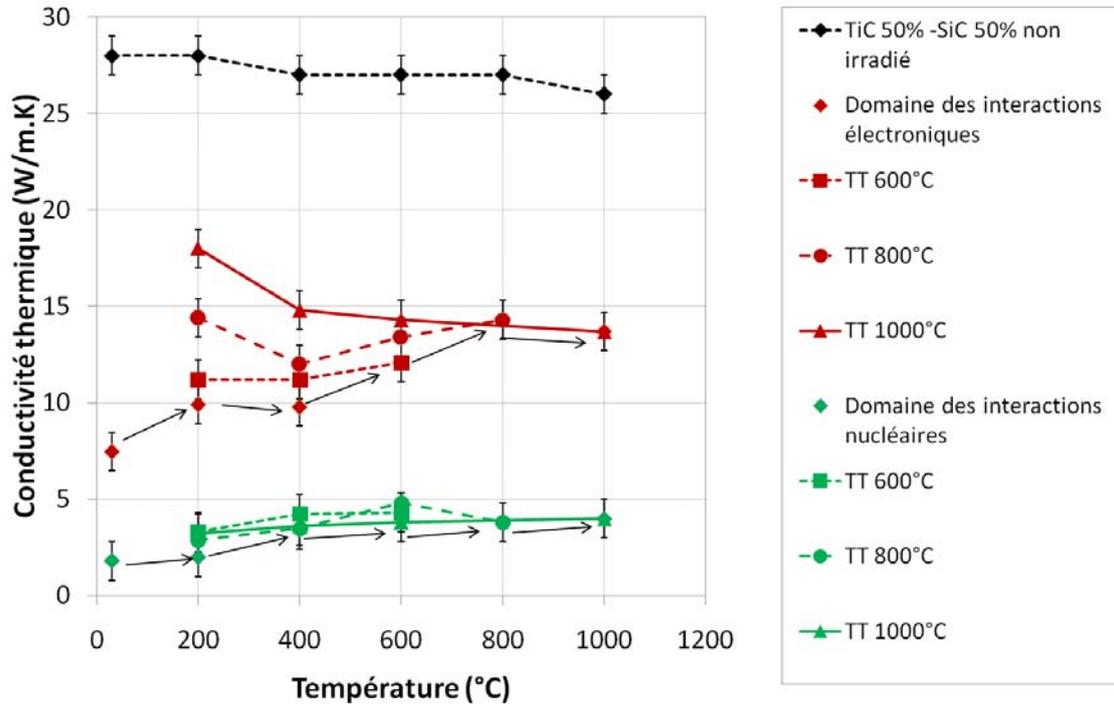


Figure V- 34 : Evolution de la conductivité thermique avec la température dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires pour le  $\text{TiC}_{50\%}\text{-SiC}_{50\%}$ .

Les différences majeures sont observées dans le domaine des interactions électroniques. A 800°C le  $\text{TiC}_{90\%}\text{-SiC}_{10\%}$  présente la conductivité thermique la plus élevée et on observe une diminution de la conductivité thermique avec l'ajout de SiC (Tableau V- 9).

Après recuit à 800°C, la conductivité thermique du  $\text{TiC}_{50\%}\text{-SiC}_{50\%}$  et du  $\text{TiC}_{75\%}\text{-SiC}_{25\%}$  évolue peu avec la température alors qu'elle augmente légèrement pour le  $\text{TiC}_{90\%}\text{-SiC}_{10\%}$ . Après recuit à 1000°C le  $\text{TiC}_{75\%}\text{-SiC}_{25\%}$  montre un comportement proche de celui du TiC avec une conductivité croissante avec la température. A contrario, la conductivité thermique du  $\text{TiC}_{50\%}\text{-SiC}_{50\%}$  diminue avec la température, ce qui est caractéristique du comportement du SiC.

On retrouve après irradiation un effet du taux de SiC similaire à celui observé précédemment sur les matériaux vierges : les échantillons contenant moins de 50% de SiC ont un comportement après irradiation qui se rapproche de celui de TiC, alors que l'échantillon contenant 50% a un comportement plus proche de celui de SiC. Bien que ces évolutions soient moins marquées dans le domaine des interactions nucléaires, on constate globalement que la conductivité thermique diminue avec l'ajout de SiC aussi bien à l'ambiante qu'à 800°C (Tableau V- 9).

	$\text{TiC}_{90\%} - \text{SiC}_{10\%}$	$\text{TiC}_{75\%} - \text{SiC}_{25\%}$	$\text{TiC}_{50\%} - \text{SiC}_{50\%}$
Conductivité thermique à 800°C dans le domaine des interactions électroniques ( $\text{W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$22 \pm 1$	$19 \pm 1$	$14 \pm 1$
Conductivité thermique à 800°C dans le domaine des interactions nucléaires ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$6,2 \pm 1$	$5,5 \pm 1$	$3,8 \pm 1$

Tableau V- 9 : Conductivité thermique à 800°C dans les différents domaines d'interactions

### V-3.2.4 Discussion

La conductivité thermique à 800°C dans le domaine des interactions nucléaires de l'ensemble des matériaux étudiés est représentée sur la Figure V- 35. A 800°C, le matériau qui présente la conductivité thermique la plus élevée est le TiC et l'ajout de SiC contribue à la diminution de la conductivité. Ces résultats sont en accord avec l'étude de la microstructure qui indique une meilleure tenue sous irradiation du TiC que du SiC dans ces conditions particulières d'irradiation.

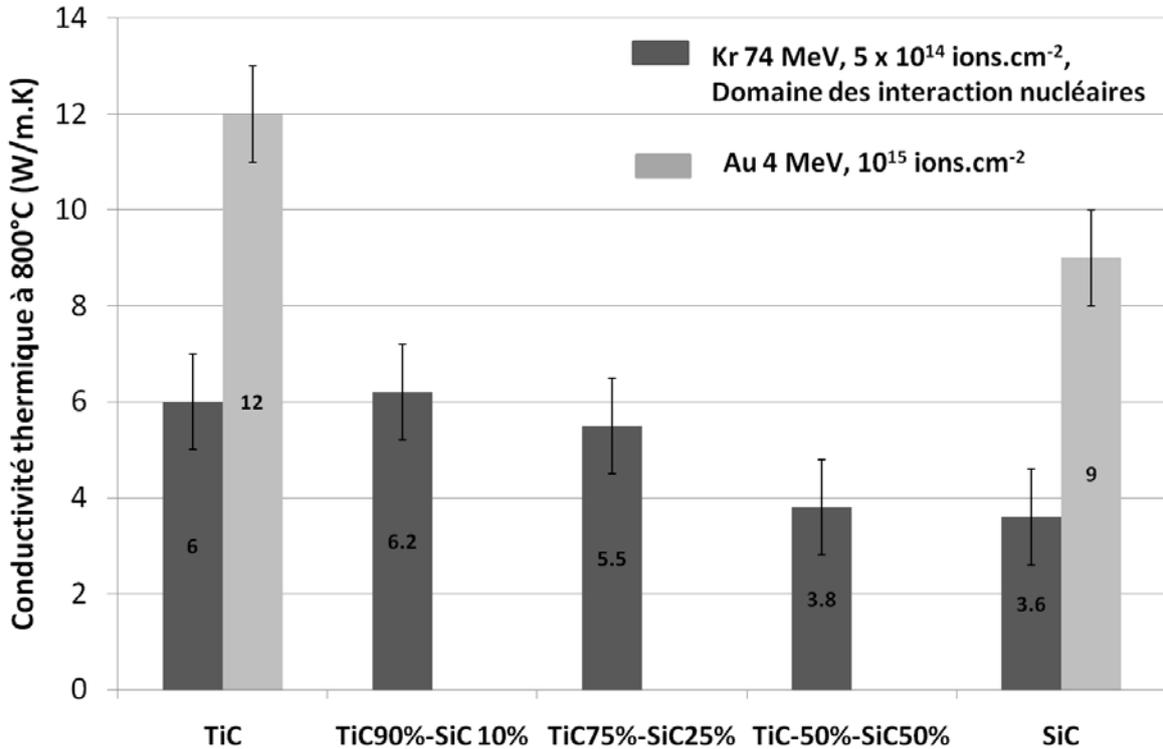


Figure V- 35 : Evolution de la conductivité thermique à 800°C en fonction du taux de SiC pour les irradiations aux ions Au et Kr

Après traitement thermique à 1000°C, les observations microstructurales nous indiquent que le SiC n'est plus amorphe mais présente toujours une microstructure très fautée. La conductivité thermique associée à cette microstructure mesurée à 800°C reste inférieure à celle du TiC (traité seulement à 800°C) :

$$k_{\text{TiC}} = 6 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} > k_{\text{SiC}} = 3,8 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ à } 800^\circ\text{C}$$

Concernant les irradiations aux ions Au, les valeurs sont supérieures à celles mesurées pour l'irradiation aux ions Kr, mais indiquent une même tendance :  $k_{\text{TiC}} > k_{\text{SiC}}$

Les résultats obtenus sur SiC ont été comparés à la littérature (Figure V- 36). On constate que la conductivité thermique du SiC varie de manière importante suivant les conditions d'irradiation (matériaux, ions, neutrons, dose et température), mais également suivant la technique de mesure utilisée (radiométrie IR photothermique pour les irradiations aux ions lourds, méthode flash laser pour les irradiations aux neutrons). La conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaires, dans lequel le SiC est amorphe, après irradiation aux ions Kr, est légèrement inférieure aux valeurs du SiC amorphe de la littérature (5,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) [Snead et coll., 2002]. La conductivité thermique à 800°C de la couche amorphisée par des ions Au semble être surestimée puisqu'elle est très supérieure

à celle du SiC amorphe, mais également aux valeurs de conductivité thermique de SiC non amorphe ( $\approx 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [Maruyama et coll., 2004][Akiyoshi et coll., 2006]. En effet, pour des irradiations réalisées au dessus de  $200^\circ\text{C}$ , l'amorphisation du SiC est évitée, mais le matériau présente une microstructure saturée en défauts avec une conductivité thermique généralement de l'ordre de  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

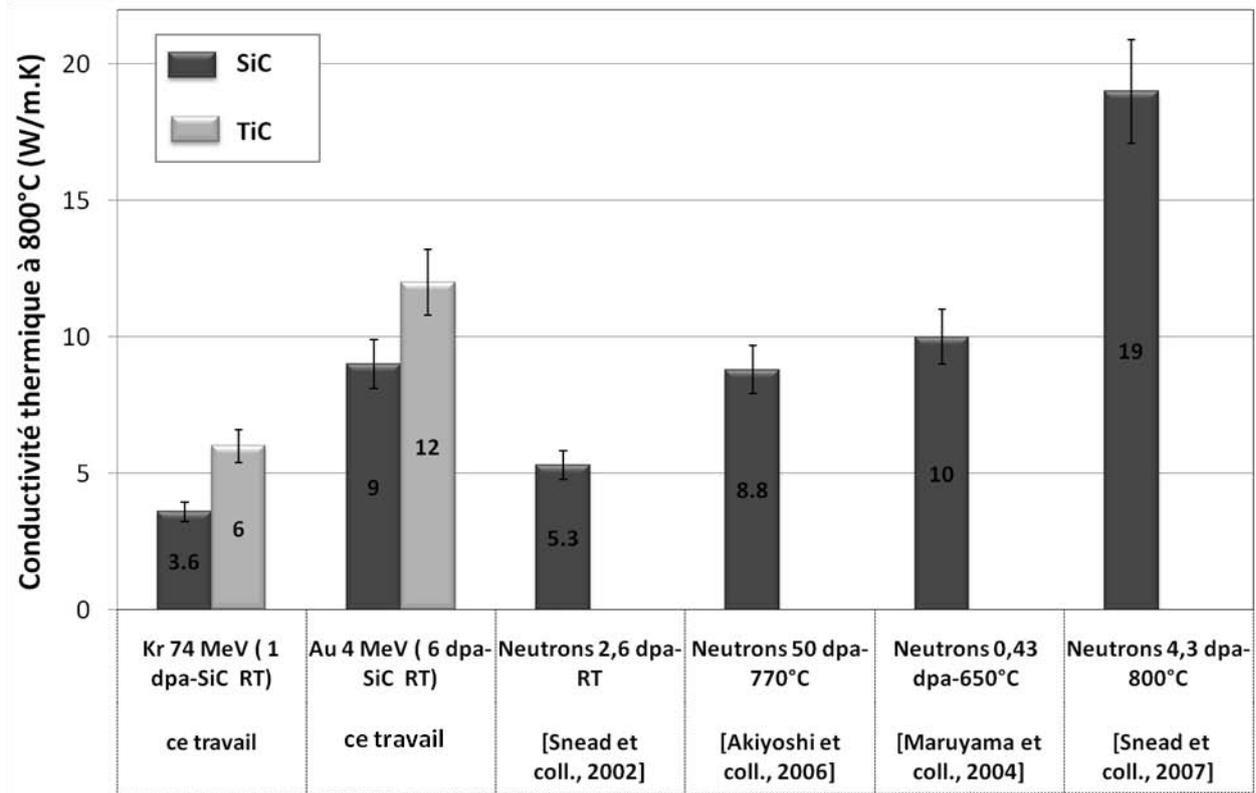


Figure V- 36 : Conductivité thermique à  $800^\circ\text{C}$  des différents matériaux de l'étude et comparaison avec d'autres types d'irradiation

La Figure V- 36 montre également que la conductivité thermique dépend énormément de la température d'irradiation. En effet, la conductivité thermique à  $800^\circ\text{C}$  du SiC irradié à  $650^\circ\text{C}$  (0,43 dpa) est deux fois moins importante que la conductivité thermique du SiC irradié à  $800^\circ\text{C}$ , avec pourtant une dose dix fois plus importante. Il est donc évident qu'une irradiation à température ambiante suivie d'un recuit à la température T ne conduit pas à la même microstructure qu'une irradiation à la température T, et donc aux mêmes propriétés.

Pour cette campagne d'irradiation, nous avons amorphisé le SiC afin de pouvoir mesurer l'évolution de sa conductivité thermique en température. Nous avons pu recristalliser cette couche amorphe et ainsi mesurer la conductivité thermique d'un SiC très endommagé, mais non amorphe à  $800^\circ\text{C}$ . On sait que le SiC irradié à plus haute température présentera une microstructure différente et on peut supposer que sa conductivité thermique sera supérieure. Il convient donc de faire des irradiations en température, plus représentatives des conditions en réacteur.

### V-3.3 Conclusion

La comparaison des résultats issus de différentes conditions d'irradiations de SiC montre que les tendances obtenues sur la conductivité thermique sont bonnes. L'utilisation du modèle tri-couches

dans le cas des matériaux irradiés aux ions Kr permet d'obtenir des résultats légèrement inférieurs à la littérature. L'utilisation du modèle bi-couches, dans le cas des matériaux irradiés aux ions Au conduisant à la formation d'une couche irradiée de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , permet d'obtenir de bons résultats à basse température, mais manifestement surestimés au-delà de 600°C. Il n'est cependant pas aisé de comparer des irradiations si différentes (par la nature des projectiles, leur énergie, le flux et les dpa,) et qui nécessitent des moyens de mesure différents (radiométrie IR dans le cadre de cette étude, méthode flash plus classique après irradiation avec des neutrons). On peut donc conclure que les valeurs comparées sont du même ordre de grandeur, et que les évolutions de conductivité thermique sont effectivement corrélées aux évolutions de la microstructure. Ainsi, on confirme que l'utilisation de la radiométrie IR photothermique pour la caractérisation de matériaux irradiés avec des ions est tout à fait adaptée à l'étude comparative du TiC et du SiC.

Dans le domaine des interactions nucléaires, la conductivité thermique à température ambiante du TiC est plus élevée que celle du SiC. Ceci est également vrai à 800°C malgré la recristallisation du SiC, et une évolution peu marquée de la structure du TiC. Après recuit à 1000°C, la conductivité thermique du SiC diminue de 6  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à l'ambiante à 3,8  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 800°C, et la résistance thermique  $1/k$  suit une loi linéaire avec la température. Le TiC montre un comportement différent car après recuit à 800°C, la conductivité thermique augmente très légèrement de 5  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à l'ambiante à 6  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 800°C.

Finalement, du fait de la plus faible concentration de défauts dans le TiC et du comportement singulier de sa conductivité thermique en température, le TiC irradié présente une conductivité thermique à haute température supérieure à celle du SiC irradié. Il est également intéressant de noter que les mélanges TiC-SiC ont des comportements plus proches de celui du TiC ou du SiC selon leur composition et qu'en conséquence, la conductivité thermique est d'autant plus haute que le taux de SiC est faible.

Les irradiations à température ambiante ne sont cependant pas tout à fait représentatives de celles rencontrées en réacteur nucléaire durant lesquelles le SiC ne serait pas amorphisé, et les traitements thermiques du SiC, réalisés à 1000°C, ne conduisent pas à une microstructure représentative de celle obtenue lors d'irradiation en température. Des irradiations ont donc été menées en température afin d'évaluer l'effet de la température d'irradiation.

## **V-4 Irradiations en température**

Afin de se rapprocher des conditions d'irradiation en réacteur, des irradiations en température ont été réalisées. Bien que les irradiations aux ions Au aient permis d'obtenir de bons résultats, il n'a pas été possible d'obtenir du temps de faisceau pour réaliser des irradiations en température. Cette impossibilité n'est pas trop regrettable car on sait que la radiométrie IR photothermique permet difficilement de caractériser des couches sub-micrométriques aux conductivités thermiques proches de celles du substrat. On aurait pu craindre de ne pas pouvoir caractériser en température ce type de couches. En revanche, pour des contrastes de conductivité thermique équivalents, l'étude de couches plus épaisses (irradiation aux ions Kr) est plus aisée que l'étude de couches minces.

Des échantillons de TiC et de SiC ont donc été irradiés à 500°C avec des ions Kr de 74 MeV et à la fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  sur l'accélérateur IRSSUD du GANIL. Comme nous l'avons vu, ce type

d'irradiation conduit a priori à la formation de deux couches irradiées aux propriétés différentes. La modélisation tri-couches, nécessaire pour dissocier la conductivité thermique du domaine des interactions électroniques de celle du domaine des interactions nucléaires semble sous-estimer la conductivité thermique dans ce dernier domaine mais peut permettre de comparer les variations de conductivité liées aux dommages balistiques dans le TiC et le SiC.

## V-4.1 Carbure de silicium

### V-4.1.1 Microstructure après irradiation

Les spectres Raman réalisés sur une coupe transverse du SiC irradié à 500°C sont présentés sur la Figure V- 37. L'évolution des spectres avec la profondeur est moins marquée que dans le cas d'une irradiation à température ambiante : alors que le type d'endommagement semble être le même qu'à température ambiante dans le domaine des interactions électroniques, il est clair que le SiC n'est pas amorphe dans le domaine des interactions nucléaires. Ce comportement est conforme à la littérature [Wendler et coll., 1998] [Weber et coll.,1998] [Jiang et coll., 2003].

Dans le domaine des interactions électroniques, la bande à 580 cm<sup>-1</sup> associée au SiC désordonné, mais également les pics entre 700 et 1000 cm<sup>-1</sup> associés au SiC cristallin sont observées. La bande associée au SiC désordonné, à 580 cm<sup>-1</sup>, disparaît progressivement avec la profondeur (et le nombre de dpa) au profit d'une bande plus large autour de 500 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée à la présence de Si amorphe dans le domaine des interactions nucléaires. En revanche, la bande à 1450 cm<sup>-1</sup> associée à la présence de carbone amorphe n'apparaît pas. Ce comportement a déjà été observé par Sorieul [Sorieu, 2005] : il semble que la formation de clusters de C soit plus sensible aux conditions de température que la formation de clusters de Si. Même si l'intensité des pics de 700 à 1000 cm<sup>-1</sup> diminue, ceux-ci restent tout de même bien définis, ce qui indique que malgré un certain niveau d'endommagement, le SiC reste globalement cristallisé. La domaine des interactions nucléaires présente donc une structure intermédiaire cristallisée mais fortement désordonnée. Il est difficile de dissocier les deux domaines à partir des spectres Raman.

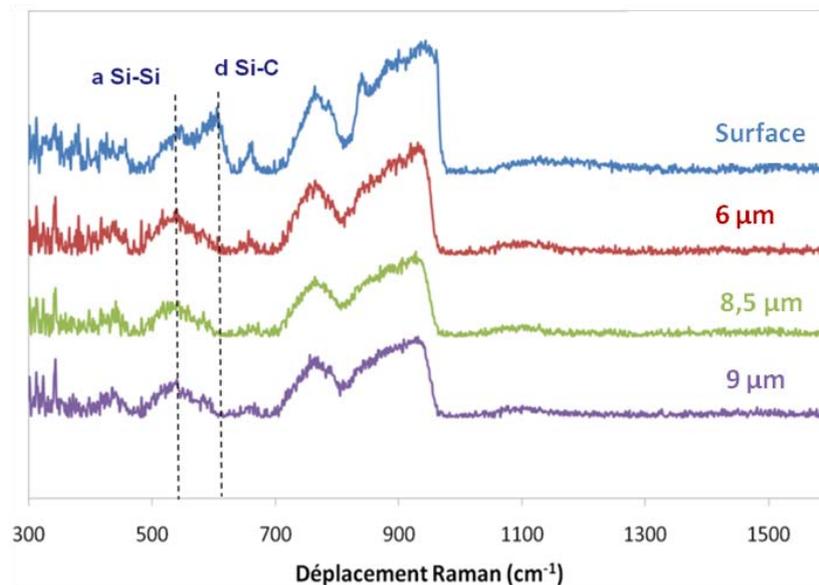


Figure V- 37: Evolution du spectre Raman avec la profondeur dans SiC pour une irradiation aux ions Kr de 74 MeV-  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> à 500°C

Comme pour l'irradiation à température ambiante, le MET ne permet pas d'observer les défauts ponctuels dans le domaine des interactions électroniques (Figure V- 38).

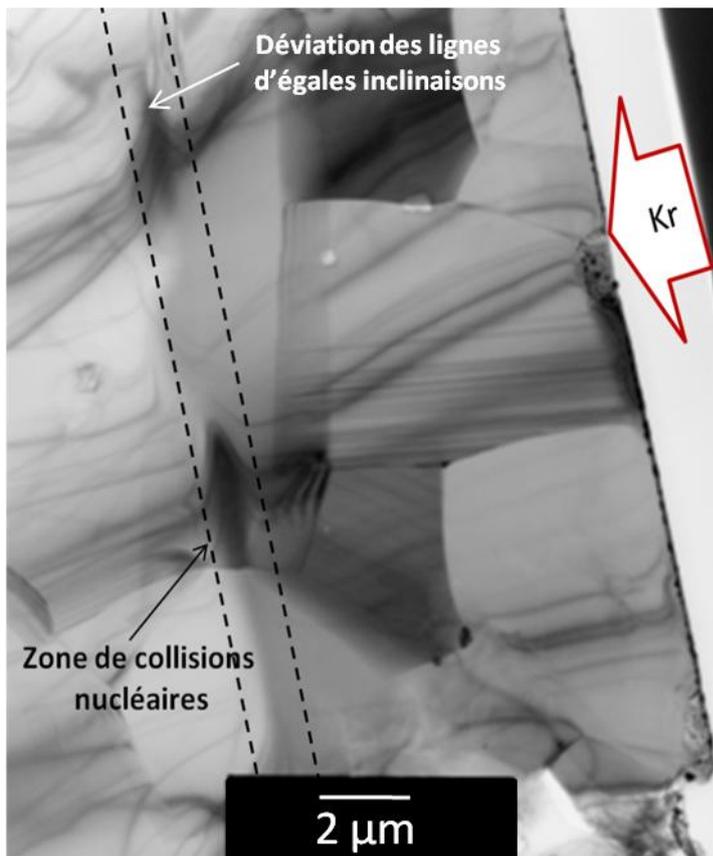


Figure V- 38 : Cliché en FC de la couche SiC irradiée à 500°C (on peut également observer la couche de Pt en surface du SiC)

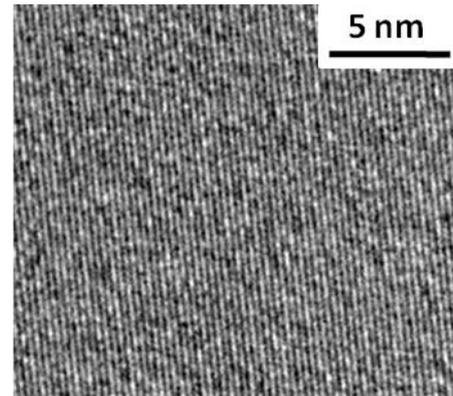


Figure V- 39 : Cliché haute résolution dans le domaine des interactions électroniques

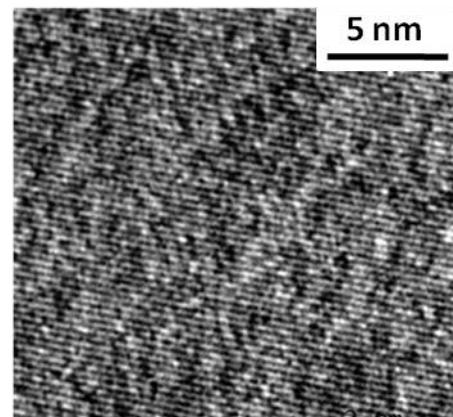


Figure V- 40 : Cliché haute résolution dans le domaine des interactions nucléaires

Une zone légèrement fautée au niveau du domaine des interactions nucléaires est observée sur la Figure V- 38. Les lignes d'égaux inclinés sont déviées dans cette zone, indiquant un léger changement de structure du SiC. Même s'il ne semble pas y avoir de contraste entre le domaine des interactions électroniques et le domaine des interactions nucléaires, les clichés haute résolution permettent d'observer de légères différences. Sans que puisse être mise en évidence des défauts particuliers tels que des dislocations, des boucles de dislocations ou des clusters de défauts, les franges du réseau sont légèrement moins définies dans le domaine des interactions nucléaires (Figure V- 39 et Figure V- 40) ce qui est un indice de la perturbation du SiC.

Ainsi, l'irradiation en température ne conduit pas à l'amorphisation du SiC ; la température permet une recombinaison plus facile des lacunes et des interstitiels créés lors de l'endommagement balistique. Il n'y a pas de recouvrement de cascades de déplacements qui conduisent habituellement à la formation de domaines amorphes de plus ou moins grande taille.

L'analyse par radiométrie IR a été menée sur le SiC irradié en température. L'évolution de la phase et de l'amplitude sont reportées sur la Figure V- 41.

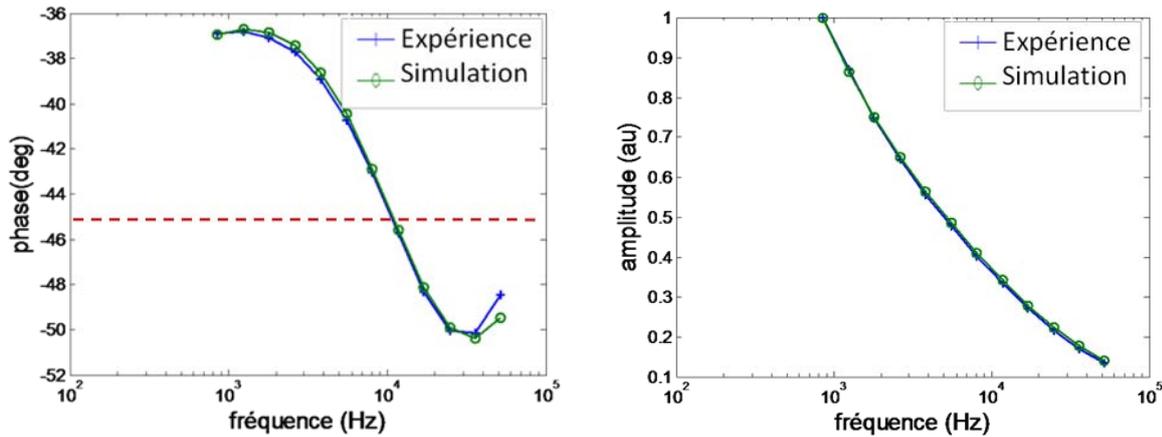


Figure V- 41 : Comparaison des valeurs théoriques issues du modèle tri-couches aux point expérimentaux pour le SiC. Température de mesure : 600°C, configuration tri-couches avec  $e_{i.e.} = 8,3 \mu\text{m}$  ,  $e_{i.n.} = 1,2 \mu\text{m}$ ,  $k_{600\text{C}} = 58 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\rho \cdot \text{Cp} = 3,7 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$

Contrairement aux spectres Raman ainsi qu'aux observations MET qui ne permettent pas de distinguer les deux domaines d'interaction, l'analyse par radiométrie IR confirme le caractère tri-couches du matériau (la phase chute en dessous de  $-45^\circ$ ) avec un contraste de propriété entre le domaine des interactions électroniques et le domaine des interactions nucléaires.

Comme pour les irradiations à température ambiante, le SiC irradié à 500°C a donc été considéré comme un tri-couches avec des épaisseurs équivalentes à celles mesurées pour les irradiations à température ambiante, soit 1,2  $\mu\text{m}$  pour le domaine des interactions nucléaires. Les mêmes hypothèses que pour les irradiations à température ambiante ont été utilisées (épaisseur des différentes couches, propriétés des substrats...).

#### V-4.1.2 Evolution de la conductivité thermique avec la température

La conductivité thermique a été mesurée sous argon de 200°C à 800°C. Un palier de 20 minutes est observé avant chaque mesure de la conductivité thermique afin de stabiliser la microstructure. L'évolution de la conductivité thermique dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires est reportée sur la Figure V- 42.

On constate tout d'abord que malgré un très faible contraste observé au MET entre les domaines des interactions électroniques et des interactions nucléaires, la conductivité thermique dans ce dernier domaine est largement plus faible que dans le domaine des interactions électroniques. A 100°C, alors qu'elle est de  $6,5 \pm 1 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  dans le domaine des interactions nucléaires, elle est de  $45 \pm 5 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  dans celui des interactions électroniques. Il semble donc que même lorsque l'endommagement est limité (pas de clusters de défauts), la conductivité thermique reste très sensible à la présence de défauts ponctuels qui ne peuvent être observés par MET.

Dans les deux domaines de dommages, la conductivité thermique du SiC irradié à 500°C chute quand la température augmente jusqu'à 600°C, ce qui indique que les défauts sont stables au moins jusqu'à la température d'irradiation. A partir de 600°C, l'évolution de la conductivité thermique en température s'inverse, avec une légère croissance de la conductivité thermique à 800°C.

L'augmentation de la conductivité thermique est confirmée par les mesures de conductivité thermique au cours du refroidissement. On constate que le traitement thermique à 800°C induit une augmentation de la conductivité à 100°C, de  $6,5 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à  $10 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (et de 45 à  $100 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) dans le domaine des interactions nucléaires (et dans le domaine des interactions électroniques).

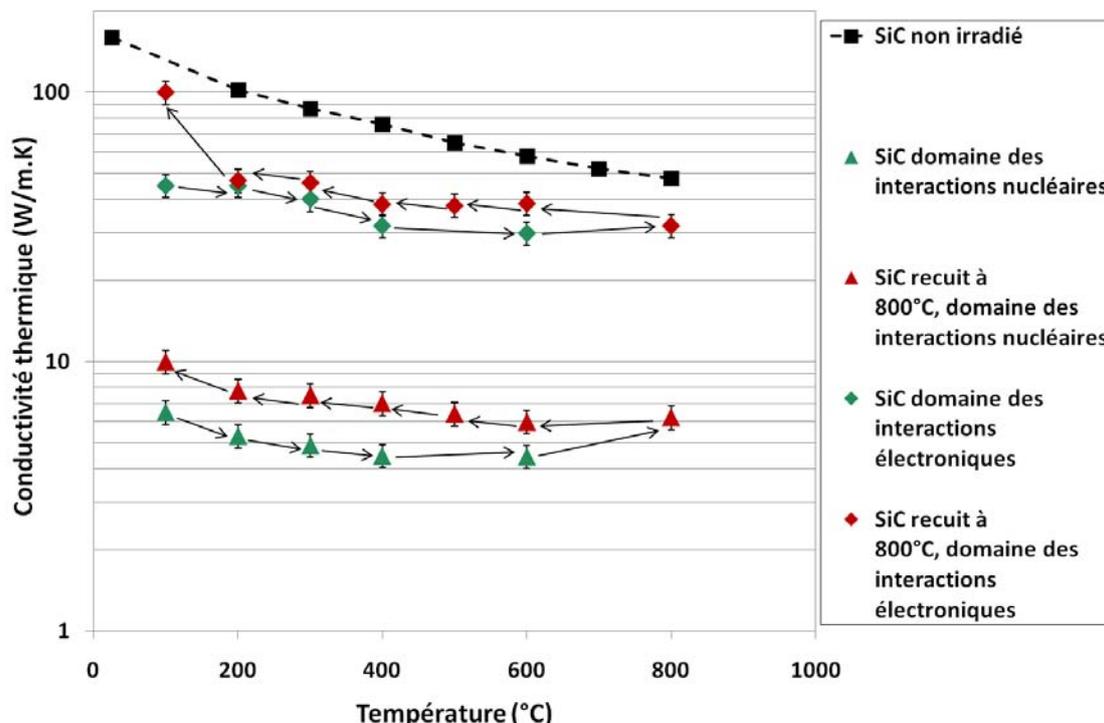


Figure V- 42 : Evolution de la conductivité thermique avec la température dans les domaines des interactions électroniques et nucléaires pour le SiC

Ces augmentations de conductivité sont corrélées avec l'évolution de la microstructure (Figure V-43) : après un même traitement thermique à 800°C, dans le domaine des interactions électroniques, la bande à  $580\text{ cm}^{-1}$  associée au SiC endommagé disparaît alors que la bande initialement intense à  $788\text{ cm}^{-1}$  (mode  $E_2(\text{TO})$ ) associée au SiC cristallin semble réapparaître. Le spectre ainsi obtenu est très semblable à celui du SiC irradié à température ambiante puis recuit à 1000°C, mais reste différent de celui du SiC non irradié, confirmant ainsi une guérison partielle des défauts d'irradiation. Le SiC est également partiellement guéri dans le domaine des interactions nucléaires, mais cette évolution n'est pas aussi visible. Il semble que le pic situé à  $966\text{ cm}^{-1}$  (mode  $A_1(\text{LO})$ ) réapparaisse très légèrement.

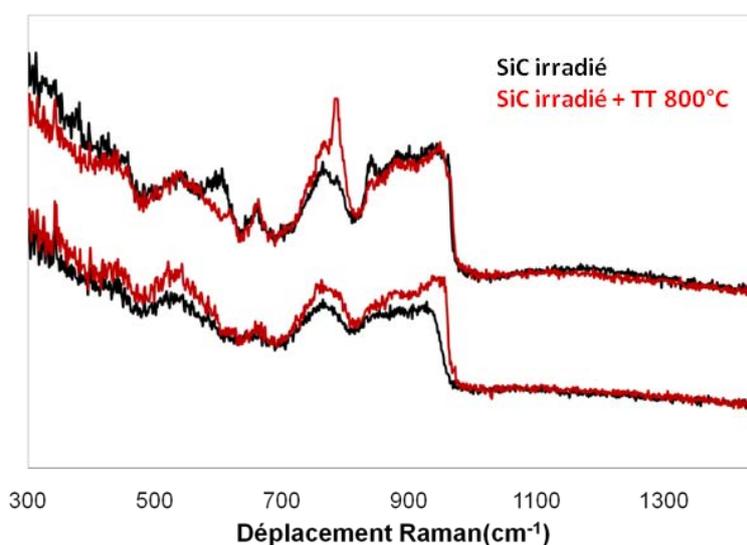


Figure V- 43 : Evolution des spectres Raman dans le domaine des interactions électroniques et nucléaires après recuit à 800°C

Comme lors de l'irradiation à température ambiante suivie de traitement thermique, l'évolution de la conductivité thermique est caractéristique du SiC et décroît avec la température dans le domaine des interactions nucléaires (mais aussi dans le domaine des interactions électroniques). Les valeurs expérimentales de la résistance thermique,  $1/k_{exp}$ , présentent une relation linéaire avec la température (Tableau V- 10). La conductivité thermique est limitée d'une part par les défauts liés à l'irradiation, et d'autre part par la diminution du libre parcours moyen des phonons avec l'augmentation de la température.

$k = \frac{1}{A + B.T}$			
	A (m.K.W <sup>-1</sup> )	B (m.W <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
SiC vierge	2,45 x 10 <sup>-4</sup>	1,94 x 10 <sup>-5</sup>	0,99
Irradié à 500°C + recuit à 800°C	0,078	9,31 x 10 <sup>-5</sup>	0,88
Irradié à l'ambiante + recuit à 1000°C	0,153	1,22 x 10 <sup>-4</sup>	0,93

Tableau V- 10 : Paramètres A et B, dans le domaine des interactions nucléaires

Le terme A qui est très faible pour le SiC vierge, est relatif aux défauts présents dans le SiC. Dans le cas du matériau non irradié, ce terme est associé aux résistances thermiques des joints de grains, des ajouts de frittage ou de la porosité. Ce terme augmente avec l'irradiation, et est maximal pour l'irradiation réalisée à température ambiante. Dans le domaine des interactions nucléaires, il existe donc plus de défauts dans le SiC irradié à température puis recuit à 1000°C que dans le SiC irradié à 500°C puis recuit à 800°C.

Après traitement thermique à 500°C, la conductivité thermique à 200°C du SiC irradié à température ambiante est de 3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> alors qu'elle est de 5,5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> après irradiation à 500°C. De même, elle est de 6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le SiC irradié recuit à 1000°C, contre 8 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le SiC irradié à 500°C et recuit à 800°C. Cette observation, en accord avec les études sur le SiC sous irradiation confirme que la température joue un rôle crucial sur le type de défauts créés. Lors de l'irradiation en température, il y a compétition entre la formation de défauts (lacunes, interstitiels) et le recuit de ces défauts. Suivant le flux et la température d'irradiation, la formation d'amas de défauts est plus ou moins limitée. En revanche, lors d'une irradiation à température ambiante, ces amas deviennent de plus en plus importants et peuvent conduire à l'amorphisation du matériau. Ce type de défauts est alors très stable en température et la structure du matériau reste très fautée. Ainsi la structure d'un matériau irradié à l'ambiante puis traité à haute température T sera beaucoup plus fautée qu'un matériau irradié à la température T. On retrouve cette tendance au niveau de la conductivité thermique et de la microstructure du SiC irradié à différentes températures.

La comparaison avec différentes irradiations réalisées avec des neutrons à différentes doses et températures permet de conforter ces résultats (Figure V- 44).

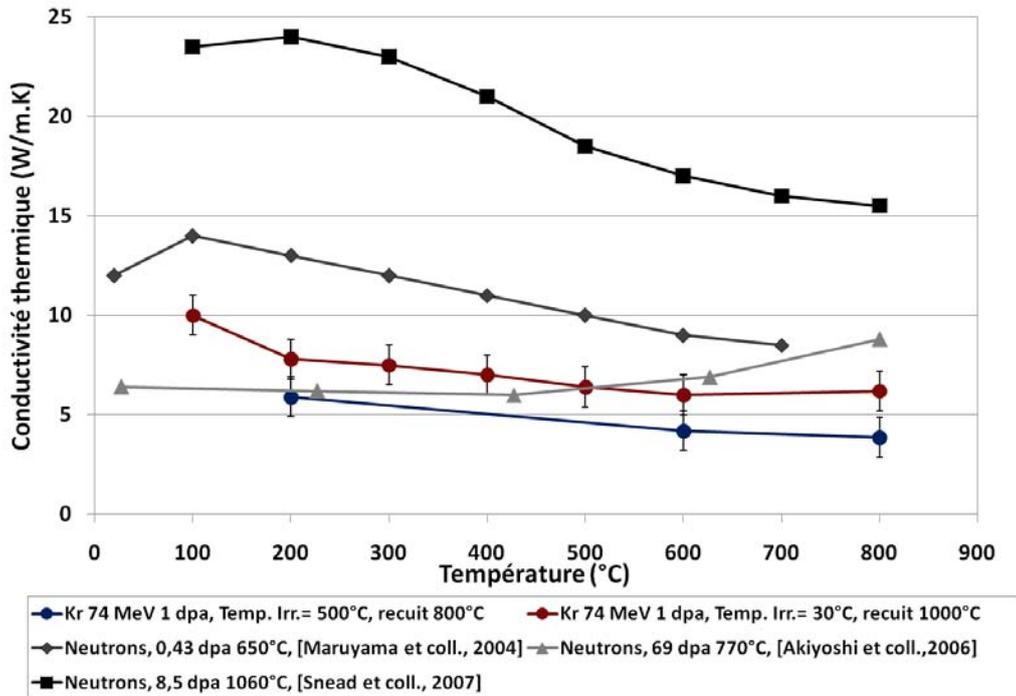


Figure V- 44 : Conductivité thermique du SiC irradié dans différentes conditions

Même s'il semble que la conductivité thermique soit toujours légèrement sous estimée, les résultats sont conformes à la littérature. A 800°C, la conductivité thermique du SiC dans le domaine des interactions nucléaires est de l'ordre de  $6 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur, qui est du même ordre de grandeur que la conductivité du SiC irradié aux neutrons pour des températures inférieures à 800°C ( $k < 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est caractéristique du SiC irradié à basse température avec une microstructure saturée en défauts [Akiyoshi et coll., 2006] [Maruyama et coll., 2004] [Pierce et coll., 1973].

En revanche, on constate que la conductivité mesurée dans ce travail est bien inférieure à celle associée à du SiC irradié à plus haute température : après irradiation à 1000°C, et suivant la dose, la conductivité thermique du SiC dans la plage de température 800-1000°C est de l'ordre de  $15 - 20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [Snead et coll., 2007].

Même si la méthodologie employée permet d'obtenir des résultats exploitables pour évaluer les propriétés des matériaux d'intérêt sous irradiation, il apparaît clairement que les conditions les plus représentatives auraient été des irradiations à des températures autour de 800°C à 1000°C.

## V-4.2 Carbure de Titane

### V-4.2.1 Microstructure après irradiation

La diffraction des rayons X sur le TiC irradié à 500°C n'a pas indiqué d'évolution significative du paramètre de maille. Il semble donc que les dommages créés par les excitations électroniques sont moins importants que pour une irradiation à température ambiante. Cependant, des informations peuvent être extraites des observations MET (Figure V- 45).

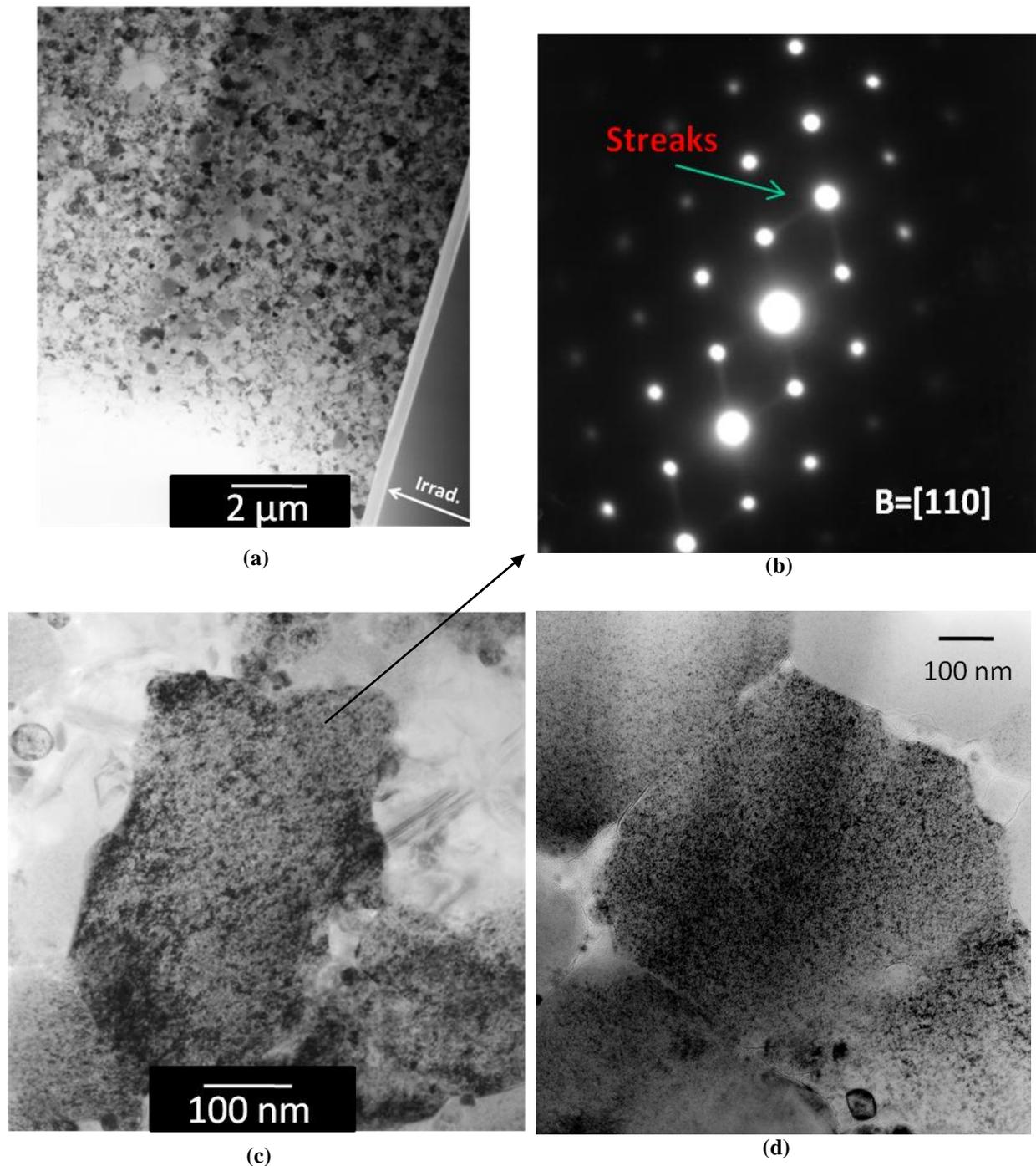


Figure V- 45 : Observations MET de la couche irradiée (a), cliché de diffraction en aire sélectionnée dans le domaine des interactions nucléaires du TiC irradié à 500°C (b), black dots dans le domaine des interactions nucléaires du TiC irradié à 500°C (c), et black dots dans le domaine des interactions nucléaires du TiC irradié à température ambiante

Il y a peu de contraste entre le domaine des interactions électroniques et celui des interactions nucléaires dans lequel on peut observer des black dots. Les microstructures comparables du TiC irradié à température ambiante et à 500°C (Figure V- 45-c et Figure V- 45-d) semblent indiquer un effet limité de la température d’irradiation sur l’endommagement de ce matériau. La comparaison des clichés MET réalisés dans le domaine des interactions nucléaires pour le SiC et le TiC indique que ce

dernier est plus endommagé que le SiC dans la zone des dommages balistiques ; alors que très peu de contraste lié à l'irradiation sont observés pour le SiC, la présence de back dots pour le TiC est mise en évidence. Cette différence de comportement montre que, malgré sa sous stœchiométrie prononcée qui lui confère une résistance supérieure aux défauts d'irradiation, la plus grande réfractivité du TiC engendre une recombinaison des interstitiels et des lacunes moins aisée que dans le SiC lors d'une irradiation en température.

Un cliché de diffraction en aire sélectionnée réalisé sur un grain se trouvant dans le domaine des interactions nucléaires est représenté sur la Figure V- 45-b (axe de zone 110). De fines bandes, appelées dans la littérature rel-rod streaks, relient les spots de diffraction 111 et 220. Ce type de cliché de diffraction est généralement associé dans la littérature à la présence de défauts tels que des boucles de dislocations [Yang et coll., 2008] [Gosset et coll., 2008-1]. Les boucles de dislocations sont des défauts caractéristiques des structures cfc. On les retrouve le plus souvent dans les plans 111. Ainsi, même s'il est délicat d'observer des boucles de dislocations directement (nécessité d'être dans des conditions d'orientations particulières), on peut penser que ce type de défauts est présent dans le TiC irradié à 500°C.

L'analyse par radiométrie IR a été menée sur le TiC irradié en température. L'évolution de la phase et de l'amplitude sont reportées sur la Figure V- 47.

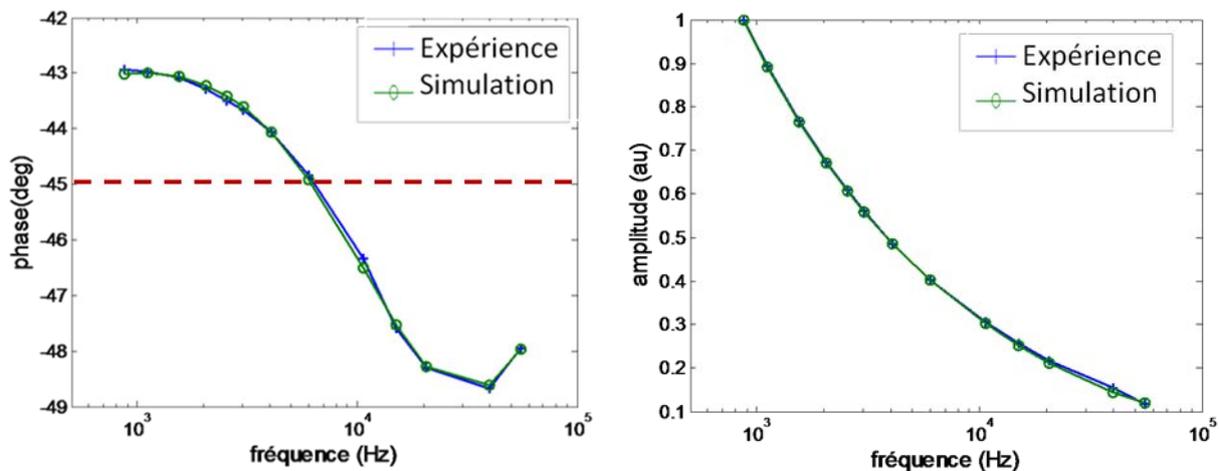


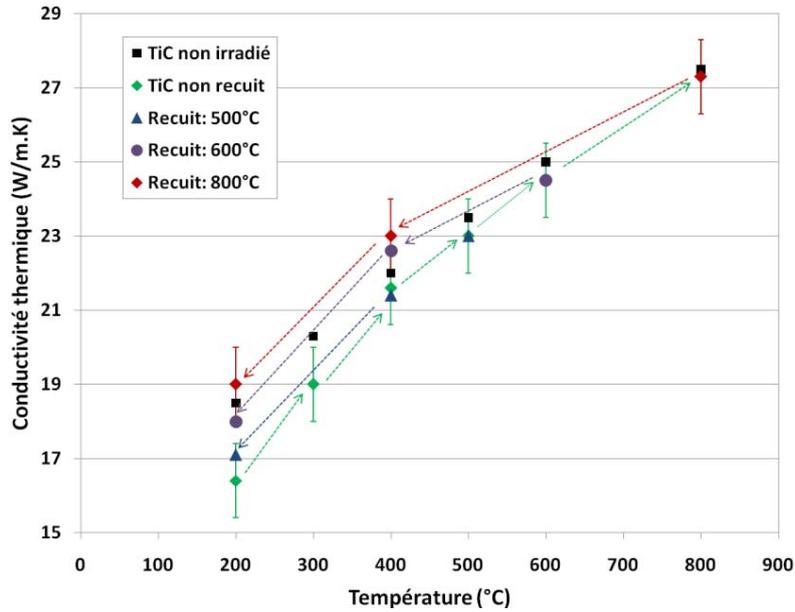
Figure V- 46 : Comparaison des valeurs théoriques issues du modèle tri-couches aux point expérimentaux pour le TiC, mesure à 600°C, configuration tri-couches,  $e_{i.e.} = 5,9 \mu\text{m}$ ,  $e_{i.n.} = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $k_{600\text{C}} = 25 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\rho \cdot C_p = 3,8 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$

Comme pour le SiC, l'évolution de la phase est caractéristique d'un matériau tri-couches.

#### V-4.2.2 Conductivité thermique du TiC

L'évolution de la conductivité thermique du TiC dans le domaine des interactions électroniques est reportée sur la Figure V- 47.

Comme lors de l'irradiation à température ambiante, la conductivité thermique du TiC augmente avec la température. Elle devient très rapidement proche de celle du TiC non irradié. Il est intéressant de noter que la conductivité évolue peu après traitement thermique à 500°C (la température d'irradiation). En revanche, après traitement à des températures supérieures à la température d'irradiation, et dès 600°C, la conductivité thermique du TiC devient égale à celle du TiC non irradié.



**Figure V- 47 : Evolution de la conductivité thermique avec la température dans le domaine des interactions électroniques pour le TiC irradié à 500°C**

En accord avec l'analyse par DRX du TiC irradié à 500°C, la mesure de la conductivité thermique dans le domaine des interactions électroniques par radiométrie IR photothermique montre clairement une différence de comportement avec l'irradiation à température ambiante. D'une part, la conductivité thermique est beaucoup plus élevée à 200°C (inférieure à  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  après irradiation à température ambiante contre  $16,5 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  après irradiation à 500°C), et d'autre part, elle devient égale à la conductivité du matériau non irradié au-delà de 400°C. Il apparaît donc que le TiC irradié à 500°C est beaucoup moins endommagé dans le domaine des interactions électroniques que lors d'une irradiation à température ambiante.

L'évolution de la conductivité thermique du TiC dans le domaine des interactions nucléaires est reportée sur la Figure V- 48. Le TiC irradié à 500°C montre un comportement assez différent de celui irradié à l'ambiante. La conductivité thermique est plus élevée dès 200°C : elle est de  $5,5 \pm 0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le TiC irradié à 500°C contre  $3,5 \pm 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le TiC irradié à l'ambiante. Ceci semble indiquer une microstructure moins endommagée lors d'une irradiation en température. La conductivité augmente plus fortement avec la température, et est égale à  $10 \pm 0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 800°C. L'effet du traitement thermique sur la conductivité thermique est très limité, ce qui confirme la grande stabilité structurale du TiC mais indique également que l'augmentation de la conductivité thermique avec la température n'est pas associée au recuit des défauts d'irradiation, mais au comportement intrinsèque de la conductivité thermique du TiC.

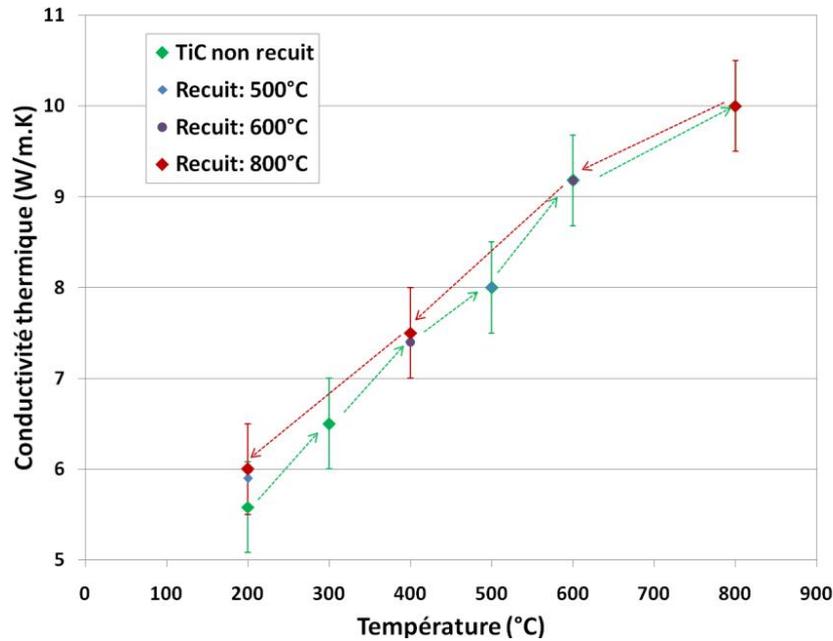


Figure V- 48 : Evolution de la conductivité thermique avec la température dans les domaines des interactions nucléaires pour le TiC irradié à 500°C

La conductivité thermique du TiC qui augmente avec la température suit la loi de Smith-Palmer [Tritt, 2004] :

$$k = A \cdot \frac{L_0 \cdot T}{\rho} + B \quad \text{Equation IV- 5}$$

Où  $L_0$  est la constante de Lorentz,  $T$  la température,  $\rho$  la résistivité électrique du matériau considéré et A et B sont deux constantes. Les valeurs des paramètres  $(A \cdot L_0)/\rho$  et B pour le TiC vierge et le TiC irradié sous différentes conditions sont reportées dans le Tableau III- 9.

	$(A \cdot L_0)/\rho$ (W.m <sup>-1</sup> )	B (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	R2
TiC vierge	$1,45 \times 10^{-2}$	12	0,99
TiC irradié à 500°C + recuit à 800°C	$7,55 \times 10^{-3}$	2,2	0,98
TiC irradié à l'ambiante + recuit à 800°C	$1,11 \times 10^{-3}$	5	0,52

Tableau III- 9 : Paramètres pour satisfaire à loi de Smith-Palmer

Cette loi dérivée de la loi de Wiedmann-Franz est généralement utilisée pour les alliages métalliques, plutôt résistifs du fait des nombreux ajouts et impuretés [Tritt, 2004]. Le TiC, qui est un carbure métallique aux propriétés proches de celles des métaux présente également une résistivité assez importante du fait de nombreuses lacunes de carbone. La résistivité des carbures métalliques sous stœchiométriques est également peu dépendante de la température si le nombre de lacunes de carbone est important [Pierson, 1996] [Williams et coll., 1999]. Dans le cas du TiC<sub>0,85</sub>O<sub>0,07</sub> de notre étude, il est probable que la résistivité électrique est peu dépendante de la température, et la conductivité thermique présente une évolution linéaire avec la température. Ceci est également vérifié pour le TiC irradié à 500°C et recuit à 800°C. Les défauts d'irradiation ont pour effet de diminuer l'augmentation

de la conductivité thermique du TiC avec la température (la pente  $(A \cdot L_0)/\rho$  diminue avec l'irradiation) sans en modifier la tendance.

Après irradiation à 500°C et recuit à 800°C, la valeur de la conductivité thermique du TiC passe de 6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 200°C à 10 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 800°C, alors que celle du TiC irradié à l'ambiante est quasiment indépendante de la température ( $k \approx 5-6$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Il apparaît donc que, malgré un effet limité de la température d'irradiation sur la microstructure du TiC, l'analyse par radiométrie IR infrarouge indique un endommagement moins critique pour la conductivité thermique lors d'une irradiation en température : bien que plus faible que la conductivité thermique du TiC vierge, la conductivité thermique est supérieure à celle observée lors d'une irradiation à température ambiante et elle augmente avec la température de mesure, indiquant l'absence de saturation par les défauts d'irradiation.

### V-4.3 Comparaison TiC-SiC

Les évolutions de la conductivité thermique du SiC et du TiC dans les différents domaines d'interactions sont reportées sur la Figure V- 49. Conformément aux microstructures respectives, le SiC qui est le matériau le moins endommagé est également celui qui présente la conductivité thermique la plus élevée aux basses températures. Ceci est vrai pour le domaine des interactions électroniques et celui des interactions nucléaires. En effet, à basse température, ce sont les phonons qui assurent le transfert de chaleur dans le TiC et le SiC. Les défauts observés dans le TiC sont autant de points de diffusion efficaces des phonons, d'où une conductivité plus faible.

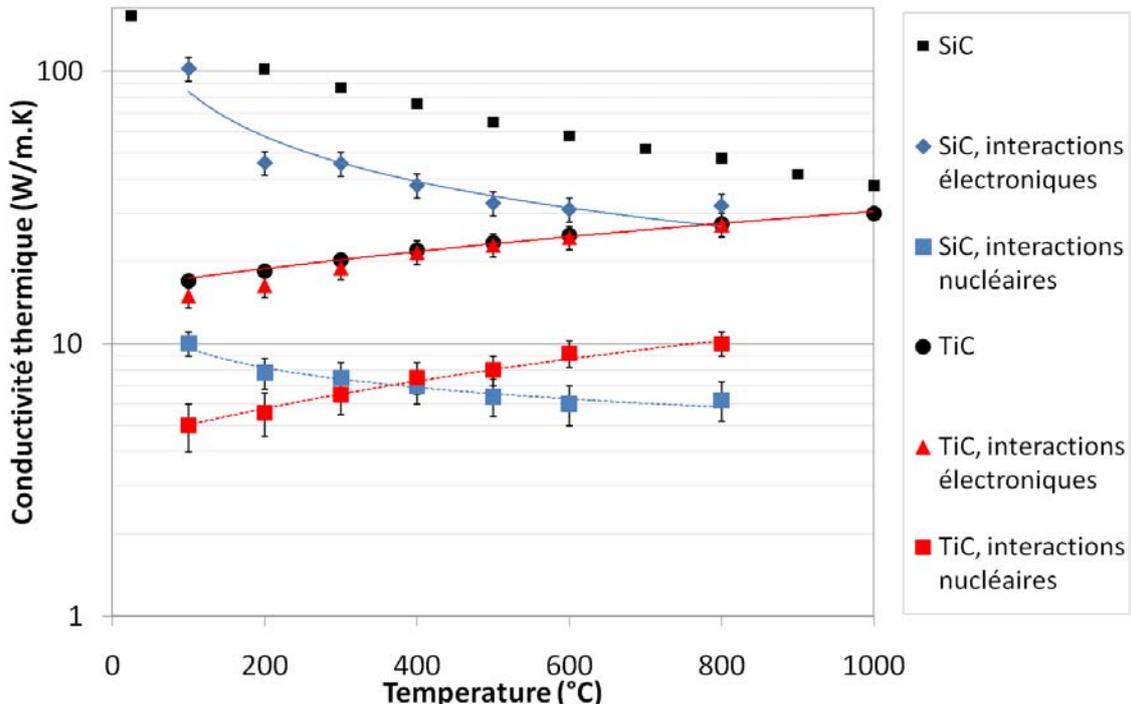


Figure V- 49 : Comparaison de la conductivité thermique du TiC et du SiC irradiés à 500°C

L'évolution de la conductivité thermique avec la température est différente pour les deux matériaux. Grâce à sa composante électronique  $k_e$ , la conductivité thermique du TiC irradié augmente avec la température alors que celle du SiC irradié diminue avec la température du fait de la réduction du libre parcours moyen des phonons. Ainsi, malgré un endommagement apparent du TiC supérieur à celui du

SiC, l'effet de la température sur la conductivité thermique, bénéfique dans le cas du TiC, et néfaste dans celui du SiC permet au TiC de présenter une conductivité thermique supérieure à celle du SiC à 800°C.

Notons également que la formation de différents types de défauts dans le TiC et dans le SiC peut également expliquer ces évolutions de conductivité thermique différentes. Il est possible que des défauts agglomérés, comme des boucles de dislocation observées dans le TiC, aient un effet moins critiques sur la conductivité thermique que les défauts ponctuels suspectés dans le SiC, de taille moins importante, mais en plus grande concentration.

#### **V-4.4 Bilan**

Des échantillons de SiC et de TiC ont été irradiés à 500°C avec des ions Kr afin de se rapprocher des conditions en réacteur. Dans ces conditions, le SiC n'est pas amorphisé dans le domaine des interactions nucléaires. Malgré un endommagement limité, la chute de conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaire est relativement importante. Le TiC est plus endommagé dans ces mêmes conditions d'irradiation et il semble qu'il y ait formation de boucles de dislocations, qui sont des défauts souvent rencontrés dans les carbures métalliques irradiés.

En accord avec les observations de la microstructure des deux matériaux, la conductivité thermique du SiC est supérieure à celle du TiC à température ambiante. Du fait des évolutions différentes de la conductivité thermique du SiC et du TiC avec la température, la conductivité thermique du TiC devient supérieure à celle du SiC, à partir de 800°C dans le domaine des interactions électroniques, et à partir de 400°C dans le domaine des interactions nucléaires.

#### **V-5 Conclusion**

L'effet de l'irradiation neutronique a été simulé à l'aide de faisceaux d'ions lourds. La conductivité thermique des matériaux ainsi irradiés a été déterminée par radiométrie IR photothermique. Cette technique de caractérisation des couches minces, couplée à l'étude de la microstructure a permis d'obtenir des résultats très probants. L'utilisation de techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique en transmission a permis dans un premier temps de déterminer avec précision la structure des matériaux irradiés avec des ions lourds. Alors que l'irradiation aux ions Kr conduit à l'apparition de deux couches irradiées à microstructures différentes, l'irradiation aux ions Au permet d'obtenir une seule couche endommagée plutôt homogène. Le choix d'utiliser un modèle tri-couches ou bi-couches pour déterminer la conductivité thermique des couches irradiées, s'est appuyé sur ces observations.

Lors des irradiations à température ambiante, le TiC de l'étude, du fait de sa sous stœchiométrie prononcée et de sa stabilité structurale, est beaucoup moins endommagé que le SiC, qui est amorphisé. La mesure de la conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaires est en accord avec la microstructure puisque aussi bien à basse température qu'à 800°C la conductivité du TiC est supérieure à celle de SiC, et cela malgré un recuit apparent des défauts plus important pour le SiC. La composition qui présente la conductivité la plus élevée est le TiC pur même si l'ajout en très faible quantité du SiC (TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub>) modifie peu les propriétés thermiques du TiC (effet de percolation).

De plus, l'ajout de SiC qui permet de réduire la taille des grains du TiC peut présenter des avantages au niveau des propriétés thermo mécaniques de la matrice base TiC en vue d'une application comme matrice de composites à fibres SiC.

Pour des irradiations à 500°C, malgré un endommagement apparent du TiC supérieur à celui du SiC (d'après les observations MET), la conductivité thermique du TiC, inférieure à celle du SiC aux basses températures, augmente avec la température et devient supérieure à celle du SiC à partir de 400°C pour le domaine des interactions nucléaires.

Bien qu'il ne soit pas aisé de comparer les irradiations aux ions avec des irradiations aux neutrons, les valeurs de conductivité thermique obtenues sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature. Les évolutions de conductivité thermique ont été corrélées aux évolutions des microstructures. Ainsi, l'utilisation de la radiométrie IR photothermique pour la caractérisation de matériaux irradiés avec des ions est tout à fait adaptée à l'étude comparative de différents matériaux tels que le TiC et le SiC. Cette démarche pourrait également être adaptée à l'étude d'autres matériaux céramiques d'intérêt tels que le ZrC ou encore le  $Ti_3SiC_2$ .

Ainsi, pour toutes les conditions d'irradiation utilisées, la conductivité thermique du TiC est supérieure à celle du SiC. Sur la base de ces résultats, le TiC semble donc être un bon candidat pour améliorer la conductivité thermique des composites à matrice céramique.

Cependant, on n'a aucune connaissance sur le comportement du TiC irradié à 800°C-1000°C. On peut dès lors se demander quelle est l'évolution de sa microstructure et de sa conductivité thermique comparativement à celle du SiC pour des températures d'irradiations supérieures à 500°C.

Enfin, même si la fiabilité de la méthode a été démontrée sur le SiC par comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature par irradiation neutronique, il serait judicieux de compléter l'étude en réalisant des irradiations neutroniques sur TiC et les mélanges TiC-SiC.



## Chapitre VI: Application à la réalisation de Composites à Matrice Céramique

*Le carbure de titane est un matériau prometteur pour l'amélioration de la conductivité thermique des CMC. Il est nécessaire à ce stade de l'étude de vérifier que ce type de composite présente bien un comportement mécanique caractéristique des composites à matrice céramique (de type élastique endommageable) pouvant satisfaire le cahier des charges fixé par les concepteurs des réacteurs. La diffusivité thermique de composites SiC<sub>f</sub>/TiC est mesurée, et comparée à celle de composites SiC<sub>f</sub>/SiC.*

*Cette étude a permis de compléter les résultats obtenus sur les conductivités thermiques du TiC et du SiC irradiés et de vérifier la potentialité du TiC comme matrice de composite céramique.*

### VI-1 Démarche expérimentale

On se propose dans cette partie d'élaborer et de caractériser d'un point de vue thermique et mécanique des composites à matrice TiC et d'en comparer les propriétés avec celles des composites à matrice SiC.

#### VI-1.1 Problématique

Le remplacement du SiC par une matrice de TiC peut induire une évolution du comportement mécanique. En effet le TiC et le SiC ont des propriétés thermomécaniques assez différentes. La différence des coefficients de dilatation et des modules d'élasticité peuvent être à l'origine de contraintes résiduelles issues de l'élaboration en température des CMC au sein des fibres SiC et de la matrice TiC. Ces contraintes résiduelles peuvent conduire à une rupture prématurée des constituants, ou encore à une décohésion à l'interface fibre/matrice.

	Hi Nicalon S	TiC
Coefficient de dilatation (x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	4	6,6 - 7,4
Module de Young (GPa)	420	410-510

Tableau VI- 1 : Quelques propriétés thermomécaniques du SiC et du TiC [Pierson, 1996], [Ichikawa, 2000], [Henager et coll., 2004]

Bien que la conductivité thermique du TiC soit inférieure à celle du SiC à haute température (800°C-1000°C), la conductivité thermique du TiC irradié est supérieure à celle du SiC irradié. Il est couramment admis que la conductivité thermique de la matrice SiC des CMC élaborée par CVI est, du fait de sa structure nanométrique, plus faible que celle du SiC fritté ou élaboré par CVD, qui présente des grains de taille plus importante [Snead et coll., 2007] [Yamada et coll., 2004] [Collins et coll., 1990]. A titre d'exemple, à 1000°C, la conductivité thermique du SiC CVI est souvent estimée autour de 20-30 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [Youngblood et coll., 2004] contre environ 40 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le SiC fritté (voir conductivité thermique du SiC au chapitre III). Du fait de ses propriétés particulières, la conductivité thermique du TiC est moins sensible à l'introduction de défauts. Dès lors, il est possible que malgré une structure du TiC CVI beaucoup plus fine que celle du TiC fritté, la conductivité thermique des

matériaux issus de ces procédés soit relativement semblable. Ainsi, on se propose de comparer la conductivité thermique des CMC  $\text{SiC}_f/\text{TiC}$  et  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , mais également la conductivité thermique des matrices TiC et SiC élaborées par CVI.

Pour mener à bien cette étude, des CMC à fibre SiC et matrice TiC ( $\text{SiC}_f/\text{TiC}$ ) doivent être élaborés.

## **VI-1.2 Matériaux modèles**

Comme présenté dans le chapitre I, il existe différents procédés pour élaborer des CMC. Les procédés qui sont les plus étudiés à l'heure actuelle pour la mise au point de CMC pour application en cœur de réacteur nucléaire sont la CVI et le procédé NITE. Rappelons que d'un point de vue mécanique, le procédé CVI permet l'élaboration de matériaux au caractère élastique non linéaire, pouvant subir des déformations de 0,8%, alors que les composites NITE sont plus fragiles. L'élaboration par CVI permet également d'obtenir des matériaux très purs qui présentent une bonne stabilité sous irradiation. Ainsi, le procédé d'élaboration des CMC le plus avantageux est l'infiltration par voie chimique en phase vapeur, qui est également le procédé par excellence pour le dépôt d'interphase autour des fibres.

L'élaboration de composites par CVI nécessite des temps d'infiltration très longs (quelques centaines d'heures) peu compatibles avec les moyens déployés dans le cadre d'une étude en laboratoire. Il est cependant possible d'obtenir des premières tendances de comportement mécanique et thermique en travaillant sur des échelles de composites inférieures. Parmi celles-ci, le microcomposite, composé uniquement d'une fibre enrobée de matrice est un matériau intéressant.

### **VI-1.2.1 Les microcomposites**

Le microcomposite (Figure VI- 1) constitue la cellule la plus élémentaire du composite. Il consiste en une fibre unique sur laquelle sont déposés par CVI le matériau d'interphase puis la matrice.



**Figure VI- 1 : Schéma d'un microcomposite [Rapaud, 2002]**

L'élaboration de la matrice des microcomposites est très rapide et facile, ce qui en fait un matériau avantageux pour une première approche du comportement mécanique des composites. En effet, il a été montré que le microcomposite possède les caractéristiques globales du composite réel. Il faut toutefois remarquer que ce matériau modèle ne peut pas tenir compte des paramètres d'infiltration et de la porosité résiduelle propre au composite réel.

Les fibres Hi Nicalon S ont été utilisées pour la réalisation des microcomposites. En effet, malgré une conductivité thermique moins élevée que celle des fibres Tyranno SA3, le comportement mécanique des composites à fibres HNS est actuellement jugé supérieur à celui des composites à fibres TSA3 [Sauder et coll., 2009].

### VI-1.2.2 Caractérisation mécanique des microcomposites

Malgré des processus de déviation de fissures beaucoup plus développés dans les composites que dans les microcomposites pour lesquels la création d'une zone endommagée se réduit à une unique fissure dans la matrice, déviée ensuite le long de la fibre, le comportement contrainte-déformation des microcomposites est très similaire à celui des composites 2D [Rebillat, 1996] [Naslain et coll., 1999]. Ainsi, le comportement mécanique des microcomposites a permis d'obtenir une première information sur le comportement mécanique de composites à matrice TiC et fibres SiC, notamment sur la compatibilité thermomécanique de la matrice TiC et des fibres SiC.

Même si les propriétés thermomécaniques sont accessibles via le microcomposite, il est cependant nécessaire de multiplier les essais pour tenir compte des effets statistiques. En effet, les constituants du microcomposite (fibre et matrice) présentent tous deux un comportement fragile, avec une rupture aléatoire qui suit une répartition statistique. Ainsi, par rapport à un composite, où le nombre important de fibres permet d'obtenir un comportement mécanique bien défini, les microcomposites ont tendance à rompre de manière plus aléatoire du fait de leur structure plus simple.

L'épaisseur de la matrice joue également un rôle important. Afin que le comportement du microcomposite soit représentatif d'un composite, l'épaisseur de matrice doit être telle que le volume de matrice soit de 50% [Naslain et coll., 1999]. Pour des fibres Hi Nicalon S, qui ont un diamètre moyen de 13  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur de la matrice doit être de 2,5  $\mu\text{m}$ . Si l'épaisseur de la matrice est trop importante, le comportement du composite devient fragile, et plus représentatif de celui de la matrice [Galan, 2007] [Rapaud, 2002]. Si l'épaisseur de matrice est insuffisante, le comportement du microcomposite devient plus proche de celui de la fibre, avec une déformation avant rupture plus importante (Figure VI- 2).

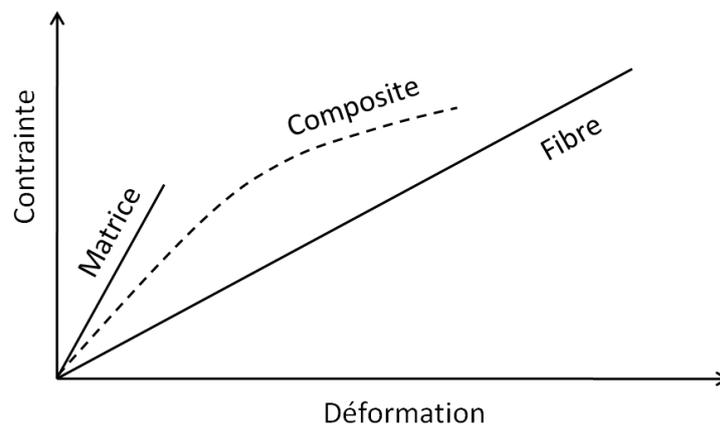


Figure VI- 2 : Comportement mécanique caractéristique d'une matrice céramique, d'une fibre céramique, et d'un composite à matrice céramique

L'épaisseur de matrice déposée doit donc être parfaitement maîtrisée afin de pouvoir obtenir un comportement mécanique satisfaisant. Pour estimer convenablement le comportement mécanique des microcomposites et prendre en compte l'ensemble des sources de dispersion des résultats, il est nécessaire de caractériser une vingtaine de microcomposites.

### **VI-1.3 Caractérisation thermique des microcomposites**

On se propose également de mesurer la diffusivité thermique de microcomposites pour estimer l'influence d'un changement de matrice sur la conductivité thermique des CMC à fibres SiC.

#### **VI-1.3.1 Etat de l'art**

Les études qui portent sur la conductivité thermique des composites SiC<sub>f</sub>/SiC sont nombreuses. R. Yamada et G.E. Youngblood sont certainement les deux auteurs les plus prolifiques sur le sujet. Les mesures de conductivité thermique de composites présentant différentes structures (2D, 3D, unidirectionnels), densifiés par différents procédés (CVI, PIP) et avec différentes fibres (Hi Nicalon, Hi Nicalon S et Tyranno SA3) ont permis de bien comprendre l'importance de chaque constituant sur la conductivité globale du composite [Youngblood et coll., 2004-2] [Youngblood et coll., 2002-1] [Youngblood et coll., 2002-2] [Yamada et coll., 2004]. L'utilisation de différents modèles permet de déterminer la conductivité des fibres et celle de la matrice à partir de la conductivité du composite. Parmi ces modèles, les plus simples sont les modèles en parallèle (Equation VI-1) et le modèle en série (Equation VI-2).

$$k_{c(\text{parallèle})} = V_f \cdot k_f + (1 - V_f) \cdot k_m \quad \text{Equation VI- 1}$$

$$\frac{1}{k_{c(\text{série})}} = \frac{V_f}{k_f} + \frac{(1-V_f)}{k_m} \quad \text{Equation VI- 2}$$

Avec les indices c, m, et f désignant respectivement le composite, la matrice et la fibre, k étant la conductivité thermique et V le volume de chaque constituant.

- ✓ Le modèle parallèle, ou moyenne arithmétique, correspond à la conductivité thermique dans le sens des couches (Figure VI- 3).
- ✓ Le modèle en série, ou moyenne harmonique, correspond à la conductivité thermique perpendiculaire aux couches (Figure VI- 3).

Connaissant la diffusivité du composite ainsi que celle des fibres (ou de la matrice) et la fraction volumique de fibres, il est alors possible d'estimer la diffusivité de la matrice (ou des fibres).

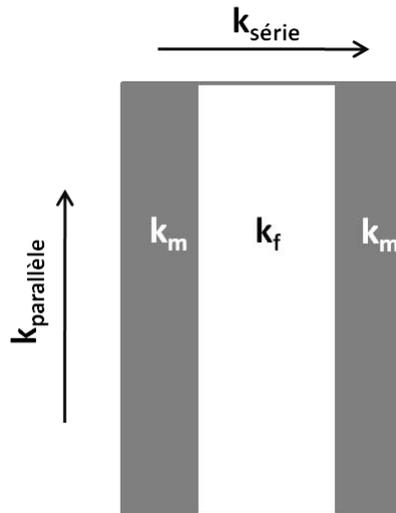


Figure VI- 3 : Conductivité thermique dans le sens des couches, ou perpendiculaire aux couches

Le Tableau VI- 2 répertorie les valeurs de conductivité thermique des matrices SiC calculées par Yamada à partir de la connaissance ou de l'estimation de la conductivité thermique des fibres SiC. Pour l'ensemble des calculs, la porosité (inférieure à 10%) a été négligée.

		Composite	Fibre	Matrice <i>Calculée avec le modèle parallèle</i>	Matrice <i>Calculée avec le modèle en série</i>
Composite Tyranno SA3 / SiC CVI [Yamada et coll., 2004]	Conductivité thermique à température ambiante (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	45 <i>Mesurée</i>	64 <i>donnée fabriquant</i>	35	39
	Conductivité thermique à 1000°C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	24 <i>Mesurée</i>	32 <i>Estimée en divisant par 2 la conductivité à l'ambiante</i>	20	21
Composite Hi Nicalon S / SiC CVI [Yamada et coll., 2004]	Conductivité thermique à température ambiante (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	36 <i>Mesurée</i>	18 <i>donnée fabriquant</i>	48	108
	Conductivité thermique à 1000°C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	20 <i>Mesurée</i>	9 <i>Estimée en divisant par 2 la conductivité à l'ambiante</i>	27	107

Tableau VI- 2 : Tableau récapitulatif des conductivités thermiques des fibres TSA3, HNS et de la matrice SiC CVI

A l'ambiante, où la conductivité thermique des fibres Hi Nicalon S et Tyranno SA3 est connue, les estimations de valeurs de conductivité thermique de la matrice SiC sont très différentes. Pour les composites à fibres TSA3, la conductivité estimée par le modèle parallèle est de  $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , contre  $39 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  par le modèle en série. Compte-tenu du niveau d'incertitude sur ces estimations, du fait de la grande complexité structurale des CMC comparée à la simplicité des modèles utilisés, on peut conclure que les deux modélisations donnent des résultats semblables.

A  $1000^\circ\text{C}$ , où la conductivité thermique de la fibre TSA3 est supposée par Yamada deux fois plus faible que celle à température ambiante, les deux modélisations donnent encore une fois des résultats semblables.

Pour la fibre Hi Nicalon S, à température ambiante, les résultats issus des deux modélisations sont très différents. Il semble que l'utilisation du modèle en série surestime la conductivité thermique de la matrice. Dans les CMC, la matrice qui enrobe les fibres forme un chemin continu pour le transport de la chaleur et le CMC ne peut être considéré comme un empilement de couches. On observe la même tendance à  $1000^\circ\text{C}$  : à l'ambiant comme à  $1000^\circ\text{C}$ , il est peu probable que la conductivité thermique de la matrice SiC soit de l'ordre de  $100 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

La comparaison de la conductivité thermique de la matrice SiC des CMC à base de fibres TSA3 et à base de fibres HNS montre également les limites d'une telle approche : pour un même procédé d'élaboration de la matrice, les calculs indiquent que la matrice dans les CMC à fibres TSA3 est moins conductrice que la matrice dans les CMC à fibres HNS. Ces observations sont incohérentes. Une dernière limite à ces travaux est l'utilisation de valeurs de conductivité thermique des fibres à  $1000^\circ\text{C}$  fixées de manière arbitraire (ici la conductivité thermique à l'ambiante est divisée par deux pour obtenir la conductivité thermique à  $1000^\circ\text{C}$ ).

On voit donc qu'il n'est pas facile d'accéder expérimentalement aux valeurs de conductivité thermique des différents constituants des composites. D'une part, il manque des données concernant la conductivité thermique des fibres SiC en température. D'autre part, la structure très complexe des CMC rend difficile leur modélisation pour en tirer les valeurs de conductivité thermique des différents constituants. L'utilisation de modèles simples tels que les modèles en série et les modèles en parallèle ne permettent pas de décrire précisément les CMC.

Même si cette approche montre rapidement ses limites, l'estimation d'une conductivité thermique de la matrice SiC autour de  $20$  et  $27 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  reste globalement en accord avec les valeurs calculées par Youngblood [Youngblood et coll., 2002-2] [Youngblood et coll., 2004-2], qui se basent sur une description plus précise de la microstructure des CMC. Ce dernier a réalisé des études sur des composites à matrice SiC et fibres Hi Nicalon, élaborés par CVI. Dans un premier temps, la conductivité thermique des fibres Hi Nicalon a été déterminée de manière indirecte. Des fibres, placées dans une direction, sont enrobées par une matrice de conductivité connue. Connaissant les proportions de fibres et de matrice, il est possible de déterminer la conductivité des fibres à partir de la conductivité des pastilles ainsi élaborées en utilisant un simple modèle parallèle [Youngblood et coll., 2001]. A partir de la mesure de la conductivité des CMC, il est possible d'estimer la conductivité thermique de la matrice. Le modèle utilisé, appelé modèle de Hasselman-Johnson, est cette fois plus complexe afin de mieux décrire la microstructure réelle du matériau. La porosité, qui se trouve le plus souvent dans la matrice et non au sein des torons (fils de fibres) est prise en compte ainsi que l'interphase de PyC.

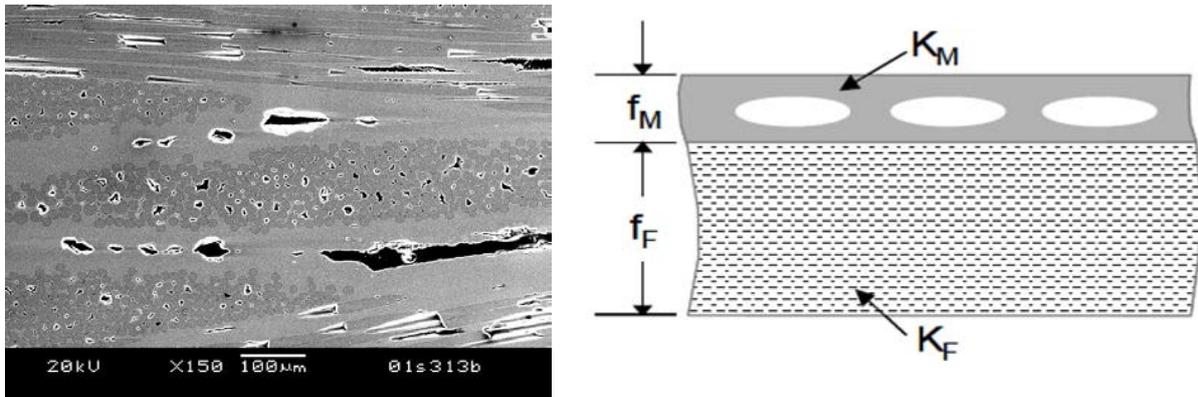


Figure VI- 4 : Schématisation de la microstructure d'un CMC pour la détermination de la conductivité thermique de chaque constituant [Youngblood et coll., 2002-2].  $f$  : fraction volumique de fibres et de matrice,  $k$  : conductivité thermique des fibres et de la matrice

Il est alors possible de déterminer la conductivité thermique de la matrice dans son ensemble (matrice + porosité dans la matrice) et la conductivité thermique intrinsèque de la matrice. A 1000°C la conductivité thermique « intrinsèque » de la matrice (en retirant la part de la porosité) est estimée à 22  $W.m^{-1}.K^{-1}$ .

Par rapport aux travaux menés sur la conductivité thermique des CMC, l'étude sur microcomposite présente un certain nombre d'avantages. Tout d'abord, la géométrie très simple de ces objets (une fibre entouré de matrice) permet l'utilisation du modèle parallèle, qui décrit très bien le microcomposite (voir également Figure VI- 3). On s'affranchit également des nombreuses interfaces matrice/fibre, mais également de la porosité habituellement présente dans les CMC.

A partir de la mesure de la diffusivité longitudinale du microcomposite, il est possible d'estimer la diffusivité thermique de la matrice, connaissant celle de la fibre. Il s'avère donc qu'à partir du microcomposite, la caractérisation thermique de chaque constituant du composite peut être réalisée.

### VI-1.3.2 Mesure de la diffusivité longitudinale de mono filaments par méthode photothermique

Dans la littérature, on trouve peu de méthodes de mesure de la diffusivité thermique de fibres micrométriques. Trois catégories de méthodes sont utilisées pour ce type de mesure. Au sein de ces catégories, deux familles existent.

La première correspond aux méthodes par contact : l'excitation thermique ou la mesure du champ de température nécessite l'utilisation de capteurs intrusifs [Yamane et coll., 2000]. L'utilisation de thermocouples et de colle pour assurer les contacts rend cependant difficile l'utilisation de ce type de caractérisation à haute température.

La seconde famille correspond aux méthodes non intrusives et peut être divisée en deux catégories : il s'agit des méthodes dites optiques (effet mirage [Rosencwaig et coll., 1985], microscopie par photoréflexion) et des méthodes photothermiques (méthode périodique en amplitude de phase [Oksanen et coll., 1997]...). Bien que la microscopie par photoréflexion, développée par Le Houëdec et Rochais soit adaptée à l'étude de matériaux micrométriques, la nécessité d'enrober les fibres pour les polir et obtenir une réflexion correcte limite la caractérisation de tels matériaux à haute température [Le Houëdec et coll., 2004] [Rochais et coll., 2005].

Il apparaît aisément que la caractérisation thermique en température de fibres micrométriques est très délicate. La majorité des travaux recensés dans la littérature se déroulent à température ambiante et pas toujours sur des matériaux microniques comme les fibres SiC : seul Yamane a mis au point une mesure à moyenne température ( $T < 600\text{ °C}$ ) [Yamane et coll., 2000].

Il existe cependant au LCTS une méthode de caractérisation photothermique pour mesurer la diffusivité thermique longitudinale de mono filaments à haute température ( $400\text{°}-2000\text{°C}$ ) Cette méthode a été mis au point par C. Pradere [Pradere, 2004]. Nous proposons de l'utiliser pour la caractérisation thermique des fibres HNS et des microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  et  $\text{SiC}_f/\text{TiC}$ .

#### VI-1.3.2.1 Principe de la mesure

La mesure consiste à générer un échauffement modulé sur la fibre afin de provoquer la diffusion de la chaleur dans la fibre autour de l'excitation. La réponse modulée en température de la fibre est ensuite mesurée de part et d'autre de l'excitation; le déphasage et l'amplitude entre l'excitation et la détection permettent après identification de déduire la diffusivité thermique longitudinale de la fibre à la température T.

#### VI-1.3.2.2 Montage expérimental

Les fibres sont chauffées par effet joule sous vide secondaire et la mesure de la température se fait via un pyromètre dont la gamme de fonctionnement varie entre  $1000$  et  $3000\text{°C}$ . Dans un premier temps, l'étalonnage en température de la fibre est réalisé à l'aide du pyromètre optique bichromatique. La puissance électrique injectée dans la fibre est tracée en fonction de l'écart de température lié aux pertes par rayonnement selon la loi :

$$P_{\text{électrique}} = f(T^4 - T_a^4) \quad \text{Equation VI- 3}$$

Il est donc possible d'extrapoler par régression polynomiale la température en dessous de la limite de détection du pyromètre ( $1000\text{°C}$ ) et de faire des mesures sur une plage de températures allant de  $400\text{°C}$  à  $3000\text{°C}$ .

L'échauffement est généré grâce à un laser DPSS de  $30\text{ mW}$  pour une longueur d'onde de  $488\text{ nm}$  (Figure VI- 5) modulé en fréquence par un hacheur mécanique (de  $5\text{ Hz}$  à  $50\text{ Hz}$ ). La zone soumise au flux de chaleur généré par le laser émet un rayonnement dans l'infrarouge qui est mesuré par un détecteur infra rouge InSb. La variation de température due à l'excitation étant relativement faible ( $\approx 10\text{ K}$ ), on peut supposer que la radiation infra rouge est proportionnelle à la température. Un amplificateur à détection synchrone permet de mesurer le gain et la phase en fonction de la position autour de l'excitation du laser pour une fréquence donnée (par exemple, l'amplitude sur la Figure VI-6). Cette opération est répétée pour différentes fréquences qui varient de  $5\text{ Hz}$  à  $40\text{ Hz}$ . Il suffit ensuite de mesurer la pente de ces deux évolutions (phase et gain en fonction de la position autour de l'excitation) et cela pour différentes fréquences d'excitation. Une minimisation au sens des moindres carrés entre les pentes déterminées et les expressions analytiques de la pente du déphasage et de l'amplitude permet d'identifier la diffusivité thermique  $\alpha$  pour une température donnée.

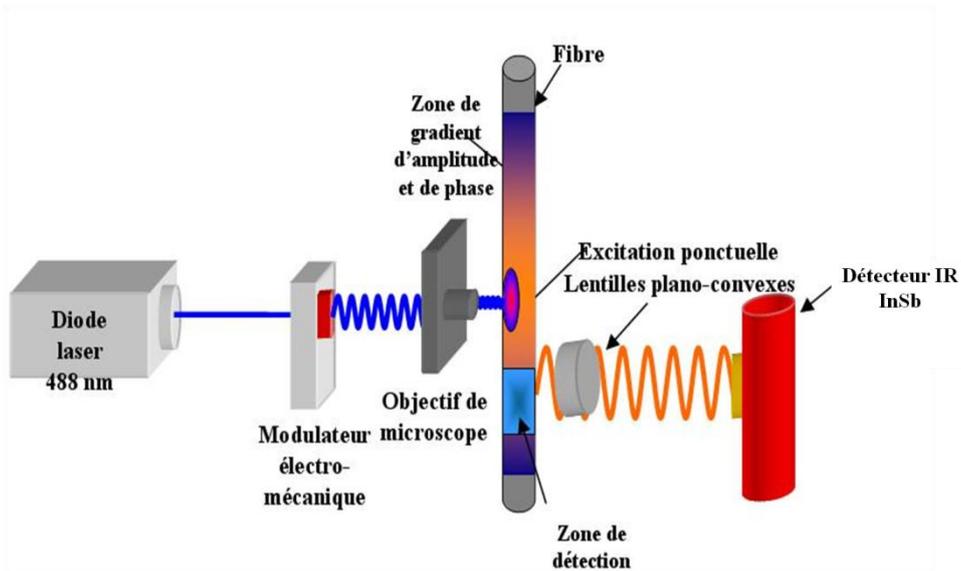


Figure VI- 5 : Schéma de principe de la mesure de diffusivité thermique longitudinale de mono filament [Pradere, 2006]

Comme montré par Pradere, l'identification sur l'amplitude sous estime la diffusivité, alors que celle sur le déphasage a plutôt tendance à la surestimer [Pradere, 2004]. L'identification sur le produit de l'amplitude et du déphasage permet d'obtenir une valeur de diffusivité thermique en bon accord avec la littérature [Pradere et coll., 2006] [Pradere et coll., 2008].

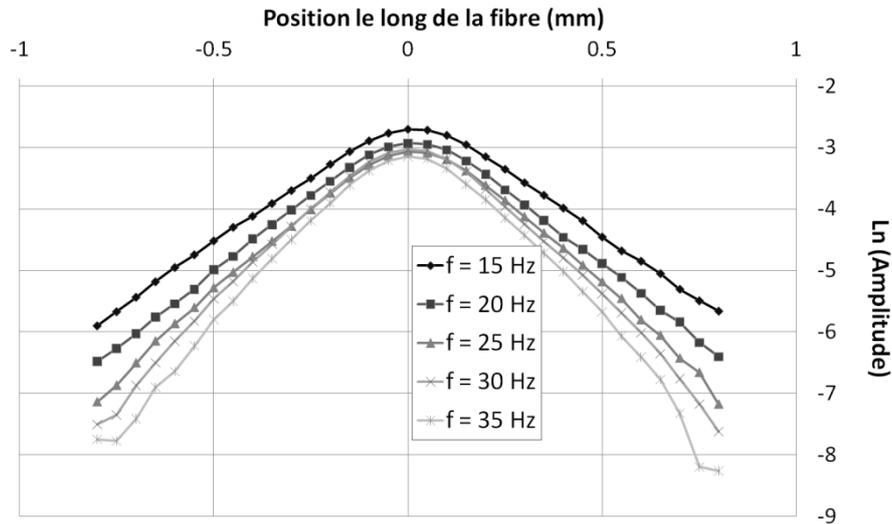


Figure VI- 6 : Evolution du logarithme de l'amplitude autour de l'excitation thermique

La méthode a été validée aussi bien sur des fibres isolantes (fibre céramique Nextel de conductivité égale à  $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) que sur des fibres plus conductrices telles que des fibres de tungstène ( $k = 150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et de carbone [Pradere et coll., 2006] [Pradere et coll., 2008]. La technique semble donc appropriée à l'étude de fibres SiC, dont la conductivité thermique est de  $18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la Hi Nicalon S.

La technique semble également appropriée à la caractérisation de microcomposites, qui sont des objets de diamètre plus important que les fibres SiC ( $\Phi_{\text{HNS}} \approx 13 \mu\text{m}$  et  $\Phi_{\text{micro}} \approx 19 \mu\text{m}$ ), et qui présentent une certaine anisotropie du fait des interfaces matrice/fibre. En effet, Pradere a montré que le diamètre des

mono-filaments n'influe pas sur l'évolution linéaire entre le déphasage et la position par rapport à l'excitation. Ce dernier agira plutôt sur l'influence des pertes subies par le matériau, ceci en raison de la variation de la surface d'échange entre le mono filament et le milieu environnant [Pradere et coll., 2006]. Il a également montré que l'anisotropie entre la conductivité thermique longitudinale et transverse est un point important qui peut engendrer des non linéarités sur une distance d'environ 100  $\mu\text{m}$  par rapport à l'excitation laser pour les cas les plus extrêmes ( $k_L/k_T$  100 et  $k_f = 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [Pradere et coll., 2006]. Il est possible d'estimer l'anisotropie des microcomposites en comparant la conductivité longitudinale, calculée à partir du modèle parallèle, à la conductivité transverse, calculée à partir du modèle en série (voir Figure VI- 3). On choisit dans un premier temps de négliger les résistances de contact aux interfaces fibre/matrice.

Dans le cas d'un microcomposite, pour lesquels les conductivités thermiques de la fibre et de la matrice sont proches (cas des microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ ), la diffusivité transverse et la diffusivité longitudinale sont très proches :

Avec  $k_{\text{HNS}} = 18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $k_{\text{SiC}} = 40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (valeurs trouvées par Yamada [Yamada et coll., 2004]) et  $V_f = 0,5$

$$K_L = 29$$

$$K_T = 25$$

$$k_L/k_T = 1,16$$

$$k_L = V_{\text{HNS}} \cdot k_{\text{HNS}} + (1 - V_{\text{HNS}}) \cdot k_{\text{SiC}}$$

$$\frac{1}{k_T} = \frac{V_{\text{HNS}}}{k_{\text{HNS}}} + \frac{(1 - V_{\text{HNS}})}{k_{\text{SiC}}}$$

Même si les résistances thermiques de contact aux interfaces fibre/matrice ont certainement tendance à réduire la conductivité transverse, il est peu probable qu'elles soient telles que le rapport  $k_L/k_T$  deviennent proche de 100. Le cas des microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{TiC}$ , où la conductivité thermique de la matrice TiC est également proche de celle des fibres HNS, est également favorable. Les microcomposites de l'étude peuvent donc être considérés comme faiblement anisotropes.

### VI-1.3.2.3 Bilan

Les microcomposites et les fibres SiC peuvent être caractérisés par la méthode photothermique précédemment décrite. Le transfert de chaleur peut être supposé unidirectionnel au-delà de la zone perturbée par l'excitation du laser. En effet, cette dernière, souvent inférieure à 20  $\mu\text{m}$  est petite devant la longueur de diffusion  $\mu$  de l'onde thermique qui peut facilement atteindre 500  $\mu\text{m}$ . Un modèle 1D en régime périodique établi suffit donc pour identifier la diffusivité thermique [Pradere, 2004].

Enfin, la technique est très reproductible et une dizaine de fibres sont suffisantes pour obtenir des valeurs fiables de conductivité thermique.

## VI-1.4 Conclusion

Le choix d'étudier des microcomposites est très avantageux. Il permet d'une part d'élaborer des matériaux rapidement en comparaison des macrocomposites qui nécessitent des centaines d'heures d'infiltration, et d'autre part, ces matériaux peuvent être totalement caractérisés, aussi bien d'un point de vue mécanique que d'un point de vue thermique. Enfin, leur comportement est comparable à celui des CMC.

## VI-2 Elaboration des microcomposites

Les microcomposites de l'étude ont été élaborés par CVI pulsée (P-CVI pour Pulsed-CVI). Cette technique dérivée de la CVI, est particulièrement flexible et permet la réalisation de dépôts nano séquencés, de co-dépôt. Cette technique apparaît donc très adaptée à la mise au point de nouveaux CMC.

### VI-2.1 CVI et P-CVI

#### VI-2.1.1 Principe de la CVI

La croissance d'un dépôt par CVI met en jeu une série de processus (Figure VI- 7). Dans un premier temps, les molécules gazeuses réactives sont amenées par convection forcée, après introduction de celles-ci dans le réacteur, jusqu'à la zone chaude du réacteur. La phase gazeuse est alors portée en température, pouvant provoquer des réactions chimiques en phase homogène entre les différentes espèces gazeuses présentes. Cette phase gazeuse ainsi chauffée (et éventuellement modifiée par les réactions homogènes) est amenée par diffusion à la surface du substrat. Il en découle une suite de réactions chimiques entre la phase gazeuse et le substrat, principalement l'adsorption des espèces réactives, les réactions de surface (entre espèces adsorbées, entre espèces adsorbées et le substrat, entre les espèces adsorbées et la phase gazeuse,...) et la désorption des espèces (en particulier les produits de réaction). Les espèces produites lors de la réaction mais aussi les espèces n'ayant pas réagi sont conduites par diffusion en dehors de la zone réactionnelle, puis par convection forcée vers la sortie du réacteur.

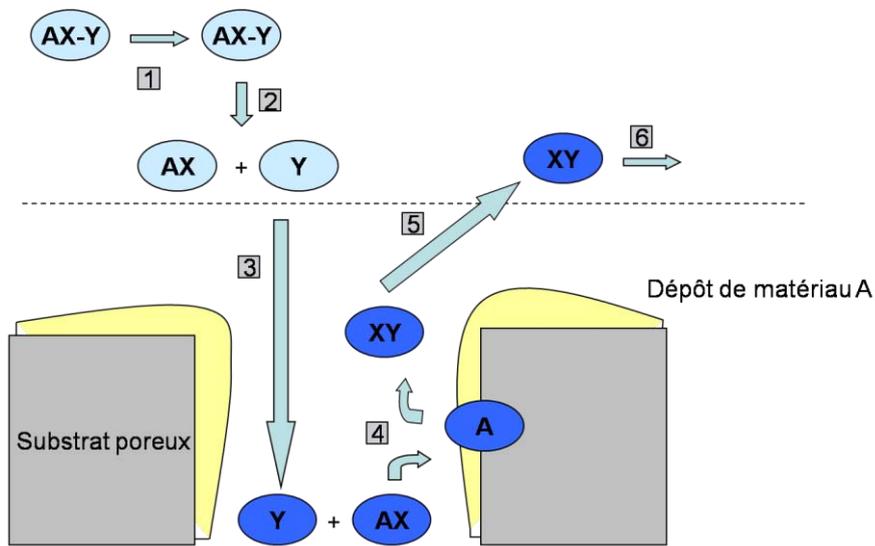


Figure VI- 7 : Schéma de principe du processus de dépôt en phase gazeuse d'un solide A, à partir du précurseur gazeux AX-Y.

Ces étapes étant successives, la plus lente constitue alors l'étape limitante qui détermine la cinétique globale du dépôt. Ainsi, la croissance peut être contrôlée par les processus physiques (transferts de matière) ou par les processus chimiques (réactions).

On peut ainsi définir deux types de régimes :

- ✓ le régime de diffusion, où la cinétique de croissance du dépôt est limitée par la diffusion des espèces,
- ✓ le régime réactionnel où la vitesse de croissance est limitée par les réactions de surface.

Afin d'infiltrer au mieux une préforme fibreuse, il est nécessaire de travailler en régime réactionnel afin que les espèces gazeuses puissent s'infiltrer dans les pores du réseau fibreux avant de boucher les pores [Naslain et coll., 1990].

### VI-2.1.2 CVI Pulsée

Par opposition aux techniques de CVI classiques (où les paramètres restent constants durant le dépôt), la P-CVI repose sur la succession de cycles (que nous appellerons pulses) constitués de trois étapes, au cours desquelles la pression dans le réacteur varie. Un pulse (ou cycle) est constitué de trois phases ou étapes, représentées schématiquement sur la Figure VI- 8.

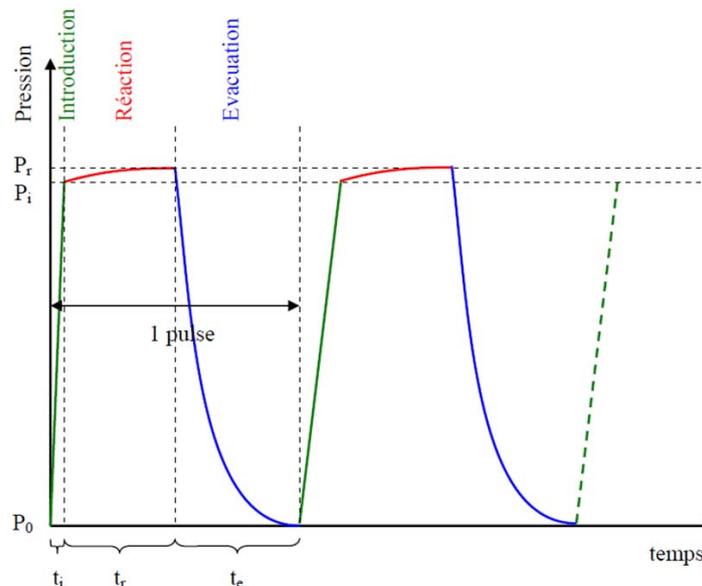


Figure VI- 8 : Représentation schématique de séquences élémentaires de dépôt par P-CVI [Rapaud, 2002]

La première étape est l'introduction des espèces gazeuses dans le réacteur initialement sous vide primaire. Cette étape est caractérisée par un temps d'introduction, notée  $t_i$ , des gaz réactifs. Ce temps est très court, typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de seconde. Les gaz réactifs sont généralement stockés sous pression dans des réservoirs en amont du réacteur, avant d'être injectés simultanément ou successivement. La seconde phase, dont la durée est variable, constitue l'étape de dépôt proprement dite. Elle est caractérisée par un temps de réaction, noté  $t_r$ , allant de quelques dixièmes de seconde à plusieurs dizaines de secondes. On parle aussi de temps de résidence. Cette durée est fixée par l'opérateur en fonction de la qualité du dépôt et de l'infiltration (le cas échéant) souhaitées. La dernière étape est celle de l'évacuation de la phase gazeuse contenue dans le réacteur. Cette étape est également caractérisée par une durée, notée  $t_e$ , qui doit être volontairement la plus courte possible (typiquement quelques secondes), puisqu'aucune réaction n'a a priori lieu lors de cette phase.

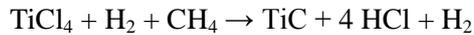
## **VI-2.2 Recherche des conditions d'élaboration du TiC par P-CVI**

L'avantage des microcomposites est que leur élaboration est rapide et permet de s'affranchir des problèmes d'infiltration. Cependant, le but de ce travail est la caractérisation du comportement thermique et mécanique de microcomposites supposés représentatifs de « macrocomposites ». Ces comportements étant intimement liés à la microstructure des éléments constituant le microcomposite, il est nécessaire d'obtenir pour la matrice de TiC la microstructure la plus proche de celle obtenue dans des conditions d'infiltration. Il est donc nécessaire de choisir des conditions d'élaboration de la matrice TiC les plus proches possibles des conditions d'infiltration (faible température et basse pression), et éventuellement adaptables pour l'infiltration de préformes fibreuses.

Afin de définir des conditions optimales d'élaboration de la matrice de TiC par P-CVI, il a été nécessaire de s'inspirer de protocoles d'élaboration existants du TiC par CVI, mais également par CVD. Ces conditions ont ensuite été adaptées au montage de CVI pulsée disponible au LCTS.

### **VI-2.2.1 Précurseurs**

Les dépôts chimiques en phase vapeur de carbure de titane sont réalisés en atmosphère réductrice d'hydrogène en utilisant un précurseur liquide de tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) en présence d'hydrocarbure selon la réaction globale :



La formation de TiC par CVD est basée sur la réduction d'espèces chlorées adsorbées sur la surface du substrat, suivie d'une réaction de ces espèces (carburation). Le tétrachlorure de titane est le précurseur inorganique le plus utilisé pour la CVD du TiC.

En revanche un grand nombre d'hydrocarbures peuvent être utilisés, et la vitesse de dépôt dépend directement de l'instabilité de l'hydrocarbure choisi [Boiteau-Auvray, 1997].

Vandenbulcke a réalisé une étude thermodynamique de la CVD du TiC non stœchiométrique dans le système Ti-C-H-Cl à 1300 - 1500K [Vandenbulke, 1981]. Il a ensuite comparé ses calculs avec les différents résultats expérimentaux utilisant des hydrocarbures divers pour déposer le TiC par CVD. La plupart des études expérimentales et des applications industrielles utilisent le méthane associé au  $\text{TiCl}_4$  pour déposer TiC sous pression réduite à 1300 K. La très grande différence entre les résultats expérimentaux d'auteurs utilisant ce mélange [Jonsson et coll., 1980] et les prévisions thermodynamiques de Vandenbulcke montre clairement que ce système est très loin de l'équilibre thermodynamique. Pour ce mélange, le procédé est limité par la cinétique de décomposition de  $\text{CH}_4$  et la vitesse de dépôt dépend de la pression partielle de  $\text{CH}_4$ . Une sursaturation élevée de méthane est alors nécessaire pour optimiser la vitesse de dépôt et la composition des dépôts de TiC. Rossignol, qui a travaillé sur l'élaboration de composites C<sub>r</sub>-C/TiC (préforme fibreuse de C, pré-densifiée avec du C, puis infiltrée par du TiC) a également montré que l'utilisation de  $\text{CH}_4$  permet effectivement de ralentir suffisamment la cinétique de réaction pour permettre l'infiltration des préformes fibreuses [Rossignol, 1985].

Avec le propane, utilisé par Takahashi pour déposer le TiC dans des réacteurs à parois chaudes, les résultats sont en bon accord avec les calculs thermodynamiques, ce qui prouve qu'avec ce précurseur hydrocarboné, le dépôt de TiC est réalisé dans des conditions très proches de l'équilibre [Takahashi et coll., 1967].

Ces diverses expériences mettent en avant l'influence de la nature de l'hydrocarbure dans le procédé de dépôt chimique en phase vapeur : la limitation cinétique intervient lors de la décomposition de l'espèce carbonée, principalement lorsque le méthane est utilisé. L'utilisation du mélange  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CH}_4$  permet donc de limiter la croissance du dépôt et peut assurer une bonne infiltration des espèces gazeuses au sein de la préforme.

### VI-2.2.2 Influence de la température

Quel que soit le type de réacteur (paroi chaude ou paroi froide) et l'hydrocarbure associé au  $\text{TiCl}_4$ , la température du substrat et de la phase gazeuse sont des paramètres très influents sur la vitesse de croissance du dépôt. La température minimale pour assurer la décomposition du tétrachlorure de titane et former le TiC est de  $900^\circ\text{C}$  et la vitesse de croissance du dépôt augmente jusqu'à la température de  $1100^\circ\text{C}$ . Dans cette gamme de températures, le procédé est limité par des réactions de surface. Au-delà de cette température, la vitesse diminue. Cette diminution de la vitesse serait due à la nucléation en phase homogène qui réduit la concentration effective des réactifs en surface du substrat : le procédé est alors limité par le transfert de masse [Lee et coll., 1973]. Rossignol qui a élaboré des composites C<sub>r</sub>-C/TiC a montré que la température permettant une imprégnation optimale des préformes est de  $950^\circ\text{C}$ . Dans les conditions utilisées par Rossignol pour le système  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , il s'avère que cette température est la valeur la plus élevée du domaine de température où la cinétique de dépôt est régie par les réactions de surface [Rossignol, 1985].

### VI-2.2.3 Influence de la pression

La pression a également un effet sur la vitesse de croissance du dépôt et la taille des grains : ceux-ci diminuent avec la réduction de la pression dans le réacteur [Kim et coll., 1986]. Globalement, les pressions de travail utilisées pour la CVD du TiC vont de quelques kPa à la pression atmosphérique [Lee et coll., 1982]. En ce qui concerne la CVI, des pressions plus faibles de l'ordre de quelques kPa sont utilisées pour ralentir la cinétique de dépôt. Des travaux en « Pulsed Reactive CVI » ont été réalisés à des pressions de l'ordre de 10 kPa et 5 kPa pour la réalisation de dépôts de TiC [Rapaud et coll., 2004], [Jacques et coll., 2005]. Enfin, Rossignol a montré que la pression permettant une imprégnation optimale des préformes est, pour le système  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$  à  $950^\circ\text{C}$ , de 3 kPa [Rossignol, 1985].

### VI-2.2.4 Dilution de la concentration de $\text{TiCl}_4$ (dilution)

La dilution du tétrachlorure de titane est définie de la manière suivante [Montes de Oca-Valero, 2002] :

$$\alpha = \frac{Q_{\text{TiCl}_4} + Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{CH}_4}}{Q_{\text{TiCl}_4}}$$

Equation VI- 4

L'influence de ce paramètre a été étudiée pour le système  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-CH}_4$  à  $1000^\circ\text{C}$  [Stjernberg, 1977]. Lorsque la concentration de tétrachlorure de titane augmente, la vitesse de croissance diminue, en raison de la production de chlorures qui occupent les sites d'adsorption. Des études plus récentes sur la CVD du TiC avec les précurseurs  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-C}_3\text{H}_8$  ont montré que pour des dilutions importantes, proches de 100, la cinétique de dépôt est limitée par le transport des réactifs. Cette étape est moins importante pour des valeurs de dilution inférieures à 75 (augmentation de la pression partielle de

TiCl<sub>4</sub>), où une saturation serait assurée. Dans ce dernier cas, la CVD de TiC est alors limitée par les réactions de surface : pour des dilutions comprises entre 15 et 35, la vitesse de dépôt de TiC est indépendante de  $\alpha$  et de la pression partielle d'hydrogène [Montes de Oca-Valero, 2002], [Boiteau-Auvray, 1997].

### VI-2.2.5 Influence du rapport $m^{C/Ti}$

Le rapport  $m^{C/Ti}$  [Boiteau-Auvray, 1997], qui correspond au nombre d'atome de carbone sur le nombre d'atome de titane dans le mélange gazeux, est également un paramètre important. Des études du système TiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, ont montré que la vitesse de croissance était linéaire jusqu'à des valeurs de  $m^{C/Ti}$  pouvant atteindre 18, cette variation de  $m^{C/Ti}$  n'impliquant pas de variation de composition de TiC<sub>x</sub> (dans tous les cas, la composition est TiC<sub>0,98</sub>) [Eroglu et coll., 1995]. Ce n'est pas le cas avec le propane [Takahashi et coll., 1967], puisque dans des conditions de températures similaires, la vitesse augmente dans un premier temps puis tend à converger lorsque  $m^{C/Ti}$  est proche de l'unité. Au-delà de cette limite, il y aurait formation de suies qui pourraient interrompre la formation de TiC.

### VI-2.2.6 Bilan

Cette courte étude bibliographique a permis de déterminer des plages d'étude des différents paramètres importants pour la CVI isotherme de TiC. La température et la pression de travail ont été limitées respectivement aux domaines 950°C-1000°C et 2-5 kPa ce qui a permis de se placer en régime réactionnel. L'hydrocarbure à privilégier est le méthane qui permet de limiter la vitesse de croissance du dépôt. Le facteur de dilution du TiCl<sub>4</sub> choisi est de l'ordre de 30 et devrait donc être suffisamment élevé pour éviter que les sous chlorures saturant les sites, mais pas trop important pour que la réaction ne soit pas limitée par le transport des espèces réactives au sein de la préforme. L'influence du rapport CH<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub> a été étudié pour des valeurs comprises entre 1 à 18, ce qui d'après la littérature ne conduit pas à la formation de carbone libre.

L'ensemble de ces conditions ont été adaptées à la CVI pulsée (P-CVI) qui a été utilisée pour l'élaboration des composites SiC<sub>f</sub>/TiC.

## VI-2.3 Elaboration de microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC par P-CVI

### VI-2.3.1 Dispositif expérimental

Le réacteur est constitué d'un tube de silice de 60 mm de diamètre. Le four est chauffé par effet résistif (four à paroi chaudes). Il présente une zone quasi isotherme ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) de 50 mm de diamètre sur 200 mm de long. L'introduction des gaz est assurée par des vannes pneumatiques pilotées par un automate. Des réservoirs tampons sont placés en amont du réacteur afin de disposer d'une quantité de gaz suffisante à l'établissement de la pression de travail au sein du réacteur (Figure VI- 9). Les dépôts de pyrocarbone sont effectués à partir de propane, et ceux de TiC à partir du mélange TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>.

Etant données les caractéristiques physico-chimiques du tétrachlorure de titane (précurseur liquide à température ambiante à pression atmosphérique, et pression de vapeur de 1,2 kPa à 20°C [FDS, 2004]), il n'est pas possible d'atteindre une pression suffisante pour injecter le TiCl<sub>4</sub> seul. La solution retenue pour réguler le débit de TiCl<sub>4</sub> consiste à utiliser un dispositif à point de rosée constitué d'un récipient contenant le TiCl<sub>4</sub> liquide (porté à 60°C), surmonté d'une colonne dans laquelle peut régner une température homogène imposée (de l'ordre de 20°C) [Fromentin, 1997]. Les gaz porteurs (H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>) sont introduits et entraînent le TiCl<sub>4</sub> dans la cuve de remplissage. La pression partielle du TiCl<sub>4</sub>

peut alors être contrôlée puisqu'il existe une relation entre la pression partielle de  $\text{TiCl}_4$  (égale à la pression de vapeur saturante de  $\text{TiCl}_4$ ), la pression partielle des gaz porteurs (très proche de la pression totale dans la colonne), et la dilution  $\alpha$  [Rossignol, 1985].

$$\frac{P_{GV}}{P_{\text{TiCl}_4}} = \frac{Q_{GV}}{Q_{\text{TiCl}_4}} \approx \alpha$$

Equation VI- 5

La dilution du  $\text{TiCl}_4$  est donc contrôlée en fixant la température dans la colonne à point de rosée, ainsi que la pression dans la colonne et la cuve de remplissage (via les débits des gaz porteurs). Avec une dilution fixée (et donc la concentration de  $\text{TiCl}_4$ ), le rapport  $m^{C/Ti}$  est contrôlé via le rapport  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (débitmètres  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  sur la Figure VI- 9).

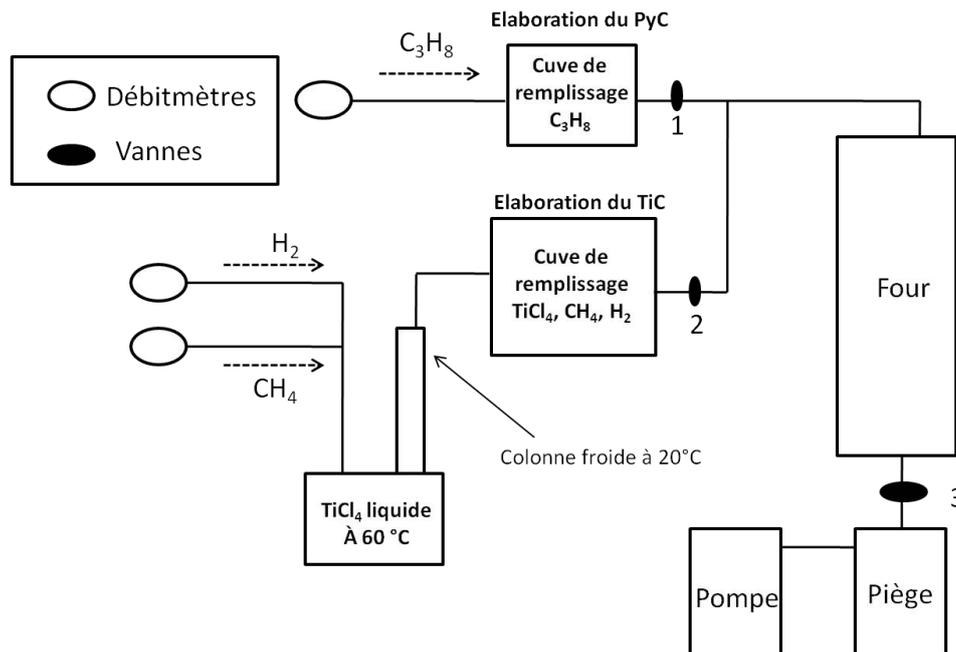


Figure VI- 9 : Représentation schématique du montage expérimental de la P-CVI automatisé

L'automate permet de gérer les pressions dans les cuves de remplissage en amont du four (via les débitmètres de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  et  $\text{H}_2$ ), mais également la pression de travail dans le four via le réglage optimum des temps d'ouverture de la vanne 2 pour l'introduction du mélange  $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ . Il est également possible de contrôler le temps de réaction et le temps de vidange des espèces dans le four de travail grâce à la vanne 3.

Les échantillons (fibres et substrats plans) sont fixés à l'aide de colle carbone sur un cadre en graphite que l'on suspend dans le four au niveau de la zone chaude. Des bouchons de diffusion (plaque de Papyex) sont placés de part et d'autre des échantillons afin de garantir une zone chaude ayant des caractéristiques les plus homogènes possibles (température, concentrations d'espèces réactives...).

Enfin, des pièges à azote liquide sont disposés en sortie de four pour condenser et immobiliser les sous produits de réaction potentiellement nocifs et pouvant dégrader la pompe à vide.

### VI-2.3.2 Elaboration du TiC par P-CVI

#### VI-2.3.2.1 Choix des conditions de dépôt

Des gammes de conditions de dépôt du TiC par P-CVI ont été étudiées à partir des conditions de dépôt par CVD et CVI de la littérature. Différentes températures (dans la gamme 900-1000°C), pressions (2-5 kPa), dilution  $\alpha$  et rapport  $m^{C/Ti}$  ont été testées. L'étude succincte des différentes conditions d'élaboration du TiC a permis de converger rapidement vers des conditions opératoires permettant d'élaborer des dépôts de TiC à la microstructure caractéristique de matrices CVI (taille de grains nanométriques...). Des dépôts de TiC ont d'abord été élaborés sur des substrats plan de SiC afin de mener une caractérisation complète du matériau obtenu. Les conditions retenues sont présentées dans le Tableau VI- 3.

Dépôt	TiC
Précurseur	TiCl <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	4
$\alpha$	35
$m^{C/Ti}$	7
Température four (°C)	950
Pression four (kPa)	4
Temps d'ouverture (s)	0,3
Temps de résidence (s)	5
Temps de pompage (s)	1

Tableau VI- 3 : Conditions de dépôt du TiC par P-CVI

#### VI-2.3.2.2 Caractérisation physico chimique

Le diagramme de diffraction des rayons X reporté sur la Figure VI- 10 montre que l'on obtient le TiC<sub>x</sub> de structure cfc (JCDPS 32-1383) avec une légère orientation préférentielle selon les plans (220). On observe également une légère contribution du substrat SiC due à la pénétration des rayons X sur 8,5  $\mu$ m (pour un angle d'environ 70°) alors que le dépôt ne fait que 7,5  $\mu$ m.

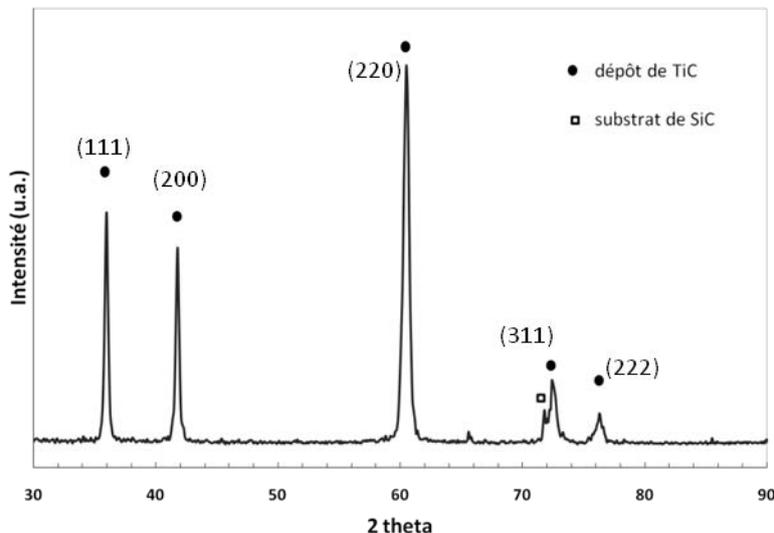


Figure VI- 10 : Diagramme de DRX d'un dépôt caractéristique de TiC élaboré dans le système TiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>

L'analyse par micro sonde X a permis de déterminer la stœchiométrie du TiC ainsi élaboré, et a également mis en évidence la présence d'oxygène, à hauteur de 3,8%. Comme pour le TiC fritté par SPS, il n'est pas aisé de déterminer si l'oxygène provient de l'oxydation de surface des matériaux ou de la présence d'oxygène en substitution du carbone. La spectroscopie Raman a permis par ailleurs de confirmer que malgré un excès en carbone prononcé dans le mélange réactionnel, il n'y avait pas de carbone résiduel (pas de bande à  $1450\text{ cm}^{-1}$ ).

Comme le montre le cliché MET (Figure VI- 11) le dépôt présente une structure colonnaire. Les grains de TiC ont une structure cubique de taille inférieure à 50 nm (Figure VI- 13), mais alignés sous forme de colonnes perpendiculaires à la surface (colonnes 1  $\mu\text{m}$  de long environ, mises en évidence sur le cliché FN de la Figure VI- 12). Le cliché de diffraction confirme le caractère nano du TiC ainsi élaboré (Figure VI- 14).

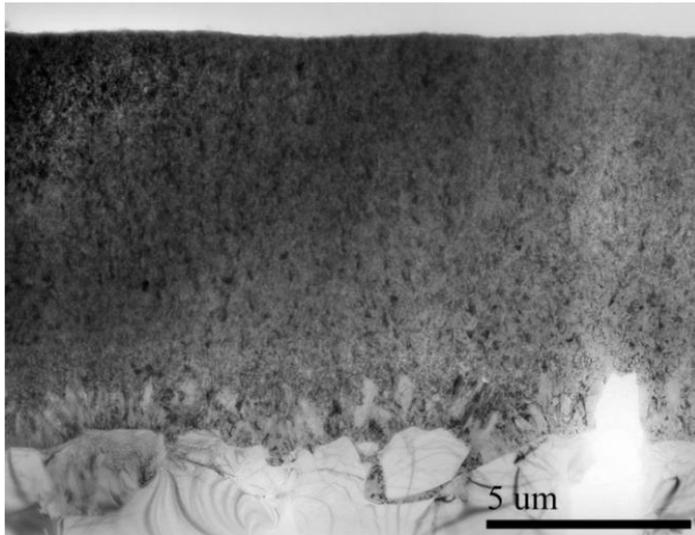


Figure VI- 11 : Observation MET du dépôt de TiC par P-CVI sur substrat plan de SiC

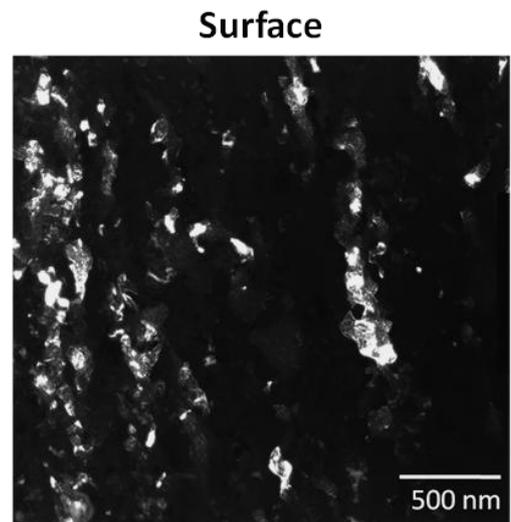


Figure VI- 12 : Cliché FN du TiC de structure colonnaire

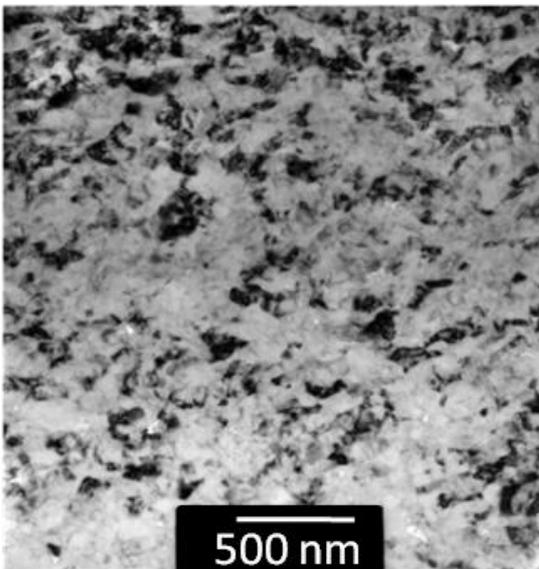


Figure VI- 13 : Cliché FC du TiC de structure nanométrique

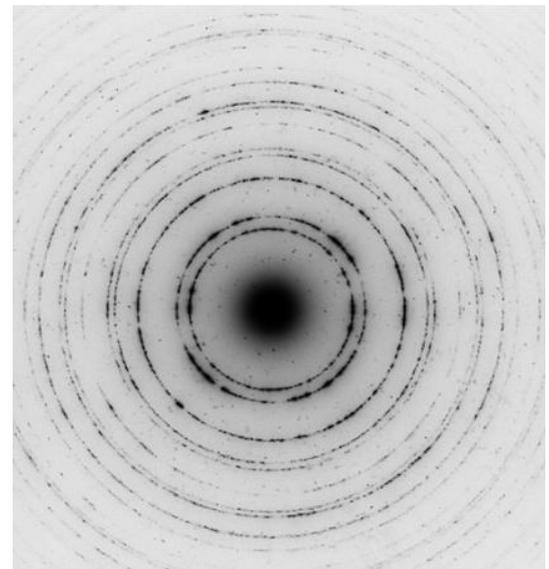


Figure VI- 14 : Cliché de diffraction du TiC

La vitesse de dépôt obtenue avec de telles conditions est de  $0,8\ \mu\text{m/h}$ . Il est ainsi possible de réaliser des microcomposites en 4 heures de temps de dépôt. Ces vitesses, relativement lentes sont

représentatives des conditions réelles d'infiltrations et permettent d'obtenir une microstructure représentative de celle de la matrice des CMC infiltrée par voie gazeuse.

Dans le cas de dépôts sur fibres, réalisés avec ces mêmes conditions, on retrouve la microstructure colonnaire, avec des vitesses de dépôt équivalentes (Figure VI- 15).

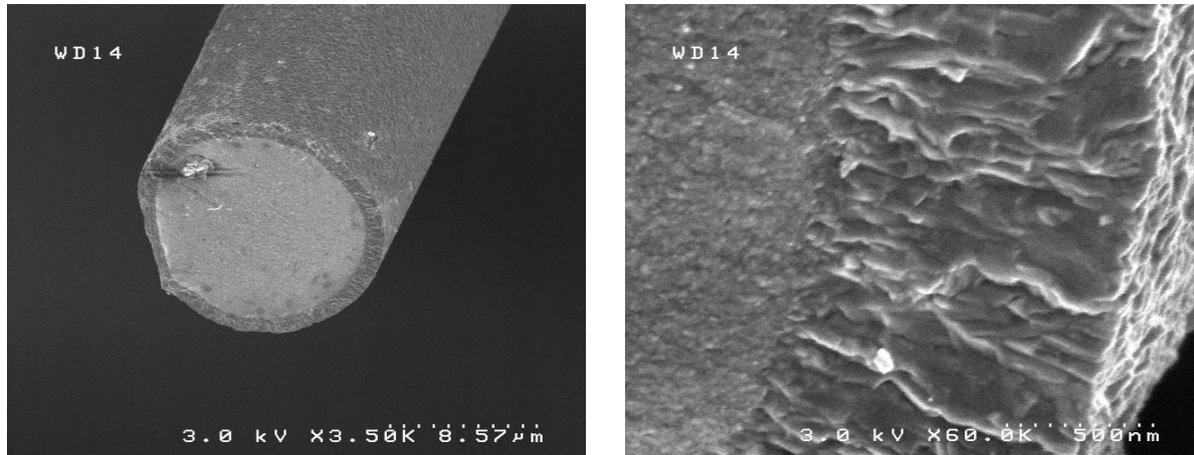


Figure VI- 15 : Fractographie de dépôt de TiC sur des fibres Hi Nicalon S

Ces conditions d'élaboration du TiC ont été sélectionnées pour la réalisation du TiC matriciel des microcomposites.

### VI-2.3.3 Elaboration de microcomposite SiC<sub>f</sub>/TiC

La mise au point de microcomposites nécessite de déposer successivement sur les fibres une couche d'une centaine de nm de PyC, puis la matrice TiC. L'interphase de PyC doit avoir une structure lamellaire, capable de dévier les fissures. L'élaboration par P-CVI du PyC est relativement connue et des conditions définies par Lagrange sur cette même installation permettent d'élaborer du PyC satisfaisant les critères d'une interphase déviatrice de fissures [Lagrange, 2006]. Les conditions retenues pour l'élaboration des microcomposites sont présentées sur la Figure VI- 16.

Le PyC obtenu présente une structure lamellaire avec une épaisseur de 200-300 nm. La vitesse de dépôt du PyC est de 0,6 μm/h. Pour obtenir un volume de matrice proche de 50 %, avec des fibres Hi Nicalon S d'un diamètre moyen de 13 μm, environ 2,5 μm de TiC ont été déposés. Il est cependant délicat de contrôler de manière précise l'épaisseur du dépôt de TiC. Cette difficulté est souvent rencontrée dans les études sur ce type de matériaux [Rapaud, 2002] [Galan, 2007] et peut conduire à une certaine dispersion des résultats concernant le comportement mécanique (comportement fragile ou élastique selon l'épaisseur déposée).

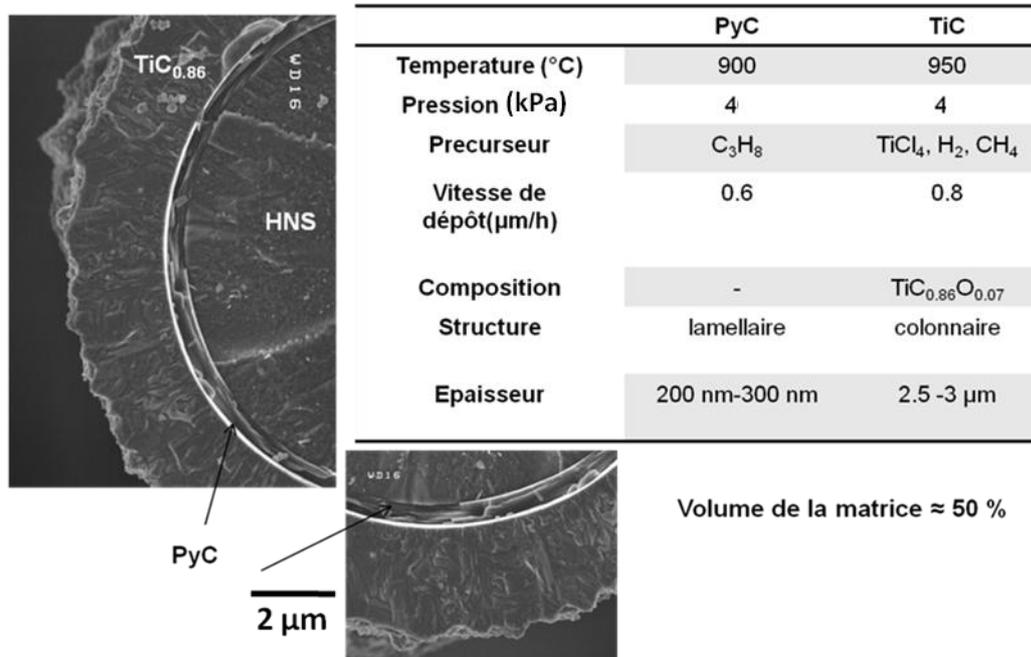


Figure VI- 16 : Conditions de dépôt du TiC et du PyC pour la réalisation de microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC

## VI-3 Caractérisation des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC

### VI-3.1 Caractérisation mécanique des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC

#### VI-3.1.1 Conditions des essais de traction

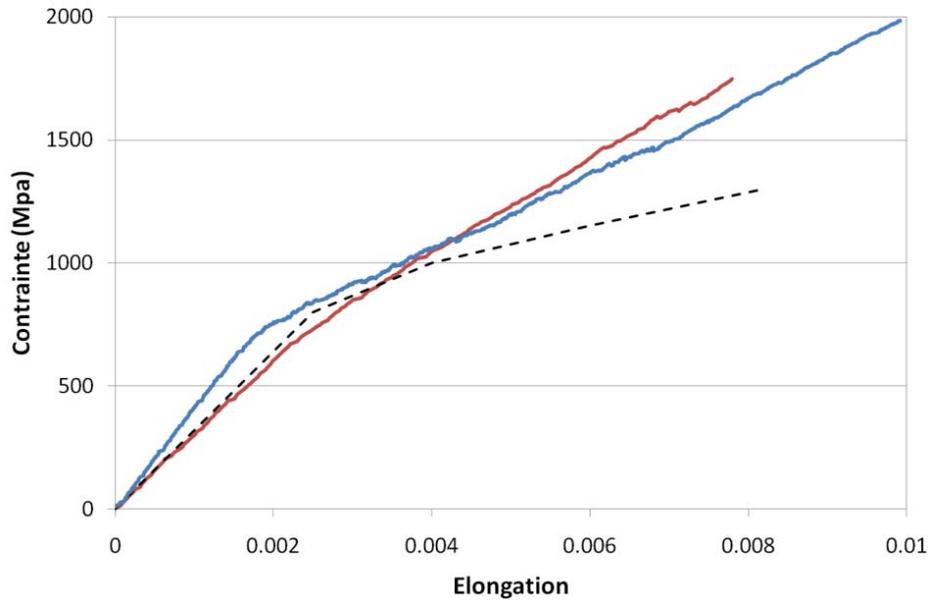
Les essais de traction monotone à température ambiante ont été réalisés sur un montage constitué d'une rampe à moteur pneumatique dotée d'un capteur de force, accompagnée d'un détecteur de déplacement de la rampe ainsi que d'un détecteur de déplacement à induction électromagnétique. Les essais sont pilotés grâce à un programme Labview développé précédemment au LCTS qui permet le traitement des données. Différentes longueurs de jauges (respectivement 10, 25 et 40 mm) ont été utilisées pour déterminer la complaisance de la machine. Elle a été calculée par la méthode usuelle suivant la norme [NF EN 1007-5]. Elle est estimée à 0,16 mm/N. La mesure du diamètre des microcomposites a été réalisée par observations MEB. Ces observations ont notamment été réalisées sur les faciès de rupture, permettant a posteriori de calculer la contrainte appliquée et donc de connaître la contrainte à rupture du microcomposite.

Le comportement mécanique des microcomposites peut donner une première information sur le comportement mécanique de composites à matrice TiC et fibres SiC. Il est possible d'accéder pour chaque échantillon testé :

- ✓ Au diamètre de la fibre
- ✓ A la déformation à rupture ( $\epsilon^r$ )
- ✓ A la contrainte à rupture ( $\sigma^r$ )
- ✓ Au module de Young (E)

### VI-3.1.2 Résultats

Le comportement le plus souvent rencontré correspond à celui d'un matériau élastique endommageable. La Figure VI- 17 présente deux courbes caractéristiques des essais de traction effectués sur ces matériaux. Ces composites ne présentent pas un comportement fragile avec une rupture nette après une faible déformation. En effet, la courbe contrainte/déformation est caractéristique des CMC, de type élastique endommageable, avec une déformation élastique dans un premier temps, suivie d'une déformation due à la fissuration du composite. Il semble donc que l'interphase joue son rôle de fusible mécanique.



**Figure VI- 17 : Courbe contrainte/ déformation pour un microcomposite SiC<sub>f</sub>/TiC représentatif**  
**Courbes rouge et bleu : ce travail**  
**Courbe noire en pointillés : Micro composite SiC<sub>f</sub>/SiC [Rapaud, 2002]**

Le module de Young dans la partie linéaire de la courbe Contrainte = f (Déformation), estimé à  $397 \pm 63$  GPa est de l'ordre de grandeur de celui estimé par la loi des mélanges (voir Tableau VI- 4).

$E_c = V_m E_m + V_f E_f + V_i E_i$		
	Module de Young (GPa)	Fraction volumique (%)
Matrice TiC	410-510 [Pierson, 1996]	0,5
Fibre Hi Nicalon S	372-420 [Henager et coll., 2004]	0,5
<b>391 GPa &lt; E &lt; 460 GPa</b>		

**Tableau VI- 4 : Estimation du module de Young des microcomposites par la loi des mélanges**

La partie linéaire de la courbe Contrainte = f (Déformation), qui correspond au domaine où la matrice n'est pas encore fissurée, s'étend jusqu'à des déformations de 0,15 - 0,2 %, pour une contrainte d'environ 750 MPa.

Au delà, l'apparition de fissures qui se propagent de la matrice vers la fibre conduit à une déliaison à l'interface fibre/interphase : la fissure est déviée au niveau de l'interphase de pyrocarbone et ne se propage pas dans la fibre (Figure VI- 18). Au-delà du domaine de déformation élastique, un comportement plateau (voir Figure VI- 17) est observé pour la majorité des microcomposites, suggérant l'existence d'une interaction fibre/matrice plutôt faible et une faible densité de fissures matricielles. Cette déliaison de la fibre et de la matrice se traduit par une diminution du module de Young (diminution de la pente sur la courbe Contrainte = f (Déformation)). La charge est alors exclusivement supportée par la fibre jusqu'à une déformation de l'ordre de 0,6 % avant rupture totale de l'échantillon.

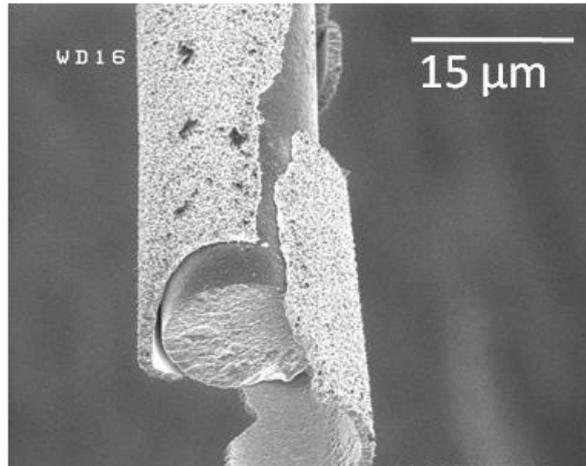


Figure VI- 18 : Faciès de rupture après essai de traction sur microcomposite

Ce processus de déviation de fissure au niveau de l'interphase de pyrocarbone conduit souvent à l'observation d'un « berceau de matrice » comme nous l'observons sur les clichés MEB de la Figure VI- 19-a et b : on observe alors une fissuration de la matrice qui est déviée au niveau de l'interface fibre/interphase sur une dizaine de µm avant la rupture de la matrice. Les spécimens présentant des comportements type composite montrent des faciès de rupture où la décohésion entre le TiC et le PyC est souvent importante alors qu'il est observé une liaison très forte entre le SiC et le PyC : le PyC reste sur la fibre SiC. Des analyses par spectroscopie des électrons Auger confirment ce résultat, puisqu'on met en évidence une diffusion du C plus importante dans la fibre que dans le TiC (diffusion de C sur une profondeur d'environ 60-70 nm dans la fibre contre 25 nm dans le TiC), confirmant une meilleure accroche du PyC sur la fibre que sur la matrice.

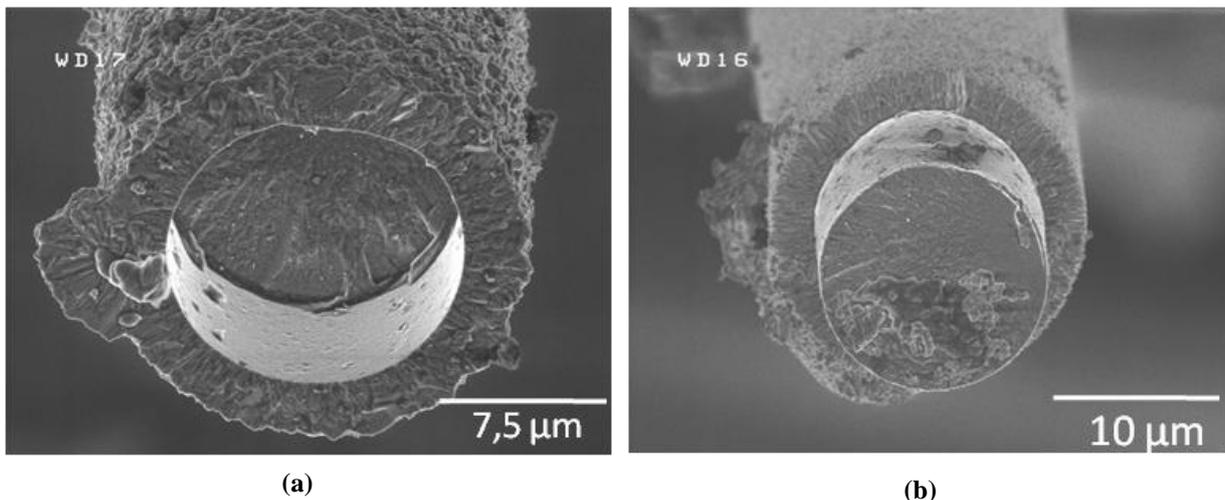


Figure VI- 19 : Faciès de rupture des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC après un essai de traction

Bien qu'il y ait peu d'études sur les microcomposites, il est possible de comparer nos résultats avec des microcomposites SiC<sub>f</sub>/SiC élaborés par Rapaud [Rapaud, 2002] (Tableau VI- 5). Ces composites ont été élaborés à partir de fibres Hi Nicalon, et présentent des interphases de PyC ou nano séquencées PyC/TiC afin d'en améliorer le comportement mécanique. Même si les fibres utilisées sont différentes, on constate que nos valeurs sont du même ordre de grandeur, et que l'utilisation du TiC comme matrice d'un microcomposite à fibres Hi Nicalon S conduit à des propriétés plutôt satisfaisantes. La comparaison des courbes contrainte/déformation est également reportée sur la Figure VI- 17.

	V <sub>f</sub> (%)	ε <sup>e</sup> (%)	σ <sup>e</sup> (Mpa)	ε <sup>r</sup> (%)	σ <sup>r</sup> (Mpa)
SiC <sub>f</sub> /TiC Interphase PyC ce travail	52	0,19 (0,1)	724 (200)	0,64 (0,21)	1740 (500)
SiC/SiC Interphase PyC [Rapaud, 2002]	64	0,27 (0,1)	1022 (274)	0,66 (0,32)	1377 (332)
SiC/SiC Interphase nano séquencée PyC-TiC [Rapaud, 2002]	52	0,27 (0,06)	910 (132)	0,71 (0,19)	1544 (240)

Tableau VI- 5 : Résultats sur les essais de tractions monotones sur les microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC. Comparaison [Rapaud, 2002]. Entre parenthèses : écarts types

### VI-3.1.3 Conclusion

Malgré des propriétés thermomécaniques du TiC différentes de celles des fibres Hi Nicalon S, le comportement mécanique de composite SiC<sub>f</sub>/TiC est caractéristique de celui des SiC<sub>f</sub>/SiC, de type élastique endommageable. Ces premiers résultats sont encourageants. Ils devront être confirmés par l'étude du comportement mécanique des SiC<sub>f</sub>/TiC aux échelles supérieures.

## VI-3.2 Caractérisation thermique des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC

On se propose de mesurer dans un premier temps la diffusivité thermique de fibres SiC, et plus particulièrement de fibres Hi Nicalon S à 1000°C. Dans un second temps, la diffusivité thermique de micro composites SiC<sub>f</sub>/SiC et SiC<sub>f</sub>/TiC dans la gamme 800°C-1000°C a été déterminée. Le comportement thermique de ces deux objets supposés représentatifs du comportement d'un composite a été comparé. A partir de ces mesures et de la connaissance de la diffusivité de la fibre, ainsi que de la fraction volumique de matrice, la diffusivité thermique des matrices SiC et TiC élaborées par CVI a pu être estimée.

### VI-3.2.1 Etude de la diffusivité thermique de fibres SiC

Il y a peu de données de diffusivité thermique des fibres SiC en température. Couramment, on retrouve des valeurs de conductivité thermique pour deux températures : à température ambiante et à 600°C (Tableau VI- 6). Ces valeurs sont données par les fabricants de fibres, lesquels ne précisent pas la technique utilisée.

	Conductivité thermique à température ambiante ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Conductivité thermique à 600°C ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
Fibre Tyranno SA3 [Yamada et coll., 2002]	60	34
Fibre Hi Nicalon S [Ichikawa, 2000]	18,3	16,3

Tableau VI- 6 : Conductivité thermique des fibres HNS et TSA3 à l’ambiante et à 600°C

La conductivité thermique des fibres Hi Nicalon, Hi Nicalon S et Tyranno SA a également été déterminée jusqu’à 1000°C de manière indirecte comme décrit précédemment [Youngblood et coll., 2004-2]. Il n’y a en revanche pas de mesure directe de la conductivité thermique des fibres SiC à haute température. On se propose donc de déterminer la diffusivité thermique de ces fibres par méthode photothermique dans la gamme d’intérêt 800°C-1000°C.

La diffusivité thermique de fibres Hi Nicalon S (notée HNS) a été mesurée de 400°C à 1400°C (Figure VI- 20). Elle est comparée à la diffusivité de la fibre Tyranno SA3 (notée TSA3), mais également avec les diffusivités thermiques de la HNS et de la TSA3 fournies par les fabricants.

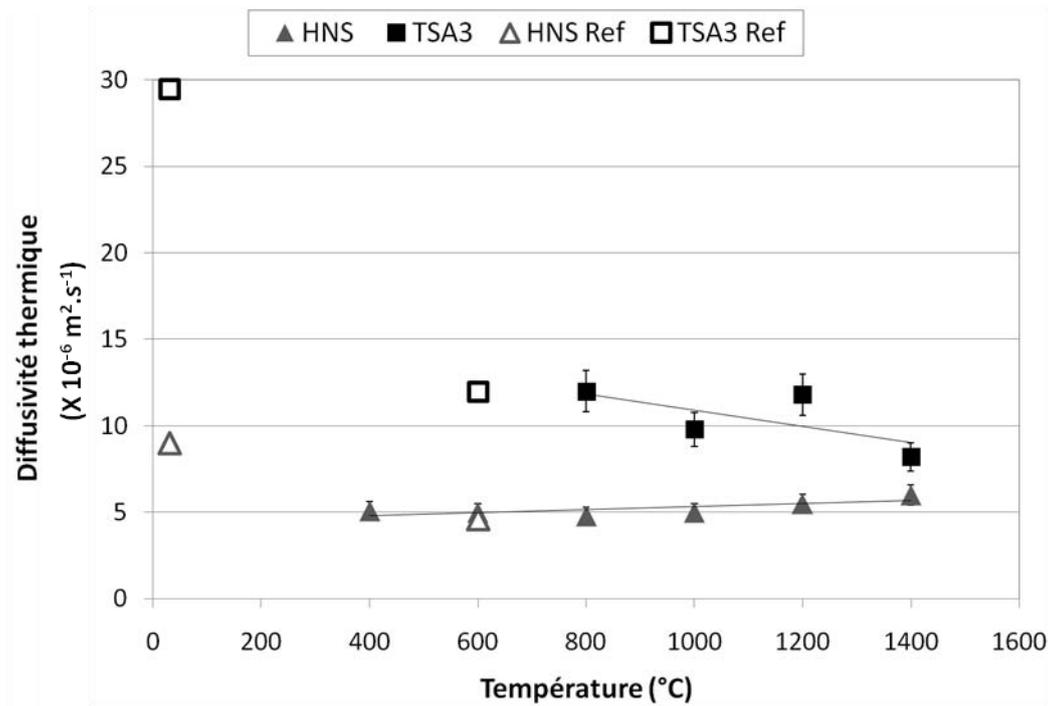


Figure VI- 20 : Diffusivité thermique en fonction de la température de fibres SiC

Contrairement au SiC fritté, on constate que la diffusivité thermique des fibres Hi Nicalon S est plutôt faible (à 400°C, de l’ordre de  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  contre  $19 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pour le SiC fritté par SPS) et peu dépendante de la température de 400°C à 1000°C. Ce comportement est expliqué par la structure nanométrique de cette fibre ( $\Phi_{\text{grains}} = 20 \text{ nm}$ ) : les joints de grains, présents en très grand nombre du fait de la structure nanométrique sont de véritables résistances thermiques qui limitent dès les basses températures le libre parcours moyen des phonons. La conductivité devient indépendante de la température. La légère augmentation au-delà de 1000°C peut être expliquée par une probable modification de la microstructure de la fibre en température (croissance des grains lors de l’essai par exemple). A 600°C, la diffusivité thermique mesurée est en très bon accord avec la diffusivité thermique indiquée dans la littérature (écart de 12 % à 600°C).

Egalement en accord avec la littérature, la diffusivité de la Tyranno SA3 est bien supérieure à celle de la Hi Nicalon S et diminue avec la température. La taille des grains plus importante dans la TSA3 explique la différence de comportement des deux fibres ( $\Phi_{\text{grains}} = 150 \text{ nm}$  pour la TSA3, et  $\Phi_{\text{grains}} = 20 \text{ nm}$  pour la HNS). Même si l'écart entre la HNS et la TSA3 diminue avec la température, la diffusivité de la TSA3 reste bien supérieure à celle de la HNS dans la gamme  $800^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ . Dans la logique d'optimisation de la conductivité thermique des CMC, c'est bien la TSA3 qui devrait être utilisée, si toutefois elle permet d'obtenir un comportement mécanique du CMC au moins égal à celui obtenu avec la HNS.

L'écart relativement faible entre les valeurs expérimentales et les valeurs issues de la littérature permet de valider la démarche. La comparaison de la diffusivité de la fibre Hi Nicalon S à celle de la fibre Tyranno montre également que la technique est suffisamment sensible pour différencier le comportement thermique de différentes fibres.

Ces mesures de diffusivité thermique des fibres Hi Nicalon S et Tyranno SA3 sont les premières du genre, et vont permettre de mieux comprendre la part de la matrice et de la fibre dans la conductivité thermique des microcomposites.

La mesure de la diffusivité thermique de micro composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  et  $\text{SiC}_f/\text{TiC}$  a été entreprise sur ce même banc de mesure.

### VI-3.2.2 Comparaison de la diffusivité thermique de micro composites $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ et $\text{SiC}_f/\text{TiC}$

#### VI-3.2.2.1 Diffusivité des microcomposites $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

Des microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  avec des fibres HNS et un pourcentage de matrice proche de 63 % (épaisseur de la matrice SiC égale à  $4,8 \mu\text{m}$ ) ont été élaborés par C. Sauder au LCTS. La diffusivité thermique de ces matériaux a été mesurée à  $1000^{\circ}\text{C}$ , puis comparée à celle de « macrocomposites » 3D, avec différentes fibres, mais tous infiltrés par CVI. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau VI- 7.

	Diffusivité à $1000^{\circ}\text{C}$ ( $\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
<b>Microcomposite HNS/SiC CVI</b> <i>ce travail</i>	<b><math>5,7 \pm 0,6</math></b>
<b>HN/SiC CVI 3D</b> [Youngblood et coll., 2004-2]	<b>3,2</b>
<b>HNS/SiC CVI 3D</b> [Yamada et coll., 2004]	<b>6</b>
<b>TSA3/SiC CVI 3D</b> [Yamada et coll., 2004]	<b>8</b>

Tableau VI- 7 : Diffusivité thermique de micro composite et de composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  à  $1000^{\circ}\text{C}$

Malgré des structures très différentes pour les composites et les microcomposites (porosité, renfort 3D et non unidirectionnel pour les composites) les diffusivités thermiques à haute température des microcomposites et des composites 3D sont très proches, légèrement supérieures à la diffusivité

thermique des fibres seules. La diffusivité thermique de la matrice SiC CVI est donc supérieure à celle des fibres (puisque la diffusivité du composite suit la loi des mélanges). On constate également que la diffusivité thermique des microcomposites HNS/SiC étudiés dans ce travail est supérieure à celle des composites avec fibre Hi Nicalon, mais inférieure à celle des composites à fibre Tyranno SA3. Il semble donc que la diffusivité thermique des microcomposites est effectivement représentative de celle des macrocomposites.

### VI-3.2.2.2 Diffusivité des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC et comparaison avec les SiC<sub>f</sub>/SiC

Les microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC précédemment élaborés ont été étudiés. La diffusivité thermique des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC pour différentes températures (Figure VI- 21) est comparée à celle des microcomposites SiC<sub>f</sub>/SiC. Sur l'ensemble de la plage de températures, les diffusivités thermiques sont comprises entre  $5 \times 10^{-6}$  et  $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et sont peu dépendantes de la température. Ceci peut sembler contradictoire avec l'évolution attendue de la diffusivité thermique du TiC, qui augmente généralement avec la température. Cependant, cette augmentation est généralement plus marquée en dessous de 1000°C. Au-delà de cette température, l'évolution de la diffusivité thermique avec la température est généralement plus faible. De plus, le pourcentage volumique de la fibre étant de l'ordre de 50 %, il est normal que la diffusivité thermique du microcomposite SiC<sub>f</sub>/SiC soit très influencée par celle de la fibre, qui dépend peu de la température.

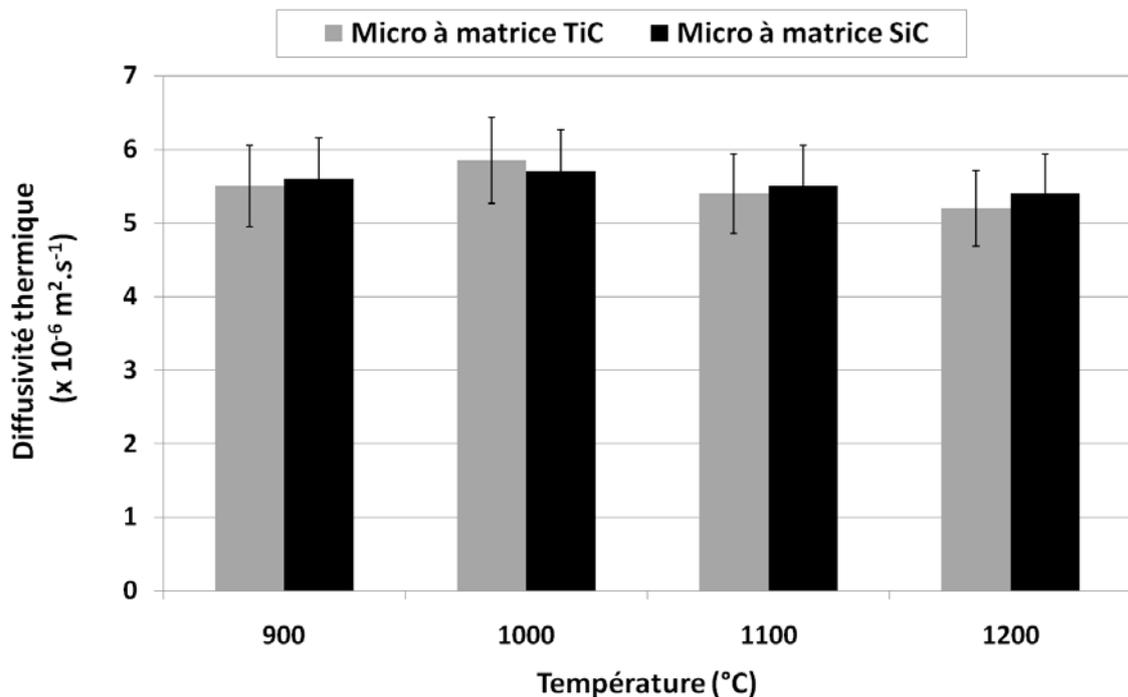


Figure VI- 21 : Comparaison de la diffusivité thermique des microcomposites matrice SiC et TiC

La comparaison des diffusivités thermiques des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC et SiC<sub>f</sub>/SiC est délicate car les épaisseurs de matrice ne sont pas identiques (4,8 µm de matrice SiC contre 3 µm de matrice TiC). On remarque cependant que la diffusivité thermique des microcomposites est supérieure à celle des fibres, ce qui indique que la diffusivité des matrices SiC et TiC est supérieure à celle des fibres Hi Nicalon S. A partir de ces valeurs et de la fraction volumique de matrice, la conductivité thermique des matrices TiC et SiC dans les microcomposites a pu être estimée.

### VI-3.2.3 Estimation de la diffusivité des matrices SiC et TiC

Dans le cas des microcomposites, le modèle parallèle semble bien adapté. Il est effet possible de faire une analogie électrique dans un cas aussi simple (Figure VI- 22).

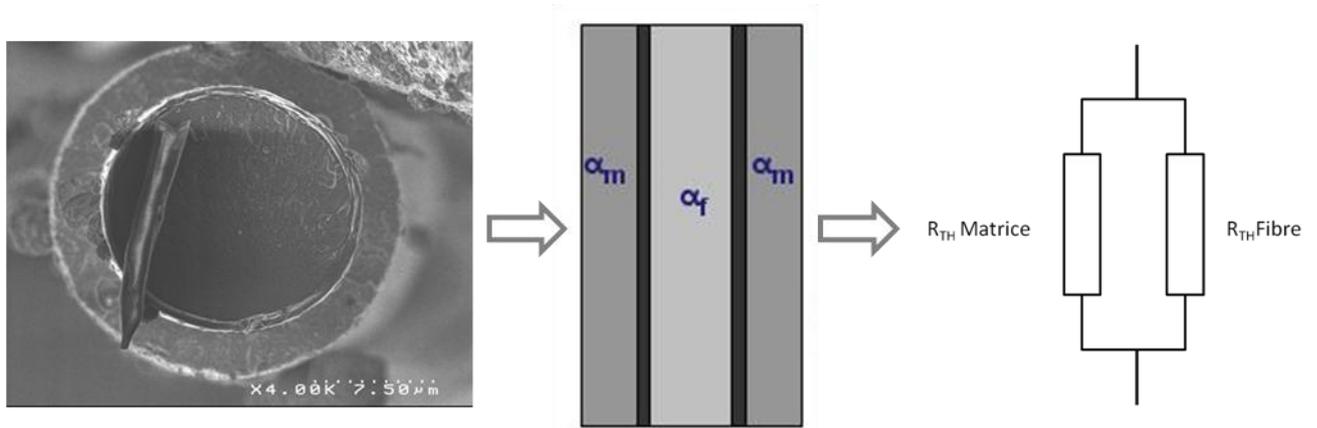


Figure VI- 22 : Représentation schématique d'un microcomposite, analogie électrique

A partir de la mesure de la diffusivité thermique des microcomposites, il est possible d'estimer la diffusivité thermique de la matrice CVI de TiC et de SiC en utilisant le modèle des résistances thermiques en parallèle (avec  $R_{TH} = 1/k$ ). On néglige ici l'interphase de PyC, alors que les épaisseurs de matrice sont estimées via des mesures de diffraction laser et des observations MEB.

Le volume de fibres dans les microcomposites SiC<sub>f</sub>/SiC et SiC<sub>f</sub>/TiC est respectivement de 37% et de 50%. L'expression VI-6 permet de calculer la diffusivité thermique des matrice TiC et SiC. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau VI- 8.

$$\alpha_m = \frac{\alpha_c - V_f \alpha_f}{V_m} \quad \text{Equation VI- 6}$$

	V <sub>f</sub> (%)	$\alpha_{\text{composite}}$ $\times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\alpha_{\text{fibre}}$ $\times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\alpha_{\text{matrice}}$ $\times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\rho \times C_p$ (J.m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> )	$k_{\text{matrice}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
SiC <sub>f</sub> /TiC	50	5,85 (± 0,6)	5 (± 0,5)	6,7 (± 1,1)	4900 x 782	25,5 (± 4)
SiC <sub>f</sub> /SiC	37	5,7 (± 0,6)	5 (± 0,5)	6 (± 1,1)	3200 x 1100	21,5 (± 4)

Tableau VI- 8 : Diffusivité thermique à 1000°C des différents constituants des microcomposites à matrice SiC et TiC

A 1000°C, la diffusivité de la matrice TiC est légèrement supérieure à celle de la matrice SiC, même si la prise en compte des incertitudes de mesure ne permet pas de statuer de manière catégorique. En estimant la chaleur spécifique et la masse volumique du TiC et du SiC aux températures considérées (voire chapitre III), il est alors possible de calculer la conductivité thermique des matrices (Tableau VI- 8).

A 1000°C, la conductivité thermique du SiC et celle du TiC sont respectivement de  $21,5 \pm 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et de  $25,5 \pm 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Les valeurs sont équivalentes aux incertitudes près, même si la conductivité

thermique du TiC semble légèrement supérieure. Cette valeur pour le SiC –CVI est en accord avec la littérature ( $22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  d'après les études de Youngblood, et comprise entre 20 et  $27 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  d'après celles de Yamada). Ces valeurs sont inférieures de près de  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à celles du SiC fritté ou élaboré par CVD. La différence de microstructure justifie la faible conductivité thermique du SiC-CVI. Par exemple, le spectre Raman du SiC-CVI est très différent de celui du SiC fritté (Figure VI-23). Les pics principaux ont disparu, laissant place à deux bandes autour de  $780$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Comme déjà expliqué dans le chapitre précédent, ce spectre est associé à un SiC très fauté. A titre de comparaison, il est très proche de celui du SiC irradié, dont la conductivité thermique à l'ambiante est de 20 à  $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Ainsi, l'analogie entre la microstructure observée et la conductivité thermique mesurée confirme la pertinence des mesures sur microcomposites et valide les valeurs obtenues pour le SiC-CVI et le TiC-CVI.

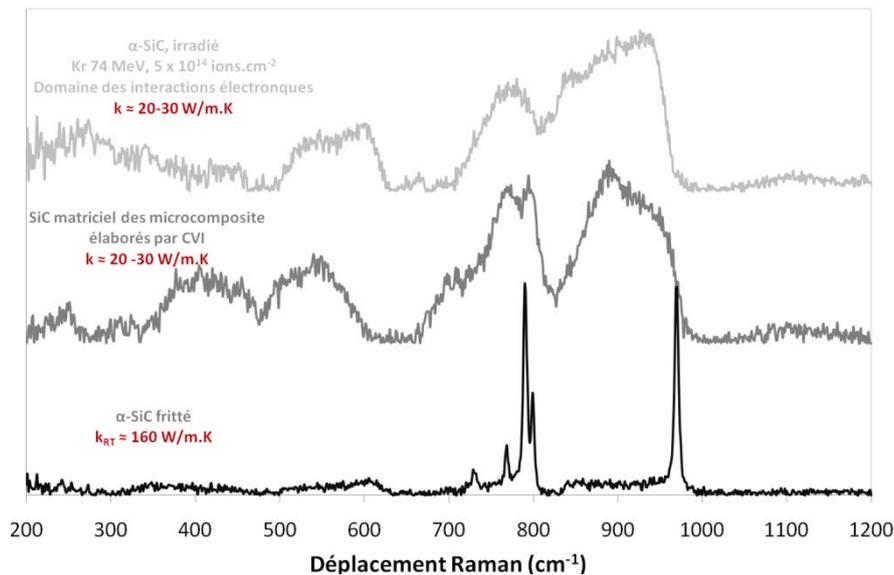


Figure VI- 23 : Spectres Raman du SiC CVI et du SiC- $\alpha$  irradié

La conductivité thermique du TiC, estimée à  $25 \pm 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , est légèrement moins élevée que la conductivité thermique du TiC SPS ( $30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ), mais la différence est moins importante que pour le SiC. Il semble donc que le changement de microstructure associé à l'emploi de procédés différents a une moindre influence pour le TiC. On peut l'expliquer par l'écart à la stœchiométrie rencontré dans le TiC qui engendre un certain nombre de défauts aux plus petites échelles (lacunes de C), qui sont des points de diffusion des électrons et qui limitent la conductivité thermique. En conséquence, l'ajout de barrières thermiques par la réduction de la taille des grains a un effet très secondaire et certainement très inférieur à celui observé pour le SiC.

#### VI-3.2.4 Conclusion

Cette partie a permis de caractériser mécaniquement et thermiquement des matériaux composites à matrice TiC et à fibres Hi Nicalon S. L'étude succincte du procédé d'élaboration par P-CVI a conduit à la définition d'un protocole d'élaboration du TiC pour la réalisation de microcomposites SiC<sub>T</sub>/TiC. Le TiC ainsi obtenu, de structure colonnaire présente une légère sous stœchiométrie, mais est exempt de carbone libre.

Le comportement mécanique des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC est de type élastique endommageable caractéristique de celui des CMC SiC<sub>f</sub>/SiC. Ces premiers résultats ne permettent pas la comparaison avec les composites 2D ou 3D SiC<sub>f</sub>/SiC, mais sont suffisamment encourageants pour appeler à des études complémentaires.

La diffusivité thermique de fibres SiC et de microcomposites à matrice SiC et TiC a été mesurée de manière directe à haute température. Ce type de mesure n'avait jamais été réalisé sur ce type de matériaux, et permet de déduire des informations importantes sur les propriétés thermiques des fibres et des CMC.

En raison de sa structure nanométrique, la diffusivité thermique de la fibre Hi Nicalon S est indépendante de la température, et proche de  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  (soit environ  $16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). La diffusivité thermique est comprise entre  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement pour les microcomposites à matrice SiC et TiC. Contrairement aux matériaux frittés, la conductivité thermique du TiC élaboré par CVI est légèrement supérieure à celle du SiC élaborés par CVI. Cette information mise en relation avec l'étude du comportement sous irradiation du TiC, qui indique un endommagement moindre pour le TiC laisse suggérer qu'à haute température et sous irradiation, la conductivité thermique du TiC élaboré par CVI sera supérieure celle du SiC-CVI.



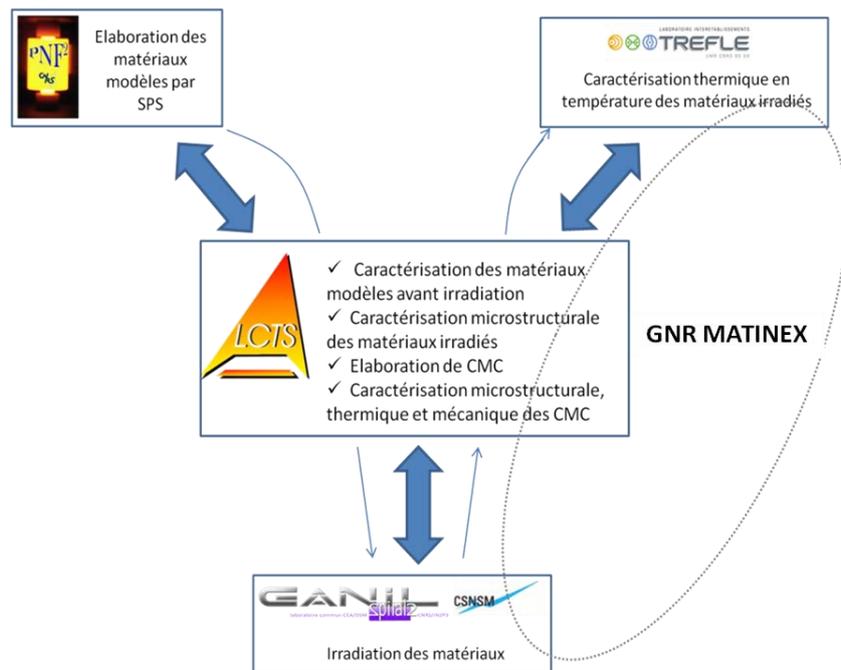
# Conclusion générale

---

Cette étude s'inscrit dans le cadre des travaux développés sur les matériaux de gainage des combustibles nucléaires des futurs réacteurs rapides à caloporteur gaz (réacteurs de IV<sup>ième</sup> génération) et porte sur l'optimisation de la conductivité thermique des composites à matrice céramique SiC<sub>f</sub>/SiC. Grâce à leurs propriétés de tolérance à la déformation, les composites à matrice céramique (CMC) du type SiC<sub>f</sub>/SiC se sont rapidement avérés de meilleurs candidats que les céramiques monolithiques. Cependant, un des inconvénients majeurs des CMC est leur faible conductivité thermique, liée en partie à leur inhomogénéité et leur porosité intrinsèque, mais aussi à l'évolution de la conductivité thermique de SiC en température et sous irradiation : on observe généralement une chute de la conductivité thermique des SiC<sub>f</sub>/SiC sous 10 W.m.K<sup>-1</sup> à 1000°C et sous flux neutronique.

Le but de l'étude est de développer un matériau, dont la conductivité thermique en température (800-1000°C) serait peu dégradée par l'irradiation et resterait supérieure à celle du SiC dans les mêmes conditions, et qui pourrait être utilisé comme matrice des CMC à fibres SiC. Nous avons postulé que le carbure de titane (TiC), de par le caractère partiellement électronique de sa conductivité thermique, pouvait répondre à cet objectif. L'étude peut alors se décomposer en deux sous parties. La première consiste à caractériser le comportement du TiC sous irradiation, et plus particulièrement sa conductivité thermique, et de la comparer à celle du SiC. La seconde consiste à vérifier que le remplacement du SiC par le TiC dans un CMC a d'une part effectivement un effet positif sur la conductivité thermique du composite et d'autre part que ce remplacement ne conduit pas à une chute trop importante des propriétés mécaniques du composite.

La première partie du travail qui a porté sur la caractérisation à haute température de la conductivité thermique du SiC et du TiC irradiés a été menée dans le cadre du GNR MATINEX. Pour répondre à la problématique posée, des échantillons massifs contenant du TiC et du SiC en différentes proportions ont été élaborés par Spark Plasma Sintering à la Plateforme Nationale de Frittage Flash de Toulouse. L'effet de l'irradiation neutronique a été simulé à l'aide de faisceaux d'ions lourds (Kr 74 MeV au GANIL à Caen et Au 4 MeV au CSNSM d'Orsay) à température ambiante et à 500°C et la mesure de la conductivité thermique en température des matériaux irradiés a été réalisée par radiométrie IR photothermique au TREFLE (Université de Bordeaux 1).



Ce travail pluridisciplinaire, qui s'est appuyé sur l'expertise de différents laboratoires dans les domaines de la caractérisation thermique, du comportement sous irradiation des matériaux et de l'élaboration et la caractérisation des céramiques, a permis de déterminer la conductivité thermique à haute température de céramiques irradiées avec des ions.

Des matériaux modèles massifs de TiC et de SiC ainsi que des compositions intermédiaires de 10 à 50%<sub>vol</sub> en SiC, destinés à être irradiés, ont été élaborés par frittage SPS. Ce procédé a été optimisé pour obtenir des matériaux denses (entre 95 et 97% pour tous les échantillons élaborés), sans ajout de frittage et avec une microstructure la plus fine possible (taille des grains de 250 nm à 900 nm suivant la teneur en SiC). Il a été montré que l'ajout de SiC permet de bloquer la croissance granulaire du TiC et conduit également à l'augmentation de la ténacité du matériau. L'utilisation de matrices biphasées TiC-SiC peut ainsi s'avérer prometteuse pour une application en température : la taille des grains semble pouvoir être contrôlée, évitant ainsi une chute des propriétés mécaniques du fait de la croissance exagérée des grains, tout en permettant une amélioration de la ténacité.

La conductivité thermique de ces matériaux a été mesurée avant irradiation. L'ajout de SiC diminue la conductivité thermique des mélanges dans la gamme de températures qui nous intéresse (autour de 1000°C). Nous avons pu identifier deux régimes de transport de la chaleur, selon la teneur en SiC. Pour des teneurs inférieures à 25%, c'est le carbure de titane qui impose son comportement de carbure métallique : le transport de chaleur est assuré par les électrons, et la conductivité croît avec la température. Cette augmentation diminue lorsque la teneur en SiC augmente. Pour des teneurs supérieures à 50%, c'est la conductivité du carbure de silicium qui s'impose au matériau (à la température ambiante, comme à haute température). Le transport de chaleur est assuré principalement par les phonons, et la conductivité thermique décroît avec la température.

L'effet de l'irradiation neutronique a été simulé à l'aide de faisceaux d'ions Kr de 74 MeV et d'ions Au de 4 MeV. Alors que l'irradiation aux ions Kr conduit à l'apparition d'une couche irradiée d'une dizaine de microns, à microstructure hétérogène (domaine des interactions électroniques dans les premiers microns du parcours des ions et domaine des interactions nucléaires dans la zone

d'implantation), l'irradiation aux ions Au permet d'obtenir une seule couche endommagée, plutôt homogène, de l'ordre du micron dans laquelle les interactions nucléaires sont majoritaires sur l'ensemble du parcours des ions. Dans les deux cas, l'endommagement par collisions nucléaires est le mode d'endommagement que l'on a cherché à caractériser car il est le plus représentatif de l'irradiation neutronique.

Nous avons dans un premier temps vérifié que la radiométrie IR photothermique était adaptée pour l'étude de matériaux irradiés dans de telles conditions. Il ressort que cette technique permet de traiter le cas de matériau tri-couches (cas des irradiations aux ions Kr de 74 MeV) ou bi-couches (cas des irradiations aux ions Au de 4 MeV).

Afin de valider la démarche proposée, une caractérisation des propriétés thermiques du SiC irradié par implantation ionique a été réalisée par radiométrie IR photothermique, et comparée aux nombreuses données de la littérature sur le comportement du SiC sous irradiations ioniques et neutroniques. Les techniques de caractérisation comme le MET et la spectroscopie Raman, mais aussi la radiométrie IR photothermique permettent de distinguer les zones dans lesquelles le mode d'endommagement est différent. Il devient alors possible d'accéder aux évolutions tant microstructurales que thermiques du domaine des collisions nucléaires, domaine dans lequel se produit l'endommagement balistique. Les observations microstructurales ont conduit à des résultats en accord avec la bibliographie sur le SiC. On observe en effet l'effet des recuits thermiques et de la température d'irradiation sur la microstructure. La mesure de conductivité thermique par radiométrie IR photothermique des couches irradiées a permis de montrer que les évolutions de conductivité thermique en température du SiC irradié étaient en accord avec les évolutions de microstructure, mais également que les résultats étaient tout à fait comparables à ceux obtenus à partir d'irradiations neutroniques. Il apparaît donc que d'un point de vue thermique, la simulation de l'irradiation neutronique par implantation ionique permet d'obtenir de bonnes estimations du comportement thermique du SiC sous irradiation. D'autre part, l'utilisation de la radiométrie IR photothermique pour la caractérisation de matériaux irradiés avec des ions est tout à fait adaptée à l'étude comparative de céramiques irradiées avec des ions. A partir de ces premiers résultats, l'étude comparative de la microstructure et du comportement thermique du SiC et du TiC irradiés a été menée afin de vérifier que la conductivité du TiC est bien supérieure à celle du SiC à haute température.

Après irradiation à température ambiante, la conductivité thermique à haute température dans le domaine des interactions nucléaires du TiC est supérieure à celle du SiC. Ce comportement est expliqué par la plus grande stabilité structurale du TiC sous irradiation. La sous stœchiométrie en carbone et la force des liaisons covalentes dans le TiC sont à l'origine de la stabilité sous irradiation. On a également constaté que les mélanges TiC-SiC ont des comportements plus proches de celui du TiC ou du SiC selon leur composition : la conductivité thermique est d'autant plus haute que le taux de SiC est faible.

Sachant qu'en réacteur, la température de fonctionnement sur la gaine se situera aux alentours de 800°C, l'endommagement de la gaine doit également être évalué en température. En conséquence des irradiations ont été menées en température, à 500°C (température maximale accessible au GANIL), avec des ions Kr de 74 MeV. Dans ces conditions, malgré un endommagement limité du SiC, la chute de conductivité thermique dans le domaine des interactions nucléaires est relativement importante. Le TiC est plus endommagé dans ces mêmes conditions d'irradiation et il semble qu'il y ait formation de boucles de dislocations, qui sont des défauts souvent rencontrés dans les carbures métalliques irradiés. En accord avec les observations de la microstructure des deux matériaux, la conductivité thermique du

SiC est supérieure à celle du TiC à température ambiante. En revanche, du fait des évolutions différentes de la conductivité thermique du SiC et du TiC avec la température, à 1000°C, la conductivité thermique du TiC est supérieure à celle du SiC dans le domaine des interactions nucléaires. On a donc montré que, pour toutes les conditions d'irradiation utilisées, la conductivité thermique du TiC est supérieure à celle du SiC à haute température. Sur la base de ces résultats, le TiC semble donc être un bon candidat pour améliorer la conductivité thermique des composites à matrice céramique.

La dernière partie du travail a porté sur l'évaluation des propriétés mécaniques et thermiques des composites SiC<sub>f</sub>/TiC. Cette étude a été réalisée sur des microcomposites qui sont des cellules élémentaires des CMC, possédant les caractéristiques globales du composite réel. Les microcomposites ont été élaborés par P-CVI, et la microstructure du TiC ainsi obtenue, colonnaire et nanométrique est représentative de la microstructure des matrices de CMC obtenues par infiltration par voie gazeuse. Le comportement mécanique des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC, de type élastique endommageable, est caractéristique de celui des CMC SiC<sub>f</sub>/SiC. Ces premiers résultats sont encourageants et appellent de nouvelles études complémentaires sur des composites.

La diffusivité thermique de fibres SiC et de microcomposites à matrice SiC et TiC a été mesurée à haute température. Ce type de mesure n'avait jamais été réalisé sur des fibres SiC et des microcomposites à base de SiC. Ces mesures ont permis de déterminer des données importantes sur les propriétés thermiques des fibres et des CMC, et de montrer que la diffusivité thermique de la matrice TiC est légèrement supérieure à celle de la matrice SiC à 1000°C.

On a donc montré d'une part que la conductivité thermique du TiC élaboré par CVI est légèrement supérieure à celle du SiC élaboré par ce même procédé, et d'autre part, que la conductivité thermique à haute température du TiC irradié est également supérieure à celle du SiC irradié. Donc, il apparaît que d'un point de vue thermique, le remplacement de la matrice SiC par du TiC est positif. Ce résultat est encourageant mais très préliminaire. Il doit être nuancé car il repose sur un nombre limité d'expérimentations, réalisées à l'aide d'irradiations ioniques qui se veulent représentatives des irradiations en réacteur, et il doit être complété par de nombreuses études complémentaires.

En ce qui concerne la caractérisation thermique en température des matériaux irradiés, cette étude est la première à permettre la mesure à 800°C de la conductivité thermique de céramiques irradiées avec des ions. Les évolutions de conductivité thermique ont été corrélées aux évolutions des microstructures, et les valeurs de conductivité thermique sont très proches de celles issues des études sur le SiC irradié avec des neutrons. Ainsi, l'utilisation de la radiométrie IR photothermique pour la caractérisation de matériaux irradiés avec des ions est tout à fait adaptée à l'étude comparative de différents matériaux tels que le TiC et le SiC. Cette démarche pourrait également être adaptée à l'étude d'autres matériaux céramiques d'intérêts tels que le ZrC (pressenti comme gainage de certains concepts de réacteurs) ou encore le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (envisagé comme matrice de gainage ou comme revêtement).

Cependant, le comportement du TiC sous irradiation, à 800 ou 1000°C, n'a pas été étudié. On peut dès lors se demander quelle est l'évolution de sa microstructure et de sa conductivité thermique comparativement à celle du SiC pour des températures d'irradiation supérieures à 500°C. Enfin, même si la fiabilité de la méthode a été démontrée sur le SiC, avec des résultats très proches de ceux obtenus dans la littérature par irradiation neutronique, il serait souhaitable d'étudier également le comportement du TiC sous irradiation neutronique.

En ce qui concerne l'élaboration et la caractérisation de composites à matrice TiC, le travail présenté n'est qu'une première approche qui a permis de confirmer l'effet positif du remplacement du SiC par du TiC sur la conductivité thermique des CMC à fibres SiC. Les premiers résultats d'essais mécaniques sur des microcomposites SiC<sub>f</sub>/TiC sont encourageants puisqu'ils révèlent un comportement élastique endommageable caractéristique des CMC. Des optimisations sur la fabrication peuvent être apportées pour améliorer les propriétés mécaniques, par exemple en optimisant la liaison matrice /fibres. Il est en effet possible pour maîtriser l'accroche de la matrice TiC sur l'interphase de PyC d'utiliser le concept de RCVI (pour Reactive Chemical Vapor Infiltration) du TiC sur le PyC, qui consiste à consommer une partie du PyC pour la croissance du TiC : la force de la liaison PyC-SiC s'en retrouve améliorée. Il est également envisageable d'élaborer des interphases nano séquencées TiC-SiC à gradient de propriétés. Enfin, on a vu que l'ajout de SiC dans la matrice TiC en faible quantité ne modifie pas les propriétés thermiques du TiC en température et sous irradiation. Il est donc envisageable d'élaborer une matrice biphasée SiC-TiC afin d'obtenir une matrice aux propriétés thermomécaniques plus proches de celles des fibres SiC, tout en conservant une conductivité thermique sous irradiation supérieure à celle du SiC.



# Références

---

**[Abram et coll., 2008]**

T. Abram, S. Ion

*Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science*

Energy Policy 36 pp 4323–4330, 2008

**[Aikin, 1997]**

R.M. Aikin

*The mechanical properties of in-situ composites*

JOM 49, Vol. 8, pp 35 - 39, 1997

**[Akiyoshi et coll., 2006]**

M. Akiyoshi, I. Takagi, T. Yano, N. Akasaka, Y. Tachi

*Thermal conductivity of ceramics during irradiation*

Fusion engineering and design, 81, pp 321-325, 2006

**[An et coll., 2001]**

H.G. An, Y.W. Kim, J.G. Lee

*Effect of initial  $\alpha$ -phase content of SiC on microstructure and mechanical properties of SiC-TiC composite*

J. Eur. Ceram. Soc. 21 pp 93-98, 2001

**[Andrievskii et coll., 1978]**

R.A. Andrievskii, K.P. Vlasov, A.S. Shevchenko, A.G. Lantin, S.A. Pritchinn, V.V. Klyushin, S.P. Krushin and A.S. Maskaev,

*Effect of Reactor Irradiation on the Electric and Magnetic Properties of Interstitial Phases*

Neorg. Mater. 14, p. 680, 1978

**[Audren, 2007]**

A. Audren

*Effets d'irradiation et diffusion des produits de fission (césium et iode) dans le carbure de silicium*

Thèse, Université de Caen, 2007

**[Audren et coll., 2008]**

Audren, A., Monnet, I., Leconte, Y., Portier, X., Thomé, L., Levalois, M., Herlin-Boime, N., Reynaud, C.

*Structural evolution of SiC nanostructured and conventional ceramics under irradiation*

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 266 (12-13), pp. 2806-2809, 2008

**[Arthur, 1961]**

G. Arthur

*Ceramics : Thermal conductivity*

Nuclear Engineering, 138-143, 1961

**[Baïlon et coll., 2000]**

J.P.-Baïlon and J.-M. Dorlot

*Des Matériaux, 3<sup>ème</sup> édition*

Presses Internationales Polytechnique, 2000

**[Battaglia et coll., 2006]**

J.L. Battaglia, A. Kusiak, M. Bamford, J.C. Batsale

*Photothermal radiometric characterization of a thin deposit using a linear swept-frequency heat flux waveform*  
Int. Journal of thermal Sciences, vol. 45, pp 1035-1044, 2006

**[Belova et coll., 2004]**

Belova, I.V., Murch, G.E.

*Monte Carlo simulation of the effective thermal conductivity in two-phase material*  
Journal of Materials Processing Technology 153-154 (1-3), pp. 741-745, 2004

**[Benyaboug et coll., 2006]**

A. Benyagoub, A. audren, L. Thomé, F. Garrido

*Athermal crystallization induced by electronic excitations in ion-irradiated silicon carbide*  
Appl. Phys. Lett. 89 241914, 2006

**[Benyagoub, 2008]**

A. Benyagoub

*Irradiation effect induced in silicon carbide by low and high energy ions.*  
Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B , doi 10.1016/j.nimb.2008.03113, 2008

**[Bernache-Assolant, 1993]**

Bernache-Assolant

*Chimie Physique du frittage*  
Hermes Sciences Publication, 1993

**[Bertrand, 1998]**

S. Bertrand

*Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)<sub>n</sub> et (BN/SiC)<sub>n</sub>*  
Thèse, LCTS, Université de Bordeaux I, 1998

**[Bodnar et coll., 1996]**

J.L. Bodnar, B. Lannoy, L. Durville

*Radiométrie Photothermique sous excitation aléatoire par analyses corrélatoires et paramétriques*  
Congrès de la société française de thermique, Valenciennes 1996

**[Boiteau-Anvray, 1997]**

S. Boiteau-Anvray

*Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et la carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC*  
Thèse, Université de Bordeaux 1, 1997

**[Bolse et coll., 1995]**

W. bolse, J. Conrad, T. rödle T. Weber,

*Ion-beam-induced amorphization of 6H-SiC*  
Surf coat technol, 74-75, 927, 1995

**[Bouffard, 2007]**

S. Bouffard

*Ecole thématique du GdR PAMIR : Matériaux sous irradiation*  
La Londe les Maures, 4 au 9 Juin 2007

**[Cahill et coll., 2000]**

D.G. Cahill, A. Bullen, S.M. Lee,  
*Interface thermal conductance and the thermal conductivity of multilayer thin films*  
High temperature, High Pressures 32, pp 159-166, 2000

**[Chaffron et coll., 2007]**

*Plan de développement de la gaine combustible SiC/SiC*  
L. Chaffron, J. L. Séran, Ph. Billot  
DMN/SRMP/NT/2007- 21, 2007

**[Chen et coll., 2005]**

W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza and Z.A. Munir  
*Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process, I. Effect of dc pulsing on reactivity*  
Materials Science and Engineering A 394, pp 132 – 138, 2005

**[Cho et coll., 1996]**

K.S. Cho, Y.W. Kim, H.J. Choi, J.G. Lee  
*In situ toughened silicon carbide-titanium carbide composites*  
J. Am. Soc. 79, pp 1711-1713, 1996

**[Chollon, 2007]**

G. Chollon  
*Structural and textural analyses of SiC-based and carbon CVD coatings by Raman Microspectroscopy*  
Thin Solid Films 516 (2-4), pp. 388-396, 2007

**[Christin, 2005]**

F. Christin  
*A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices : from research to production*  
International Journal of Applied Ceramic Technology 2, vol. 2, p. 97 – 104, 2005

**[Clarke, 2003]**

D.R. Clarke  
*Materials selections guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings*  
Surf. Coat. Technol. 163–164 67–74, 2003

**[Clefs CEA, 2007]**

*Clefs CEA « Systèmes nucléaires du futur Génération IV »*  
Cléf N° 55, ISSN 0298-6248, Été 2007

**[Coble, 1970]**

Coble, R.L.  
*Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces*  
Journal of Applied Physics 41 (12), pp. 4798-4807, 1970

**[Collins et coll., 1990]**

Collins, A.K., Pickering, M.A., Taylor, R.L.  
*Grain size dependence of the thermal conductivity of polycrystalline chemical vapor deposited  $\beta$ -SiC at low temperatures*  
Journal of Applied Physics, 68 (12), pp. 6510-6512, 1990

**[Costantini, 2006]**

J.M. Costantini

*Ecole thématique du GdR PAMIR : Matériaux sous irradiation*

La Londe les Maures, 4 au 9 Juin 2007

**[Crocombette et coll., 2007]**

J.P. Crocombette, G. Dumazer, N.Q. Hoang

*Molecular dynamics modeling of the thermal conductivity of irradiated SiC as a function of cascade overlap*

Journal of applied Physics 101, 023527, 2007

**[David, 2006]**

L. David

*Développement de la microscopie thermique à sonde locale pour la détermination de la conductivité thermique de films minces, application aux céramiques pour le nucléaire*

Thèse, Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, 2006

**[DEC, 2007]**

NT DEC/SPUA/LMPC/FR 07-049

**[Devanathan et coll., 2000]**

R. Devanathan, W. Weber,

*Displacement energy surface in 3C and 6H SiC*

J. Nucl. Mat. 278, 258, 2000

**[Dilhaire et coll., 2004]**

S. Dilhaire, S. Grauby, W. Claeys,

*Thermal parameters identification of micrometric layers of microelectronic devices by thermoreflectance microscopy*

Microelect. J. 35, 811-816, 2004

**[Dupeux, 2004]**

M. Dupeux

*Sciences des matériaux*

Editions Dunod, Paris, 2004

**[Eberlin Fux-2006]**

N. Eberlin-Fux

*Matériaux composites à matrice nanostructurée dans le système Si-B-C-X*

Thèses, Université de Bordeaux 1, 2006

**[Emelyanov, 1994]**

Emelyanov

*The thermal conductivity and diffusivity of transition metals carbides at high temperature*

High temperature, high pressures, vol. 26 p. 663-671, 1994

**[Endo et coll., 1991]**

H. Endo, M. Ueki, H. Kubo

*Microstructure and mechanical properties of hot pressed SiC-TiC composites*

Journal of materials science 26 pp 3769-3774, 1991

**[Eroglu et coll., 1995]**

S. Eroglu, B. Gallois

*Growth and structure of TiC coatings chemically vapour deposited on graphite substrates*

Journal of Materials Science, 30, 1754, 1995

**[Evans et coll., 1976]**

A.G. Evans, T.G. Langdon

*Structural ceramics*

Prog. Mater. Sci. 21, pp 171, 1976

**[Finocchi et coll., 1992]**

F. Finocchi, G. Galli, M. Parrinello, C.M. Bertoni

*Microscopic structure of amorphous covalent alloys probed by ab initio molecular dynamics: SiC*

Phys. Rev. Lett. 68, 3044, 1992

**[Fleischer et coll., 1965]**

R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker

*Tracks of charged particles in solids*

Sciences 149, 383, 1965

**[Fromentin, 1997]**

J.F. Fromentin

*Réalisation et comportement d'interphases à gradient de composition et de propriétés : Application au matériau composite SiC/Ti*

Thèse, Université de Bordeaux 1, 1997

**[Gagliano, 2002]**

O. Gagliano

*Etude multi échelle des transferts de chaleur dans les revêtements métalliques réfractaires*

Thèse, Université d'Aix-Marseille III, 2002

**[Galan, 2007]**

S. Galan

Amélioration de l'interphase des composites SiC/SiC pour utilisation dans les réacteurs nucléaires du futur

Stage LCTS, 2007

**[Gan et coll., 2006]**

J. Gan, M.K. Meyer, R.C. Birtcher and T.R. Allen

*Microstructure evolution in ZrC irradiated with Kr ions*

*J. ASTM Int.* 3, p. 1, 2006

**[Gan et coll., 2009]**

J. Gan, Y. Yang, C. Dickson, T. Allen

*Proton irradiation study of GFR candidate ceramics*

Journal of Nuclear Materials 389, 317-32, 2009

**[Gay, 1997]**

D. Gay

*Matériaux composites 4ème édition revue et augmentée*

Hermès, 1997

**[Gervaise, 1999]**

C. Gervaise

*Caractérisation thermique multi-échelle de revêtement réfractaires. Comportement sous excitation périodique et identification par méthodes inverses,*

Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1999

**[Gillet, 1997]**

Y. Gillet

*Analyse thermoélastique appliquée à la microscopie électroacoustique*

Thèse, Université de Reims Champagne Ardenne, 1997

**[Gomozov et coll., 1980]**

L.I. Gomozov and I. Sh. Akhmedzyanov

*Thermoelectric properties of ZrC, UC-ZrC, and UC-UN at 285-450°K*

Soviet Atom. Energy 48, p. 413, 1980

**[Gourbilleau et coll., 1994]**

F. Gourbilleau, H. Maupas, R. Hillel and J.L. Chermant

*Silicon carbide titanium carbide nanocomposite : microstructural investigation*

Materials research bulletin Vol. 29, Issue 6, pp 673-680, 1994

**[Gosset et coll., 2008-1]**

D. Gosset, M. Dollé, D. Simeone, G. Baldinozzi, L. Thomé

*Structural evolution of zirconium carbide under ion irradiation*

Journal of Nuclear Materials 373, 123-129, 2008

**[Gosset et coll., 2008-2]**

D. Gosset, M. Dollé, D. Simeone, G. Baldinozzi, L. Thomé

*Structural evolution of nearly stoichiometric ZrC under ion irradiation*

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266, 1801-2805, 2008

**[Guillard et coll., 2007]**

Guillard, F., Allemand, A., Lulewicz, J.-D., Galy, J.

*Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure*

Journal of the European Ceramic Society 27 (7), pp. 2725-2728, 2007

**[Grisola et coll., 1999]**

J. Grisola, B. de Mauduit, J. Gimbert, T. Billon, G. Ben Assayag, C. Bourgette and A. Clavery

Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 147 (1999) pp. 62

**[Harada et coll., 1996]**

S. Harada, M. Ishimaru, T. Motooka, T. Nakata, T. Yoned, M. Inoue

*Recrystallization of MeV Si implanted 6H-SiC*

Applied Physics Letters, 69 (23), pp. 3534-3536 1996

**[Heera et coll., 1995]**

V. Heera, J. Stoemenos, R. Kogler, W. Skorupa

*Amorphization and recrystallization of 6H-SiC by ion-beam irradiation*

J. Appl. Phys. 77, 2999, 1995

**[Heera et coll., 1999]**

V. Heera, J. Stoemenos, R. Kögler, M. Voelskow, W. Skorupa  
*Crystallization and surface erosion of SiC by ion irradiation at elevated temperatures*  
J. Appl. Phys 85 (3), pp 1378-1386, 1999

**[Hegeman et coll., 2003]**

J.B.J. Hegeman, P.G. de Heij, D.S. d'Hulst, M. Jong, J.G. van der Laan, M. van Kranenburg  
*Irradiation of SiC<sub>f</sub>/SiC composites, fibres and matrices in HFR Petten*  
Fusion engineering and design vol. 69, p. 403-407, 2003

**[Hegeman et coll., 2005]**

J.B.J. Hegeman, J.G. van der Laan, M. van Kranenburg, M. Jong, D. d'Hulst, P. ten Pierick  
*Mechanical and thermal properties of SiC<sub>f</sub>/SiC composites irradiated with neutrons at high temperatures*  
Fusion engineering and design, vol.75-79, p.789-793, 2005

**[Henager et coll., 2004]**

C. H. Henager, E. A. Le and Russ H. Jones  
*A model stress analysis of swelling in SiC/SiC composites as a function of fiber type and carbon interphase structure*  
Journal of Nuclear Materials Vol. 329-333, Part 1 502-506, 2004

**[Heurtevent, 1996]**

F. Heurtevent  
*Matériaux multicouches nanoséquencés (PyC/SiC)<sub>m</sub> Application en tant qu'interphases dans des composites thermostructuraux*  
Thèse, Université de Bordeaux 1, 1996

**[Hinoki et coll., 2002]**

T. Hinoki, L.L. Snead, Y. Katoh, A. Hasegawa, T. Nozawa and A. Kohyama  
*The effect of high dose/high temperature irradiation on high purity fibers and their silicon carbide composites*  
Journal of Nuclear Materials, Vol. 307-311, p. 1157-1162, 2002.

**[Hollenberg et coll., 1995]**

G.W. Hollenberg, C.H. Henager, G.E. Youngblood, D.J. Trimble, S.A. Simonson, G.A. Newsome and E. Lewis  
*Effect of irradiation on the microstructure of Nicalon fibers*  
Journal of Nuclear Materials, 219, p. 70, 1995

**[Ichard, 2002]**

J-C. Ichard  
*Composite à matrice céramique à conductivité thermique améliorée*  
Thèse, LCTS, Université de Bordeaux 1, 2002

**[Ichikawa, 2000]**

H. Ichikawa  
*Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S*  
Annales de Chimie: Science des Matériaux 25 (7), pp. 523-528, 2000

**[Ishimaru et coll., 1989]**

M. Ishimaru, I.T. Bae, Y Hirotsu, S. Mastumara, K.E. Sickafus,  
Phys. Rev. Lett. 89(5), pp. 055502-1-055502-4, 1989

**[Jiang et coll., 2001]**

W. Jiang, W.J. Weber, S. Thevuthasan, V. Shutthanandan J  
*Accumulation and recovery of disorder on silicon and carbon sublattices in ion-irradiated 6H-SiC*  
Journal of Nuclear Materials 289, pp.96-101, 2001

**[Jones et coll., 2002]**

R. H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L.L. Snead, W.J. Weber  
*Promise and challenges of SiC/SiC composites for fusion energy applications*  
Journals of Nuclear Materials vol. 307-311, p. 1057-1072, 2002

**[Jonsson et coll., 1980]**

H. Jonsson, H.E. Hinterman,  
Proc. Of the 3<sup>rd</sup> Eur. Conf. on CVD, Neuchâtel-Suisse, 1980

**[Katoh et coll., 2008]**

Katoh, Y., Kondo, S., Snead, L.L.  
*Microstructures of beta-silicon carbide after irradiation creep deformation at elevated temperatures*  
Journal of Nuclear Materials 382 (2-3), pp. 170-175, 2008

**[Katoh et coll., 2007]**

Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager Jr., A. Hasegawa, A. Kohyama, B. Riccardi and H. Hegeman  
*Current status and critical issues for developpement of SiC composites for fusion applications*  
Journal of Nuclear Materials, vol. 67-370, p. 659-671, 2007

**[Katoh et coll., 2006]**

Y. Katoh, T. Nozawa, L.L. Snead, T. Hinoki, A. Koyama  
*Property tailorability for advanced CVI silicon carbide composites for fusion*  
Fusion engineering and design vol. 81, p. 937-944, 2006

**[Katoh et coll., 2002]**

Y. Katoh, S.M. Dong, A. Kohyama  
*Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano infiltrated transient eutectoid process*  
Fusion engineering and design vol. 61-62, p.723-731, 2002

**[Kim et coll., 1986]**

D.G. Kim, J.S. Yoo, and J.S. Chun  
*Effect of deposition variables on the chemical vapor deposition of TiC using propane*  
J. Vac. Sci. Technol. A4 (2) Mar/april, 1986

**[Kinchin et coll., 1955]**

G. H. Kinchin and R. S. Pease  
*The displacement of atoms in solids by radiation*  
Rep. Prog. Phys. 18, pp.1, 1955

**[Ko, 1989]**

F.K. Ko  
*Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites*  
American Ceramic Society Bulletin 68, vol. 2, p. 401 – 414, 1989

**[Kovalchenko et coll., 1973]**

M.S. Kovalchenko and Yu.I. Rogovoi,  
*Neorg. Mater.* 9, p. 321, 1973

**[Kusiak et coll., 2006]**

Kusiak, A., Battaglia, J.-L., Gomez, S., Manaud, J.-P., Lepetitcorps, Y.  
*CuO thin films thermal conductivity and interfacial thermal resistance estimation*  
EPJ Applied Physics 35 (1), pp. 17-27, 2006

**[Labbens, 1980]**

R. Labbens  
*Introduction à la mécanique de la rupture*  
Editions Pluralis, Paris, 1980

**[Lamon et coll., 2005]**

J. Lamon  
*Relations structure – propriétés dans les composites à matrice céramique et renfort textile*  
Ann. Chim. Sci. Mat. 30, Vol. 6, p. 621 - 636, 2005

**[Lee et coll., 1982]**

C.W. Lee, F.J. Pineau, J.C. Corelli  
*Thermal properties of neutron-irradiated SiC; effects of boron doping*  
J. Nucl. Mat. 108&109, pp678, 1982

**[Le Flem et coll., 2008]**

Le Flem, M., Allemand, A., Urvoy, S., Cédât, D., Rey, C.  
*Microstructure and thermal conductivity of Mo-TiC cermets processed by hot isostatic pressing*  
*Journal of Nuclear Materials* 380 (1-3), pp. 85-92, 2008

**[Lehman, 1977]**

Ch. Lehmann,  
Interaction of Radiation with solids and Elementary Defect production"  
North-Holland Publishing Compagny, (1977)

**[Le Houédec et coll., 2004]**

H. Le Houédec, D. Rochais, F. Enguehard, F. Lepoutre  
*Microscopic thermal characterizations at temperatures up to 1000°C by photoreflectance microscopy*  
Duperlattices and microstructures 35 (3-6) PP. 401-408, 2004

**[Lengauer et coll.,1995]**

W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner  
*Solid state properties of group IVb carbonitrides*  
*Journal of Alloys and Compounds* 217, pp 137-147, 1995

**[Li, 2003]**

J. Li  
*Force-based many-body interatomic potential for ZrC*  
*J. of Apl. Phys.* Vol.93, 11, 2003

**[Lin et coll., 1998]**

T.T Lin, J. F. Chang. M. H. Hon  
*The growth and characteristics of CVD SiC-TiC In situ composites*  
*Ceramics International* 24,pp 265-272, 1998

**[Liversage et coll., 2007]**

J.H. Liversage, S.D. McLachlan and I. Sigalas,

*Microstructure, phase and thermoelastic properties of laminated Liquid-phase-Sintered silicon carbide- titanium carbide ceramic composites*

J. Am. Ceram. Soc. 90[7] pp 2189-2195, 2007

**[Loo et coll., 1989]**

F.J. Loo, J. Van, W. Wakelkamp, G.F. Bastin and R. Metselaar,

*Solid State Ionics, Diffusion & Reactions* 32&33, p. 824 (pt. 2), 1989

**[Luneville et coll., 2006]**

L. Luneville, D. Simeone, D. Gosset

*A new tool to compare neutron and ions irradiation in materials*

Nuclear Instr. And Meth. In Phys. Res. B 250, 71-75, 2006

**[Luo et coll., 2003]**

Y. Luo, S. li, W. Pan, L. Li

*Fabrication and mechanical evaluation of SiC-TiC nanocomposite by SPS*

Materials letters, 2003

**[Maitre et coll., 2003]**

A. Maitre, J.C. Gachon

*Prévision de la compatibilité chimique entre composé fissile et matériau inerte pour les futurs réacteurs à haute température à partir d'une approche thermodynamique*

Ateliers du 8-9-10, Grenoble, Déc. 2003

**[Maruyama et coll., 2004]**

T. Maruyama, M. Harayama

*Relationship between dimensional changes and the thermal conductivity of neutron irradiated SiC*

Journal of NuclearMaterials, vol. 329-333, p. 1022-1028, 2004

**[Martinsons et coll., 1998]**

Martinsons, C., Heuret, M.

*Recent progress in the measurement of the thermal properties of hard coatings*

Thin Solid Films 317 (1-2), pp. 455-457, 1998

**[McHargue et coll., 1993]**

C.J. McHargue, J.M. Williams

*Ion implantation effects in silicon carbide*

Nucl. Instr. And Meth. B, 80/81, 889, 1993

**[Melinon et coll., 1998]**

P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez, C. Ray, J. Lermé, M. Pellarin, M. Broyer, M. Boudeulle, B. Champagnon,

J.L. Rousset

*Nanostructured SiC films obtained by neutral-cluster depositions*

Phys. Rev. B 58 16481, 1998

**[Melinon et coll., 2002]**

P. Mélinon, X. Blase, P. Kéghélian, A. Perez, C. Ray, M. Pellarin, M. Broyer, B. Champagnon,

*Si-C bonding in films prepared by heterofullerene deposition*

Phys. Rev. B 65 12 5321-1, 2002

**[Moll et coll., 2009]**

S. Moll, L. Thomé, L. Vincent, F. Garrido, G. Sattonnay, T. Thomé, J. Jagielski, and J. M. Costantini  
*Damage induced by electronic excitation in ion-irradiated yttria stabilized zirconia*  
J. Appl. Phys. 105, 023512, 2009

**[Montes de Oca-Valero, 2002]**

J.A. Montes de Oca-Valero  
*Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*  
Thèses, Université de Bordeaux 1, 2002

**[Mühlratzer, 1999]**

A. Mühlratzer  
*Production, properties and applications of ceramic matrix composites*  
Ceram. Forum Int. 76, p. 30 - 35, 1999

**[nanoamor]**

<http://www.nanoamor.com/nanoparticles>

**[Napp et coll., 1999]**

Napp, R. Caps, H-P. Ebert, J. Fricke  
*Optimization of the thermal radiation extinction of silicon carbide in a silica powder matrix*  
Journal of thermal analysis and calorimetry, vol. 56, 77-85, 1999

**[Nappé et coll., 2009]**

Nappé, J.C., Grosseau, Ph., Audubert, F., Guilhot, B., Beauvy, M., Benabdesselam, M., Monnet, I.  
*Damages induced by heavy ions in titanium silicon carbide: Effects of nuclear and electronic interactions at room temperature*  
Journal of Nuclear Materials 385 (2), p. 304-307, 2009

**[Naslain, 1979]**

R. Naslain  
*Introduction aux matériaux composites, 2- Matrices métalliques et céramiques*  
Editions du CNRS, Institut des Matériaux Composites, 1979

**[Naslain et coll., 1999]**

R. Naslain, J. Lamon, R. Pailler, X. Bourrat, A. Guette, F. Langlais  
*Micro/minicomposites: a useful approach to the design and development of non-oxide CMCs*  
Composites: Part A 30, 537-547, 1999

**[Naslain, 2001]**

R. Naslain  
*Ceramic matrix processed by CVI: highly tailorable non-brittle ceramics for thermostructural applications*  
“The art of ceramics”, the blend of art and science in technology  
Editor: N. Claussen Techna SRL, p. 13 – 85, 2001

**[Naslain et coll., 2003]**

R. Naslain and F. Christin  
*SiC-matrix composite materials for advanced jet engines*  
MRS Bulletin, p. 654 – 658, September 2003

**[Naslain, 2004]**

R. Naslain

*Design, preparation and properties of non oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview*

Composites Science and Technology 64, p. 155 -170, 2004

**[Naslain, 2005]**

R. Naslain

*SiC-matrix composites: non-brittle ceramics for thermostructural application*

International Journal of Applied Ceramic Technology 2, Vol. 2, p. 75 – 84, 2005

**[Naslain et coll., 2009]**

R. R. Naslain, R. Pailler, J. Lamon

*Single- and Multi-Layered Interphases in SiC/SiC Composites Exposed to Severe Conditions: An Overview*  
8<sup>th</sup> IEA International Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Applications, Daytona Beach Resort & Ocean Center, Daytona Beach, Florida, USA, January 18-23, 2009

**[Newsome et coll., 2007]**

G. Newsome, L.L. Snead, T. Hinoki, Y. Katoh, D. Peters

*Evaluation of neutron irradiated silicon carbide and silicon carbide composites*

Journal of nuclear materials, 371 pp 78-89, 2007

**[NF EN 1007-5]**

Méthodes d'essai pour les renforts, Novembre 2003

**[Niihara et coll., 1982]**

K. Niihara, R. Morena and D.P.H Hasselman

*Evaluation of the KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios*

Journal of Materials Science Letters 1, pp 13 – 16, 1982

**[Niihara, 1983]**

K. Niihara

*A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics*

Journal of Materials Science Letters 2, pp 221 – 223, 1983

**[Norgett et coll., 1975]**

M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, Nucl. Eng. Des. 33, pp.50, 1975

**[Nozawa et coll., 2007]**

T. Nozawa, Y. Katoh, L.L. Snead

*The effects of neutron irradiation on shear properties of monolayered PyC and multilayered PyC/SiC interfaces of SiC/SiC composites*

Journal of Nuclear Materials, vol. 367-370, p. 685-691, 2007

**[Okamoto, 2000]**

H. Okamoto

*Desk handbook Phase Diagramms for binary alloys*

ASM International, 2000

**[Oksanen et coll., 1997]**

M. Oksanen, R. Scholtz

*On the longitudinal thermal diffusivity of SiC based fibers*

Journal of Materials Science, 16, 1092, 1997

**[Orain et coll., 2000]**

S. Orain, Y. Scudeller, T. Brousse  
*Thermal conductivity of ZrO<sub>2</sub> thin films*  
Int. J. Therm. Sci. 39, 537-543 2000

**[Patriarca et coll., 1969]**

P. Patriarca, D.J. Rucker,  
*Fuel and Materials Development Program Quarterly Progress Report for Period Ending September 30, 1969*  
ORNL-4480 1970.

**[Pflüger et coll., 1991]**

J. Pflüger, J. Fink  
*Handbook of optical constant of solids*  
édité par E.D. Palik, 293 (Academic new York) vol 2 p 263, 1991

**[Pierson, 1996]**

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

**[Plamann, 1995]**

K. Plamann  
*Etude de la diffusivité thermique de couches de diamant polycristallin par des méthodes photothermiques*  
Thèse, Université Pierre et Marie Curie 1995

**[Pradere, 2004]**

C. Pradere  
*Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température*  
Thèse, Université de Bordeaux 1

**[Pradere et coll., 2006]**

Pradère, C., Goyhénèche, J.M., Batsale, J.C., Dilhaire, S., Pailler, R.  
*Thermal diffusivity measurements on a single fiber with microscale diameter at very high temperature*  
International Journal of Thermal Sciences 45 (5), pp. 443-451, 2006

**[Pradere et coll, 2009]**

Pradere, C., Batsale, J.C., Goyhénèche, J.M., Pailler, R., Dilhaire, S.  
*Thermal properties of carbon fibers at very high temperature*  
Carbon 47 (3), pp. 737-743, 2009

**[Price, 1973]**

R.J. Price  
*Neutron irradiation induced voids in  $\beta$ -silicon carbide*  
Journal of Nuclear Materials, Vol. 48, p. 47-57, 1973

**[Prokopets et coll., 2003]**

V.M. Prokopets, I.A. Shaykevich, L.Y. Robur  
*Modeling optical properties of SiC + AlM type heterophase ceramic materials by the means bruggman theory*  
YAK  
535.323.341:546.261, 2003

**[Rapaud, 2002]**

O. Rapaud

*Nouvelles interphases pour matériaux composites céramiques : revêtement multicouches nanoséquencés (PyC/TiC)<sub>n</sub>*

Thèse, Université de Claude Bernard, Lyon, 2002

**[Rebillat, 1996]**

F. Rebillat

Caractérisation des interfaces et des matériaux d'interphases dans les CMCs

Thèses, Université de Bordeaux 1, 1996

**[Rimai et coll., 1991]**

L. Rimai, R. Ager, E.M. Logothetis, W.H. weber, J. hangas

*Preparation of oriented silicon carbide films by laser ablation of ceramic silicon carbide targets*

Appl. Phys. Lett 59, 2266, 1991

**[Rochais et coll., 2005]**

D. Rochais, H. Le Houëdec, F. Enguehard, J. Jumel, F. Lepoutre

*Microscale thermal characterization at temperature up to 1000°C by photoreflectance microscopy. Application to the characterization of carbon fibers*

Journal of Physics D: Applied Physics 38 (10), pp. 1498-1503, 2005

**[Rosencwaig et coll., 1985]**

J. Rosencwaig, J. Opsal, D.L. Willenborg

*Detection of thermal waves through optical reflectance*

Applied Physics Letters, Vol. 46, 11, 1985

**[Rossignol, 1985]**

J-Y. Rossignol

*Sur les matériaux composites céramique-céramique à renfort bidirectionnel de fibres de carbone et à matrice hybride carbone-carbure ou carbone-nitrure élaborés par CVI*

Thèse, LCTS, Université de Bordeaux 1, 1985

**[Sauder et coll., 2009]**

C. Sauder, J. Lamon, A. Brusson

*Mechanical Behaviour and Structural Characterizations of Minicomposites SiC/SiC based on Hi-Nicalon S and SA3 Reinforcement*

8<sup>th</sup> IEA International Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Applications, Daytona Beach Resort & Ocean Center, Daytona Beach, Florida, USA, January 18-23, 2009

**[Schiotz et coll., 1998]**

J. Schiotz, F. Di tolla and K. Jacobsen

*Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes*

Nature 391, p 561 - 563, 1998

**[Schneider et coll., 1998]**

B. Schneider, A. Guette, R. Naslain, M. Cataldi, A. Costecalde,

*A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide : Experiments at high temperatures and low total pressures*

J. Mat. Sci., vol. 33, p.535-547, 1998

**[Schüler et coll., 2000]**

A. Schüler, C. Ellenberger and P. Oelhafen

*Optical properties of titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti)*

Journals of applied Physics, vol 87 numb. 9 2000

**[Senor et coll., 2003]**

*Defect structure and evolution in silicon carbide irradiated to 1 dpa-SiC at 1100 °C*

Journal of Nuclear Materials 317, 145–159, 2003

**[Senor et coll., 1996]**

Senor, D.J., Youngblood, G.E., Moore, C.E., Trimble, D.J., Newsome, G.A., Woods, J.J.

*Effects of neutron irradiation on thermal conductivity of SiC-based composites and monolithic ceramics*

Fusion Technology 30 (3), p. 943-955, 1996

**[Senor et coll., 2003]**

D.J. Senor, G.E. Youngblood, L.R. Greenwood, D.V. Archer, D.L. Alexander, M.C. Chen, G.A. Newsome

*Defect structure and evolution in silicon carbide irradiated to 1 dpa-SiC at 1100°C*

Journal of Nuclear Materials, vol. 317, p.145-159, 2003

**[Serre et coll., 1996]**

C. Serre, L. Calvo Barrio, A. Pérez Rodriguez, A. Romano Rodriguez, J.R. Mrante, Y. Pacaud, R. Kögler, V.

Heera, W. skorupa, J Appl Phy 79, 6907

**[Sigl, 2003]**

L.S. Sigl,

*Thermal conductivity of liquid phase sintered silicon carbide*

J. Eur. Ceram. Soc. 23 1115, 2003

**[Smith et coll., 1979]**

E.R. Smith, D. Johnson, C. Brockway, J.K. Thompson, J.F. Lynch,

*“Engineering property data selected ceramics” Vol. 2, Carbides*

MCIC report, August 1979

**[Snead et coll., 1996]**

L.L. Snead, R.H. Jones A. Kohyama, P. Fenici

*Status of silicon carbide composites for fusion*

Journals of nuclear Materials, vol. 233-237, p.26-36, 2006

**[Snead et coll., 2002]**

L.L. Snead, S.J. Zinkle

*Structural relaxation in amorphous silicon carbide*

Nuclear Instrument and Methods in Physics research B 191, 497-503, 2002

**[Snead, 2004]**

L.L. Snead

*Limits on irradiation-induced thermal conductivity and electrical resistivity in silicon carbide materials*

Journal of Nuclear Materials 329-333 (1-3 PART A), p. 524-529, 2004

**[Snead et coll., 2007]**

L.L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, Thak-Sang Byun, S. Kondo, D. A. Petti

*Handbook of SiC properties for fuel performance modeling*

Journal of Nuclear Materials, vol. 371, p.329-377, 2007

**[Snead et coll., 2009]**

L. Snead, Y. Katoh, S. Kondo

*Comparing Microstructure and Property Evolution of SiC and ZrC in Very High Temperature Irradiation Conditions*

8<sup>th</sup> IEA International Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Applications, Daytona Beach Resort & Ocean Center, Daytona Beach, Florida, USA, January 18-23, 2009

**[Sorieul, 2005]**

S. Sorieul

*Irradiation de mono cristaux 4H et 6H-SiC; Etude spectroscopique et propriétés de gonflement*

DMN/SRMA/EC/NT/2005/-2703/A

**[Sorieul et coll., 2006]**

S. Sorieul, J-M. Costantini, L. Gosmain, L. Thomé and J-J. Grob

*Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated  $\alpha$ -SiC*

J. Phys.: Condens. Matter 18, pp. 5235, 2006

**[SRIM]**

The Stopping and Range of Ions in Matter

<http://www.srim.org/>

**[Stjernberg, 1977]**

K.G. Stjernberg

*The rate of chemical vapor deposition of TiC*

Thin Solid Films, 10, 81, 1977

**[Takahashi et coll., 1967]**

T. Takahashi, K. Sugiyama, K. Tomita,

*The chemical vapor deposition of titanium carbide coatings on iron*

J. Electrochem. Soc. 114,15, 1230, 1967

**[Taylor, 1961]**

R.E. Taylor

*Thermal conductivity of Titanium Carbide at High Temperatures*

J. Am. Ceram. Soc. 44, 525, 1961

**[Tersoff, 1994]**

J. Tersoff,

*Chemical order in amorphous silicon carbide*

Phys. Rev. B 49, 16349, 1994

**[Thomé et coll., 2009]**

L. Thomé, S. Moll, G. Sattonay, L. Vincent, F. Garrido, J. Jagielski

*Radiation effect in cubic zirconia: a model system for ceramic oxides*

Journals of nuclear materials 389, 297, 2009

**[Tromas et coll., 2008]**

C. Tromas, V. Audurier, S. Leclerc, M.F. Beaufort, A. Declémy, J.F. Barbot

*Structure and mechanical properties of He-implanted SiC*

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 2776-2779

**[Touanen et coll., 1992]**

M. Touanen, F. Teyssandier, M. Ducarroir, M. Maline, and R. Hillel  
J. Am. Ceram. Soc., 76 pp 1473-81, 1992.

**[Toutlemonde et coll., 1992]**

M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier,  
*Transient thermal process after a highenergy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors*  
Phys. Rev. B 46, 14362 1992

**[Tritt, 2004]**

T.M. Tritt  
*Thermal conductivity: Theory, Properties and Application*  
Kluwer academic / Plenum Publishers, 2004

**[Vaben et coll., 2000]**

R. Vaben, D. Stöver  
*Processing and properties of nanophase non-oxide ceramics*  
Materials and Science Engineering, A301, pp: 58-68, 2001

**[Vandenbulke, 1981]**

L. Vandenbulke  
*Thermodynamic approach to the chemical vapor deposition of non-stoichiometric titanium carbide at 1300-1500K; comparison with experimental results*  
Proc. 8<sup>th</sup> Intern. Conf. on Chemical Vapour Deposition, 32-43, 1981

**[Van de Voorde et coll., 1996]**

M.H. Van de Voorde and M.R. Nedele  
*CMC's research in Europe and the future potential of CMC's in industry*  
TMS Annual Meeting, p. 3 – 21, 1996

**[Wang et coll., 2004-1]**

L. Wang, W. Jiang, L. Chen and S. Bai  
*Rapid reactive synthesis of submicron TiC/SiC composites through Spark plasma sintering*  
J. Am. Ceram. Soc., 87 pp 1157-1162, 2004

**[Wang et coll., 2004-2]**

L. Wang, W. Jiang, L. Chen  
*Rapidly sintering nanosized SiC particle reinforced TiC composites by the spark plasma sintering (SPS) technique*  
J. Mat. Sci. 39 pp 4515-4519, 2004

**[Wang et coll., 2004-3]**

L. Wang, W. Jiang, L. Chen  
*Fabrication of nano SiC particles reinforced TiC/SiC nano composites*  
Materials letter, 58, pp 1401-1404, 2004

**[Williams, 1998]**

Williams, W.S.  
*The thermal conductivity of metallic ceramics*  
JOM 50 (6), pp. 62-66, 1998

**[Williams et coll., 1999]**

W. S. Williams

*Electrical properties of hard materials*

International Journal of refractory Metals and Hard Materials 17 (1999) 21-26

**[Weber et coll., 1998]**

W.J. Weber, L.M. Wang, N. Yu and N.J. Hess

*Structure and properties of ion-beam-modified (6H) silicon carbide*

*Mater. Sci. Eng. A* 253 p. 62, 1998

**[Weber et coll., 2001]**

W.J. Weber, W. Jiang, S. Thevuthasan

*Accumulation, dynamic annealing and thermal recovery of ion-beam-induced disorder in silicon carbide*

Nucl. Inst. Meth. Phys. Res B175-177 pp26-30 (2001)

**[Wendler et coll., 1998]**

E. Wendler, A. Heft, W. Wesch

*Ion beam induced damaged and annealing behavior in SiC, Nuclear Instruments and Methods in Physics*

*Research B* 141 105-117, 1998

**[Yamada et coll., 2002]**

Yamada, R., Igawa, N., Taguchi, T., Jitsukawa, S.

*Highly thermal conductive, sintered SiC fiber-reinforced 3D-SiC/SiC composites: Experiments and finite-element analysis of the thermal diffusivity/conductivity*

*Journal of Nuclear Materials* 307-311, pp. 1215-1220, 2002

**[Yamada et coll., 2004]**

Yamada, R., Igawa, N., Taguchi, T.

*Thermal diffusivity/conductivity of Tyranno SA fiber- and Hi-Nicalon Type S fiber-reinforced 3-D SiC/SiC composites*

*Journal of Nuclear Materials* vol. 329-333, pp. 497-501, 2004

**[Yamane et coll., 2000]**

T. Yamane, S. Katayama, M. Todoki et I. Hatta

*The measurement of thermal conductivity of carbon fibers*

*Journal of wide bandgap Materials*, Vol. 7, p 294-305, 2000

**[Won et coll., 2002]**

J.H. Won, K.H. Kim, J.H. Chae and K.B. Shim

*Sintering of attrition-milled TiN powders using a spark plasma sintering technique*

*Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 3, N° 3, pp 166 – 170, 2002

**[Yamamoto et coll., 2004]**

T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodaera, T. Ishii, M. Ohyanagi and Z.A. Munir

*Consolidation of nanostructured b-SiC by spark plasma sintering*

*Journal of the American Ceramic Society* 87, vol. 8, pp 1436 – 1441, 2004

**[Yang et coll., 2008]**

Yang, Y., Dickerson, C.A., Swoboda, H., Miller, B., Allen, T.R.

*Microstructure and mechanical properties of proton irradiated zirconium carbide*

*Journal of Nuclear Materials* 378 (2008) 341-348

**[Youngblood et coll., 1998]**

Youngblood G.E., Jones R.H., Kohyama A. and Snead L.L.,  
*Radiation response of SiC-based fibers*  
Journal of Nuclear Materials, vol. 258-263, p. 1551-1556, 1998

**[Youngblood et coll., 2001]**

G. E. Youngblood and R. H. Jones  
*An Update on the KFIB Experiment*  
Fusion Materials Volume 30 Semiannual Progress Report for Period Ending June 30, pp. 64-71, 2001

**[Youngblood et coll., 2002-1]**

G. E. Youngblood, D. J. Senor and R. H. Jones  
*Modeling the transverse thermal conductivity of 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC composites*  
Fusion Materials Volume 31 Semiannual Progress Report for Period Ending December 31, 2001

**[Youngblood et coll., 2002-2]**

Youngblood, G.E., Senor, D.J., Jones, R.H., Graham, S.  
*The transverse thermal conductivity of 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC composites*  
Composites Science and Technology 62, pp. 1127-1139, 2002

**[Youngblood et coll., 2004-1]**

G.E. Youngblood, D.J. Senor, R.H. Jones  
*Effects of irradiation and post irradiation annealing on the thermal conductivity/diffusivity of monolithic SiC and f-SiC/SiC composites*  
Journals of Nuclear Materials vol. 329-333, p.507-512, 2006

**[Youngblood et coll., 2004-2]**

E. Youngblood, R. H. Jones and Reiji Yamada  
*Modeling the transverse thermal conductivity of 3D-SiC<sub>f</sub>/SiC composites*  
Fusion Materials Volume 36 Semiannual Progress Report for Period Ending June 30, 2004

**[Yucheng et coll., 2002]**

W. Yucheng and F. Zhengyi  
*Study of temperature field in spark plasma sintering*  
Materials Science and Engineering B90, pp 34 - 37, 2002

**[Zhang et coll., 2002]**

Y. Zhang, W.J. Weber, W. Jiang, A. Hallen, G. Possnert  
*Damage evolution and recovery on both si and c sublattices in al-implanted 4h-sic studied by rutherford backscattering spectroscopy and nuclear reaction analysis*  
Journal of applied Physics 91(10) pp6388-6395, 2002

**[Zhang et coll., 2004].**

Y. Zhang, W.J. Weber, C.M. Wang, V. sutthanandan. A. Hallen  
*Effects of implantation temperature on damage accumulation in Al-implanted 4H-SiC*  
J. Appl Phys 95, 4012, 2004

**[Zhang et coll., 2007]**

Zhang, C.H., Sun, Y.M., Song, Y., Shibayama, T., Jin, Y.F., Zhou, L.H.  
*Defect production in silicon carbide irradiated with Ne and Xe ions with energy of 2.3 MeV/amu*  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 256 (1), pp. 243-247, 2007

**[Zwick et coll., 1993]**

A. Zwick, R. Charles,

Phys Rev B 48, 6024, 1993

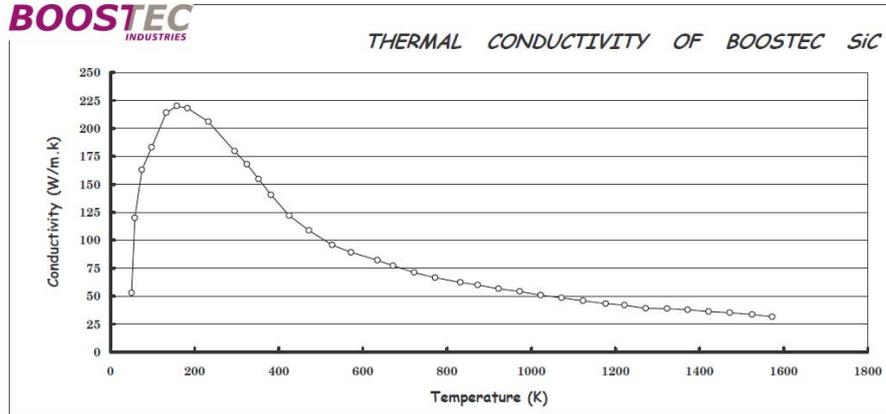
# Annexe 1 : Propriétés thermiques du SiC de l'étude

---



## Propriétés thermiques du SiC de l'étude

Les propriétés du SiC utilisé comme matériau de référence sont reportés ci-dessous.



CARACTERISTIQUES TYPIQUES		UNITES	
TYPICAL CHARACTERISTICS		UNITS	
	Silicium libre / Free silicon	% mass./ wt%	0 %
PHYSIQUES	Structure cristalline / Crystal structure	—	alpha SiC
PHYSICAL	Taille moyenne des cristaux / Mean grain size	10 <sup>-6</sup> m	5
	Porosité totale / Total porosity	% vol. / vol.%	< 3.5 %
	Porosité ouverte / Open porosity	% vol. / vol.%	0 %
	Densité apparente / Apparent bulk density	10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>	> 3.10
	Densité théorique / theoretical density	10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>	3.21
THERMIQUES	Coefficient de dilatation linéaire	20-500°C	10 <sup>-6</sup> /°C
THERMAL		20-1000°C	10 <sup>-6</sup> /°C
		20-1400°C	10 <sup>-6</sup> /°C
	Conductivité thermique à	20°C	W/m.K
		500°C	W/m.K
	Thermal conductivity at	1000°C	W/m.K
	Chaleur spécifique à	20°C	J/kg.K
		500°C	J/kg.K
	Specific heat at	1000°C	J/kg.K
	Résistance aux chocs thermiques		°C
	Maximum thermal shock		325
MECANIQUES	Dureté Vickers (charge 500g)		GPa
MECHANICAL	Vickers hardness (500g load)		22
	Résistance mécanique (flexion 3pts) à	20°C	MPa
		1000°C	MPa
	Mechanical strength (3-point bending) at	1400°C	MPa
	Module de Weibull / Weibull modulus	à / at 20°C	—
			10
	Résistance en compression / Compressive strength		MPa
	Module d'Young / Young's modulus		GPa
	Module de cisaillement / Shear modulus		GPa
	Coefficient de Poisson / Poisson's ratio		—
	Ténacité K <sub>1c</sub> / K <sub>1c</sub> Toughness	à / at 20°C	MN.m <sup>-3/2</sup>
ELECTRIQUES			
ELECTRICAL	Résistivité électrique / Electrical resistivity		Ohm.m
			10 <sup>5</sup>
	Température limite d'utilisation	sous air / in air	°C
		atm. neutre / inert atm.	°C
	Maximum working temperature		1450
			1800



## Annexe 2: Caractérisation mécanique des échantillons élaborés par SPS

---



## Caractérisation mécanique des échantillons élaborés par SPS

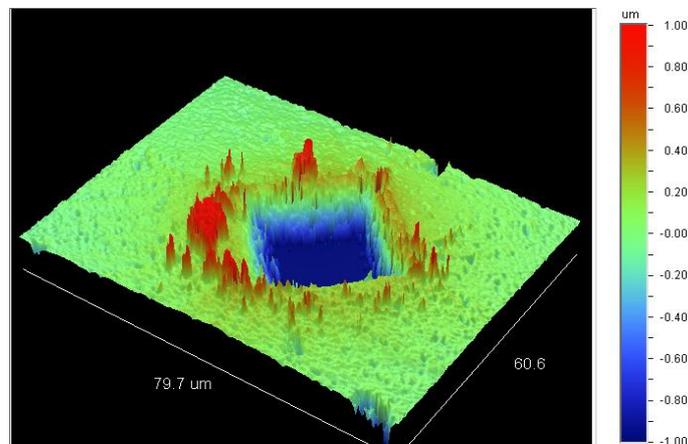
Afin d'évaluer l'effet du taux de SiC sur le comportement mécanique des céramiques TiC-SiC densifiées par SPS, une caractérisation de la dureté et de la ténacité des composés TiC, TiC<sub>90%</sub>-SiC<sub>10%</sub>, TiC<sub>75%</sub>-SiC<sub>25%</sub> et TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub> a été réalisée.

### 1-Mesure de dureté Vickers

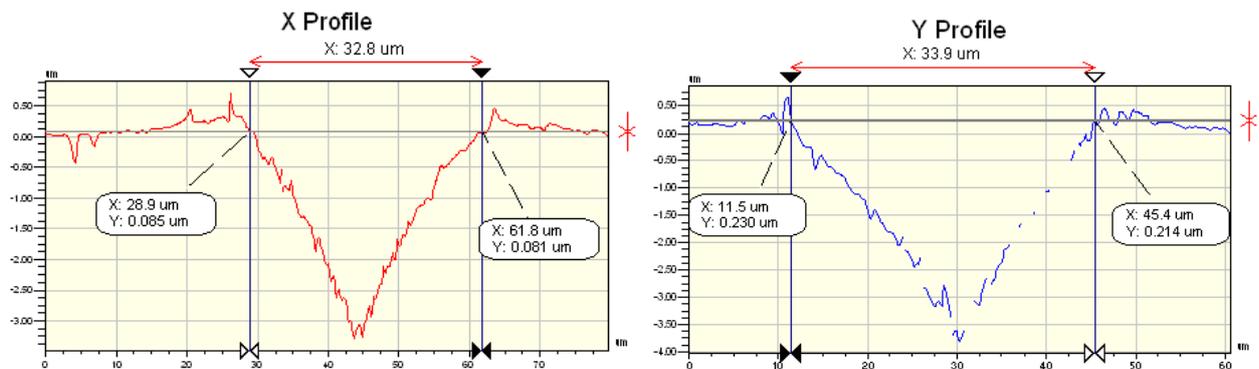
#### *1-1 Mise en œuvre et méthodologie*

La mesure de dureté Vickers a été réalisée avec une charge de 2000 gf, soit environ 20 N, pendant 10 secondes. La détermination de la taille de l'empreinte (via la mesure des diagonales) permet de déterminer la dureté en GPa.

Du fait de la très grande dureté des échantillons analysés, on observe la formation d'un bourrelet en périphérie de l'empreinte qui rend difficile la mesure dimensionnelle par microscopie optique. L'utilisation d'un profilomètre optique a permis de déterminer avec une plus grande précision la taille de l'empreinte (Figures 1 et 2).



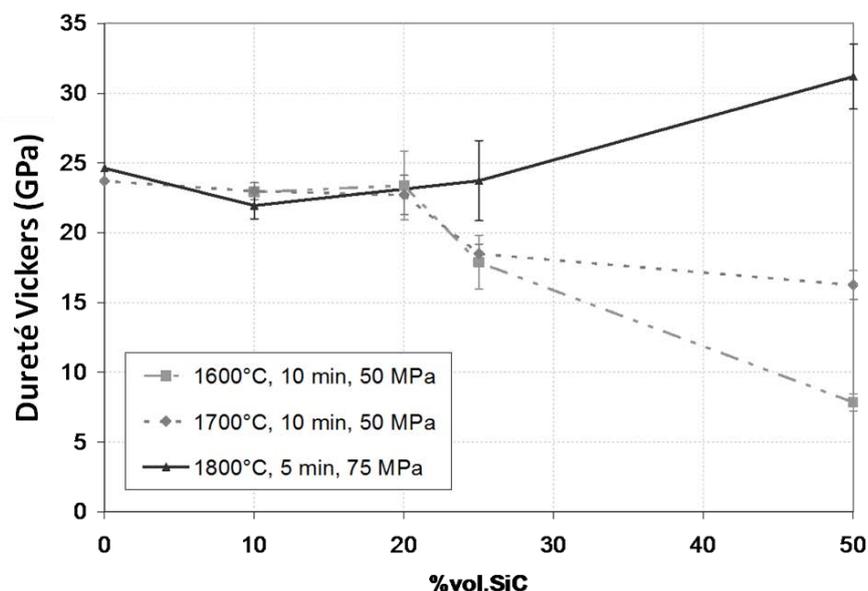
**Figure 1 :** Image par profilométrie optique de l'empreinte Vickers



**Figure 2 :** Détermination de la taille de l'empreinte

## 1-2 Résultats expérimentaux et interprétation

L'évolution de la dureté en fonction du taux de SiC est représentée sur la Figure 3.



**Figure 3 :** Evolution de la dureté Vickers en fonction de %SiC, pour différentes températures de frittage

On remarque que la dureté varie comme le taux de porosité : pour les échantillons frittés à 1600°C et 1700°C, la dureté est plus faible pour les échantillons  $\text{TiC}_{50\%}\text{-SiC}_{50\%}$  et  $\text{TiC}_{75\%}\text{SiC}_{25\%}$  qui présentent une porosité importante.

Pour les échantillons les plus densifiés ( $T_{\text{frittage}}=1800^\circ\text{C}$ ), il semble que la dureté ne soit pas modifiée par l'ajout de SiC jusqu'à une teneur de 20%. Cette tendance se retrouve dans la bibliographie [Luo et coll., 2003], [Wang et coll., 2004(3)] [Endo et coll., 1991]. Notons tout de même que la dureté du TiC est de l'ordre de 25 GPa. Ainsi les valeurs expérimentales présentées ici pour le TiC sont inférieures à celle trouvées dans la bibliographie (souvent entre 25 et 30 GPa). Ceci peut s'expliquer par la légère porosité des matériaux élaborés dans ce travail. De plus, il n'est pas évident de comparer les mesures de dureté si elles n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions (charge, durée d'indentation, estimation de la longueur des diagonales par l'expérimentateur).

La dureté n'est pas une propriété que l'on cherche à optimiser pour notre application. Sa principale utilité est de permettre la détermination de la ténacité. On retiendra que les mesures de dureté sont en accord avec la bibliographie.

## 2- Détermination de la ténacité

La ténacité est la capacité d'un matériau à absorber de l'énergie avant sa rupture. Un matériau tenace présente une meilleure résistance à la propagation de fissure.

### 2-1 Mise en œuvre et méthodologie

Une analyse de la zone de dommages aux coins des empreintes Vickers a été entreprise afin d'évaluer la résistance à la propagation des fissures et la tolérance aux dommages du matériau. Il est possible

d'estimer la ténacité  $K_{IC}$  de la matrice à partir du modèle de fissuration de Palmqvist exploité par [Niihara et coll., 1982], [Niihara, 1983]. Il existe toutefois un nombre important de modèles qui permettent de déterminer le  $K_{IC}$  [Lawn et coll., 1980], [Anstis et coll., 1981], [Shetty et coll., 1985]. L'utilisation de l'un ou de l'autre est fonction de l'indenteur utilisé (Vickers, Knoop...) et du matériau. Les équations 1 et 2 proposées sont adaptées pour l'étude de matrices céramiques nanostructurées et sont utilisées pour la détermination du  $K_{IC}$  :

$$K_{IC} = 0,0089 \cdot \left( \frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad \text{Equation 1}$$

$$K_{IC} = 0,0122 \cdot \left( \frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \frac{P}{a.l^{1/2}} \quad \text{Equation 2}$$

Avec:

E : module de Young de la matrice (calculé par la loi des mélanges et les valeurs moyennes trouvées dans la littérature [Liversage et coll.,2007])

Hv : dureté Vickers (Pa)

P : charge appliquée (N)

2a : longueur de la diagonale de l'empreinte Vickers (m)

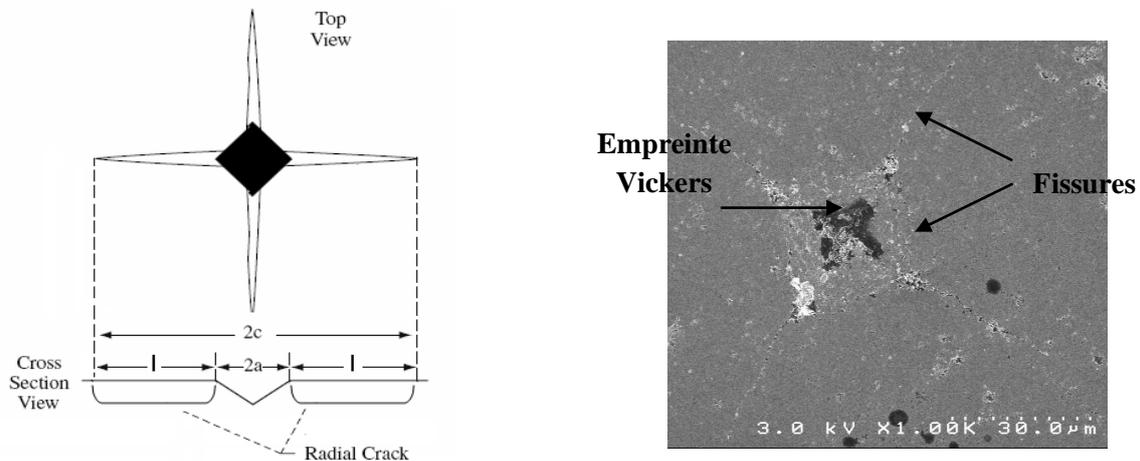
l : longueur de la fissure à partir du coin de l'empreinte (m)

Les valeurs des modules de Young utilisées pour le calcul du  $K_{IC}$  sont présentées dans le Tableau 1 :

	TiC	TiC <sub>90%</sub> -SiC <sub>10%</sub>	TiC <sub>75%</sub> -SiC <sub>25%</sub>	TiC <sub>50%</sub> -SiC <sub>50%</sub>	SiC
<b>Module de Young (GPa)</b>	<b>460</b>	<b>453</b>	<b>442</b>	<b>425</b>	<b>390</b>

**Tableau 1:** Estimation du module de Young des échantillons par la loi des mélanges

Pour que le modèle reste valide, il est nécessaire que le rapport  $c/a$  soit inférieur à 3,5. Cette condition a été vérifiée pour l'ensemble des mesures.



**Figure 4 :** Morphologie d'une empreinte Vickers (TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>, T<sub>frittage</sub> = 1800°C)

Même si la détermination absolue de  $K_{IC}$  par cette méthode est approximative, et quelque peu empirique, l'évolution des tendances reste tout à fait satisfaisante. En effet, la ténacité est habituellement déterminée grâce à des essais de propagation de fissures sur des éprouvettes normalisées dites de traction compacte ou de flexion 3-points [NF A 03-180].

Afin de s'affranchir de l'effet de la porosité sur la ténacité, les mesures ont été effectuées sur les échantillons les plus denses (frittés à 1800°C, sous une pression de 75 MPa).

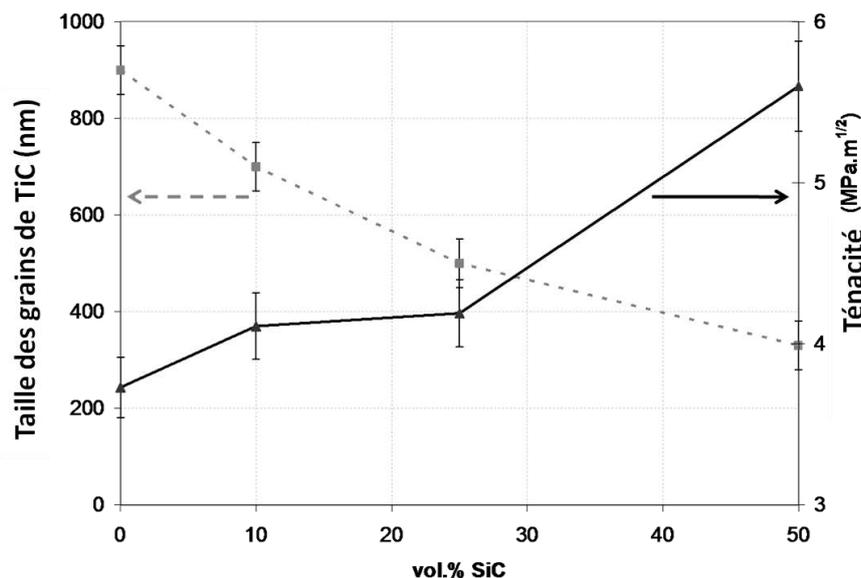
## 2-2 Résultats expérimentaux et interprétation

Le Tableau 2 présente la longueur moyenne des fissures mesurées, ainsi que deux estimations du  $K_{IC}$  :

	Longueur moyenne de fissures ( $\mu\text{m}$ )	$K_{IC}^*$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	$K_{IC}^{**}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )
TiC	61	3,7 ( $\pm 1$ )	5,1 ( $\pm 1$ )
TiC <sub>90%</sub> SiC <sub>10%</sub>	52	4,1 ( $\pm 1$ )	5,6 ( $\pm 1$ )
TiC <sub>75%</sub> SiC <sub>25%</sub>	46	4,2 ( $\pm 1$ )	5,7 ( $\pm 1$ )
TiC <sub>50%</sub> SiC <sub>50%</sub>	28	5,6 ( $\pm 1$ )	7,6 ( $\pm 1$ )

**Tableau 2 :** Estimation du  $K_{IC}$  par différentes méthodes -  $K_{IC}^*$  : équation 1 -  $K_{IC}^{**}$  : équation 2

Même si les deux équations permettent d'obtenir une même tendance, l'utilisation de l'équation 2 donne une valeur de  $K_{IC}$  surestimée de 150 % par rapport à ce que l'on trouve dans la littérature. Seules les estimations de  $K_{IC}$  calculées avec l'équation 1 sont reportées sur la Figure 5.



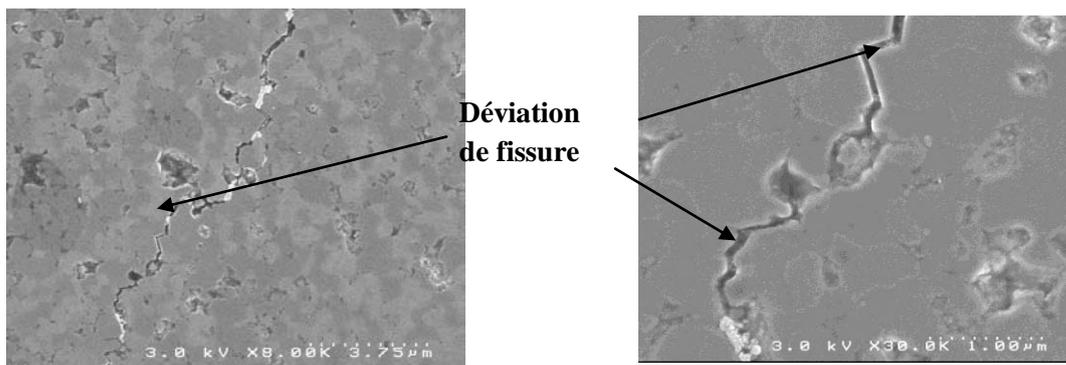
**Figure 5 :** Evolution du  $K_{IC}$  en fonction de la composition

On constate que l'ajout de SiC permet d'augmenter la ténacité du matériau. Elle est maximale pour l'échantillon TiC<sub>50%</sub>-SiC<sub>50%</sub>. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [Endo et coll., 1991], [Cho et coll., 1996], [An et coll., 2001]. Ainsi, l'existence d'une matrice présentant un mélange de phases homogènes nanostructurées SiC-TiC permet d'améliorer la robustesse du matériau et son

accommodation aux contraintes mécaniques (ici, la charge de l'indenteur). Cette augmentation de la ténacité peut s'expliquer de deux façons :

- ✓ La seconde phase SiC, du fait de ses propriétés intrinsèques différentes du TiC (dureté, module de Young, coefficient de dilatation) permet d'augmenter le  $K_{IC}$  de la matrice.
- ✓ Le présence de SiC permet de réduire la taille des grains du TiC, ce qui a pour effet d'augmenter la résistance à la propagation de fissures.

L'observation de micrographies MEB (Figure 6) permet dès lors de mieux comprendre le ou les mécanismes conduisant à une meilleure réponse à l'endommagement.



**Figure 6 :** Mécanisme de déviation de fissure pour l'échantillon  $TiC_{50\%}$ - $SiC_{50\%}$  fritté à  $1800^{\circ}C$

Comme le montre la Figure 6, la déviation de fissures favorisée par la multiplication des joints de grains représente le principal mécanisme d'amélioration de ténacité rencontré dans les matrices obtenues par SPS.

Notons que le faciès de fissuration pour les échantillons TiC,  $TiC_{90\%}$ - $SiC_{10\%}$  et  $TiC_{75\%}$ - $SiC_{25\%}$  est similaire à celui du  $TiC_{50\%}$ - $SiC_{50\%}$ . Dans tous les cas rencontrés, la fissuration est intergranulaire. Ce comportement s'explique par la taille nanométrique des grains (pour le  $TiC_{50\%}$ - $SiC_{50\%}$ ) ou submicrométrique pour le  $TiC_{100\%}$  qui conduit à une énergie pour scinder un grain trop importante. Néanmoins, même si le mécanisme de base est le même pour l'ensemble des échantillons (déviation des fissures aux joints de grains), la déviation des fissures est accrue par des microstructures plus fines : plus les grains sont de petite taille, plus la fissure rencontre des obstacles sur son passage, et sa propagation est moins importante.

Cependant, les structures les plus fines sont également celles où la teneur en SiC est la plus importante. Il est donc légitime de penser que d'autres mécanismes sont à l'origine de l'augmentation de ténacité.

Evans [Evans et coll., 1976] explique cette augmentation de  $K_{IC}$  pour les mélanges TiC-SiC par rapport au TiC seul de la façon suivante : la déviation des fissures est causée par les contraintes résiduelles dues aux différences de coefficient de dilatation et de module de Young du TiC et du SiC. Celles-ci sont d'autant plus importantes que le taux de SiC augmente (en tendant vers 50%). Luo [Luo et coll., 2003] ajoute même que ces contraintes résiduelles sont la cause de micro fissures, qui sont autant de sites capables d'absorber l'énergie libérée lors des mécanismes de fissuration.

Même si nous ne pouvons pas pour l'instant valider ces deux dernières hypothèses, il semble bien que l'augmentation de la ténacité soit en réalité due à plusieurs mécanismes (diminution de la taille des grains d'une part, apparition de contraintes résiduelles ou/et de micro fissures d'autre part). Au vu des premiers résultats, il n'est pas possible de différencier ces mécanismes.

### **3- Bilan**

Conformément à la bibliographie abondante sur le sujet, l'ajout de nano charges, ici le carbure de silicium, permet d'augmenter la ténacité du TiC. Celle-ci est même maximale pour un taux de SiC de 50%. Ainsi, il semble possible d'augmenter la résistance à la propagation de fissure d'une matrice TiC, et donc du composite SiC<sub>f</sub>/TiC (les fissures arrivent moins rapidement à la fibre) en ajoutant une seconde phase.

# Annexe 3 : Diffusivité thermique des matériaux élaborés par SPS

---

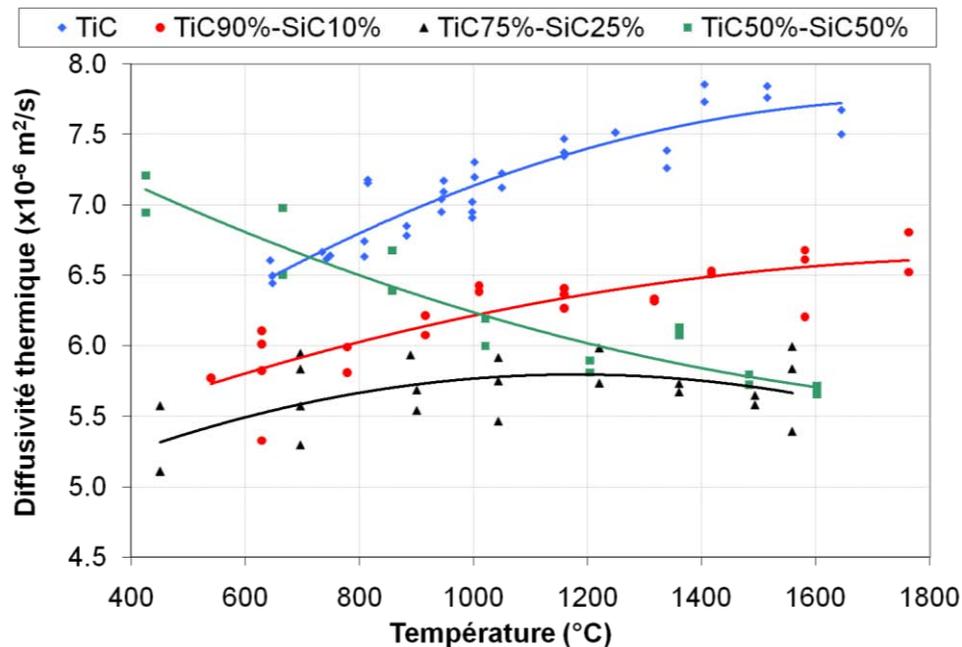


## Diffusivité thermique des matériaux élaborés par SPS

La diffusivité thermique d'échantillons élaborés par Spark Plasma Sintering a été mesurée en température avant irradiation. Ces mesures ont permis de calculer la conductivité thermique des échantillons.

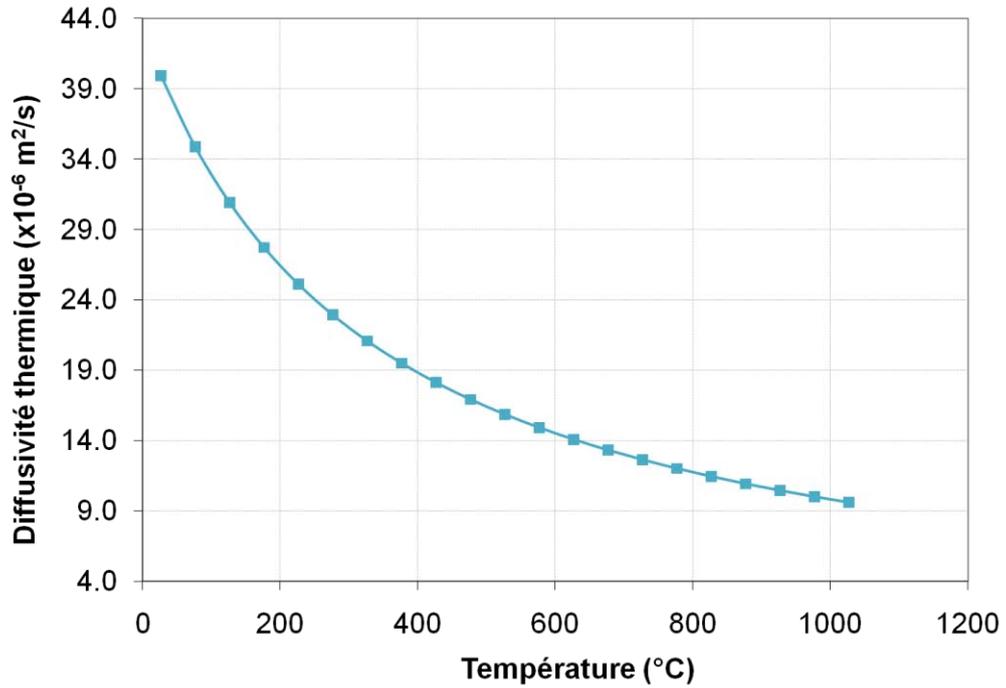
### Diffusivité thermique du TiC et mélanges TiC-SiC

Des mesures de diffusivité thermique par méthode flash à température ambiante ont été réalisées au laboratoire TREFLE. Les mesures de diffusivité thermique en température (de 400°C à 1600°C) ont été réalisées par méthode flash dans l'installation PROTEE au CEA Cadarache. Pour chaque échantillon, une série de mesure a permis de couvrir l'ensemble du domaine de températures considéré. Les mesures ont été effectuées pendant la phase de chauffe avec un pas maximum de 150 °C. Quelques points expérimentaux ont également été enregistrés au cours du refroidissement afin de vérifier la reproductibilité des mesures et la conservation des propriétés du matériau après la chauffe. Les mesures ont été effectuées sous azote entre 400°C et 1600°C. Les thermogrammes obtenus ont été exploités par la méthode de Degiovanni.



### Diffusivité thermique du SiC

La conductivité thermique d'un échantillon SiC pur, élaboré dans les mêmes conditions que les mélanges TiC-SiC (poudre SiC Nanoamor de granulométrie 45-55 nm, température de frittage 1800°C, Pression 75 MPa, temps de frittage 5 min) a été mesurée de l'ambiante à 1000°C au CEA Saclay.



# Annexe 4: Modèles 1D et 2D utilisés pour l'identification de la conductivité thermique

---



## Description des modèles 1D et 2D utilisés pour l'identification de la conductivité thermique

Les modèles utilisés pour l'identification de la conductivité thermique des couches irradiées sont présentés. Ils ont été développés par J.L. Battaglia et A. Kusiak [Kusiak, 2004] [Battaglia et coll., 2006].

### Modélisation unidirectionnelle

On considère un mur d'épaisseur  $e$ , de conductivité thermique  $\lambda$  et de diffusivité thermique  $\alpha$ . La surface du mur en  $x = 0$  est soumise au flux de chaleur  $\varphi_0(t)$  uniforme (figure 1).

Les équations mathématiques décrivant le transfert de chaleur 1D dans cette géométrie sont :

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = 0, \quad 0 < x < e, t > 0 \quad (1)$$

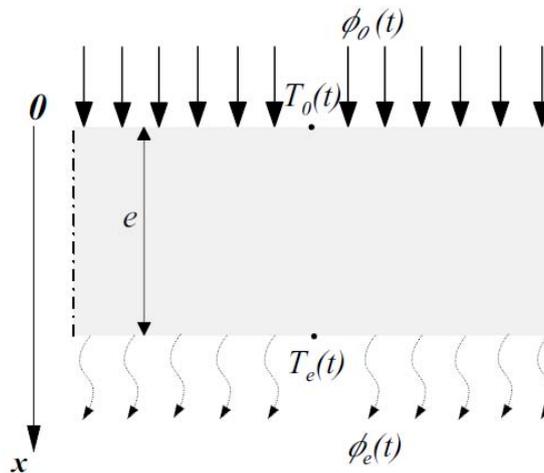


Figure 1 : Représentation schématique de la modélisation d'un mur d'épaisseur  $e$ .

$$-\lambda \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} = \varphi_0(t), \quad x = 0, t > 0 \quad (2)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} = \varphi_e(t), \quad x = e, t > 0 \quad (3)$$

$$T(x, t) = 0, \quad 0 \leq x \leq e, t = 0 \quad (4)$$

En appliquant la transformée de Laplace par rapport au temps  $t$  aux équations précédentes, on obtient une formulation "quadripôles" exprimant le flux de chaleur et la température transformés sur la face avant en fonction de ces grandeurs sur la face arrière :

$$\begin{bmatrix} \bar{T}_0(s) = \bar{T}(x=0, s) \\ \bar{\varphi}_0(s) = \bar{\varphi}(x=0, s) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} A & B \\ C & A \end{bmatrix}}_x \begin{bmatrix} \bar{T}_e(s) = \bar{T}(x=e, s) \\ \bar{\varphi}_e(s) = \bar{\varphi}(x=e, s) \end{bmatrix} \quad (5)$$

$T(s)$  et  $\phi(s)$  expriment respectivement les transformées de Laplace de  $T(t)$  et  $\phi(t)$  définies par :

$$\bar{T}(x, s) = \int_0^{\infty} T(x, t) \exp(-st) dt \quad (6)$$

$$\bar{\varphi}(s) = \int_0^{\infty} \varphi(t) \exp(-st) dt \quad (7)$$

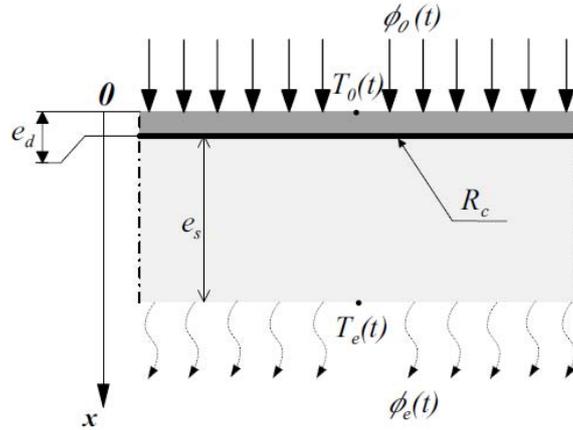


Figure 2 : Représentation schématique d'un système dépôt sur substrat

Les composantes de la matrice X sont :

$$A = \cosh(ke), \quad B = \sinh(ke) / \lambda k, \quad C = \sinh(ke) \lambda k \quad (8)$$

avec :

$$k = \sqrt{\frac{s}{\alpha}} \quad (9)$$

En considérant le système dépôt sur un substrat (figure 2), la méthode des quadripôles permet d'écrire :

$$\begin{bmatrix} \bar{T}_0(s) \\ \bar{\varphi}_0(s) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} A_d & B_d \\ C_d & A_d \end{bmatrix}}_{x_d} \underbrace{\begin{bmatrix} A_s & B_s \\ C_s & A_s \end{bmatrix}}_{x_s} \begin{bmatrix} \bar{T}_e(s) \\ \bar{\varphi}_e(s) = h\bar{T}_e(s) \end{bmatrix} \quad (10)$$

Les indices  $d$  et  $s$  correspondent respectivement au dépôt (revêtement) et au substrat. On considère qu'il y a des pertes convectives de chaleur avec le fluide ambiant sur la face arrière  $\phi_e = hT_e$ , où  $h$  est le coefficient d'échange thermique. A partir de la relation 10 on obtient la relation exprimant la température sur la face avant ( $x = 0$ ) par rapport au flux de chaleur à la même position :

$$\bar{T}_0(s) = H_{1D}(s) \bar{\varphi}_0(s) \quad (11)$$

### Modélisation 2D axisymétrique

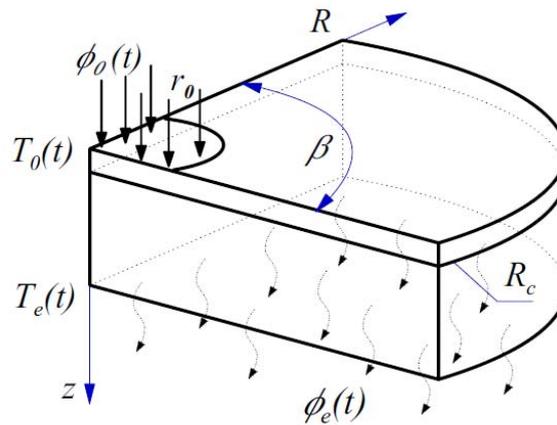


Figure 3 : Représentation

La modélisation dans le cas de la configuration 2D axisymétrique est obtenue également en utilisant la formulation des quadripôles. On considère la géométrie représentée sur la figure 2. Le flux de chaleur  $\varphi_0(r, t)$  est appliqué sur la face supérieure du système et est limité par le rayon  $r_0$ . Les pertes sur les surfaces latérales sont négligées (en pratique  $R \gg (e_s + e_d)$ ) et on ne considère qu'un échange sur la face arrière.

La matrice élémentaire X est obtenue maintenant à partir des équations gouvernantes le transfert de chaleur en coordonnées cylindriques :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T(r, z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} = 0, \quad (12)$$

$$0 < r < R, 0 < z < e, t > 0$$

$$\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} = 0, \quad r = 0, R = 0, 0 < z < e, t > 0 \quad (13)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} = \begin{cases} \varphi_0(t) f(r) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases}, \quad z = 0, t > 0 \quad (14)$$

$$-\lambda \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} = \varphi_e(t), \quad 0 < r < R, \quad z = e, \quad t > 0 \quad (15)$$

$$T(r, z, t) = 0, \quad 0 \leq z \leq e, \quad 0 \leq r \leq R, \quad t = 0 \quad (16)$$

Comme précédemment la transformée de Laplace a été appliquée par rapport au temps  $t$ , et la transformée de Hankel est appliquée sur la variable d'espace  $r$  :

$$\bar{T}_h(\alpha_n, z, s) = \int_0^R \bar{T}(r, z, s) J_0(\alpha_n r) r dr \quad (17)$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel de première espèce, d'ordre 0 et  $ak$  est la variable associée à  $r$  dans l'espace transformée. La température et le flux de chaleur sur la face supérieure sont exprimés en fonction de ceux sur la face arrière comme dans la relation 10, mais maintenant  $k$  est remplacé par :

$$k = \sqrt{\frac{s}{\alpha} + \alpha_k^2} \quad (18)$$

avec :

$$\alpha_k R \approx \pi \left( k + \frac{1}{4} \right) - \frac{3}{8\pi} \frac{1}{\left( k + \frac{1}{4} \right)}, \quad \alpha_0 = 0 \quad (19)$$

$k$  étant un entier variant de 1 à  $\infty$ .

De la même façon que pour la configuration unidimensionnelle on peut décrire la relation exprimant la température sur la face supérieure par rapport au flux de chaleur :

$$\bar{T}_0(\alpha_k, s) = H_{2D}(\alpha_k, s) \bar{\varphi}_0(s) f(\alpha_k) \quad (20)$$

Où  $H_{2D}(\alpha_k, s)$  correspond à  $H_{1D}(s)$  en remplaçant  $\sqrt{\frac{s}{\alpha}}$  par  $k = \sqrt{\frac{s}{\alpha} + \alpha_k^2}$  et  $f(\alpha_k)$  est la transformée de Hankel de la fonction  $f(r)$  définissant la répartition du flux de chaleur en fonction du rayon  $r$ .

Pour une répartition gaussienne de rayon  $r_0$  :

$$f(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \Rightarrow f(\alpha_k) = \exp\left(-\frac{\alpha_k^2 r_0^2}{4}\right) \quad (21)$$

La transformée inverse de Laplace est calculée dans la pratique à l'aide du algorithme de Stehfest et la transformée inverse de Hankel est obtenue par :

$$T(r, s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2J_0(\alpha_k r) r_0 J_1(\alpha_k r_0)}{R^2 \alpha_k J_0(\alpha_n R)^2} \frac{H_{2D}}{1 + hH_{2D}} \quad (22)$$

La température moyenne est :

$$T_{0\text{ moy}} = \frac{2}{r_m^2} \int_0^{r_m} T_0(r, s) r \, dr \quad (23)$$

En utilisant l'équation 22, on obtient alors l'expression de la température moyenne :

$$T_{0\text{ moy}} = \left( \frac{r_0^2}{R^2} \frac{H_{2D0}}{1 + hH_{2D0}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4r_0 J_1(\alpha_n r_0)}{\alpha_n^2 r_m R^2 J_0(\alpha_n R)^2} \frac{H_{2Dn}}{1 + hH_{2Dn}} \right) f(r) \quad (24)$$

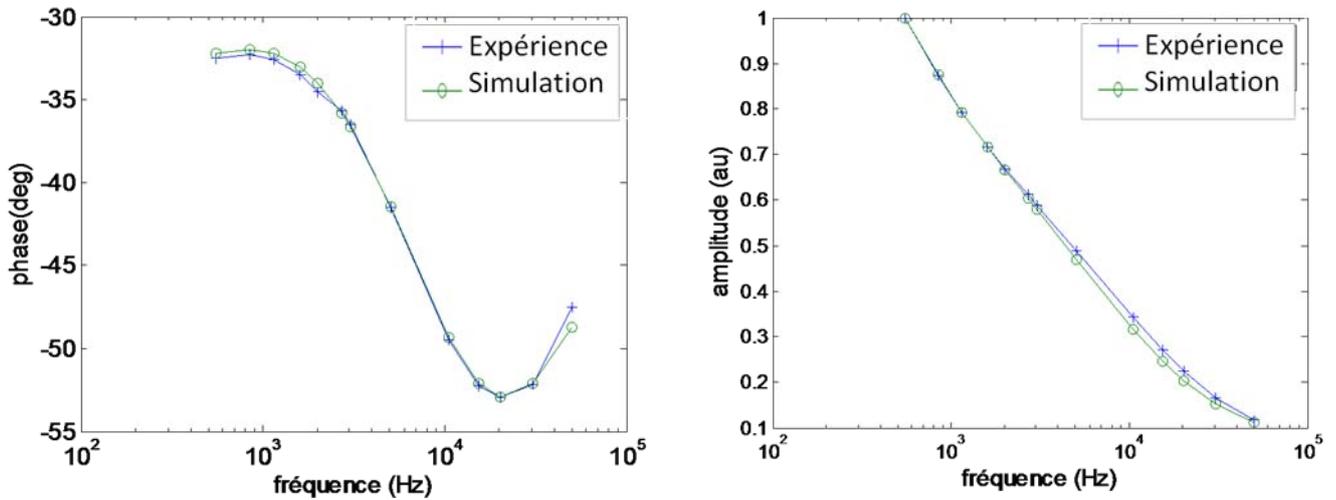


## Annexe 5: Comparaison des données expérimentales aux valeurs théoriques pour l'identification de la conductivité thermique des couches irradiées

---

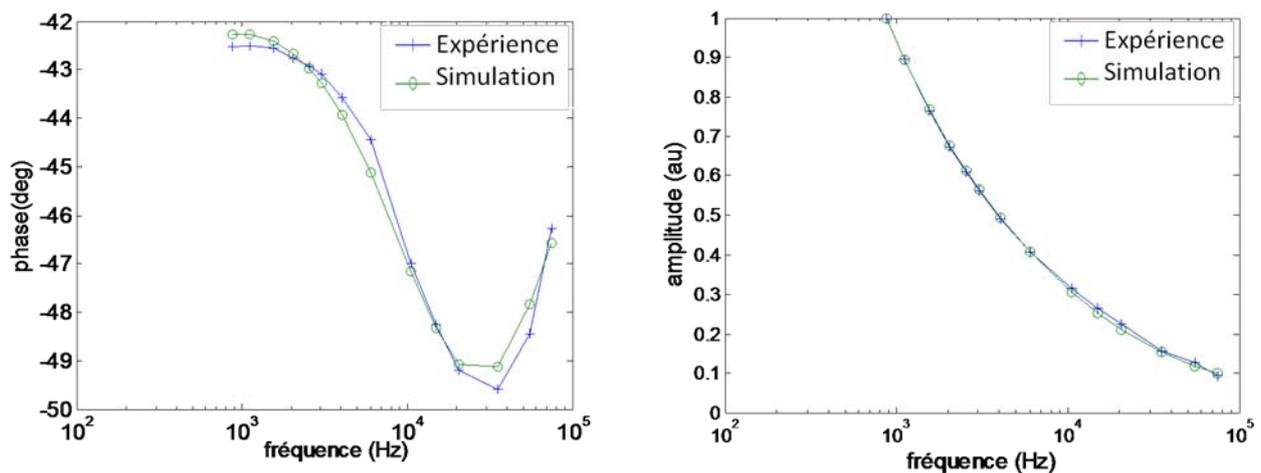
**Irradiation aux ions Kr, 74 Mev pour une fluence de  $5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> à température l'ambiante**

**SiC :**



Comparaison des valeurs théoriques issues du modèle tri-couches aux point expérimentaux pour le SiC.  
 Température de mesure : 600°C, configuration tri-couches avec  $e_{i.e.} = 8,3 \mu\text{m}$ ,  $e_{i.n.} = 1,2 \mu\text{m}$ ,  $k_{600\text{ C}} = 58 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho.C_p = 3,7 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$

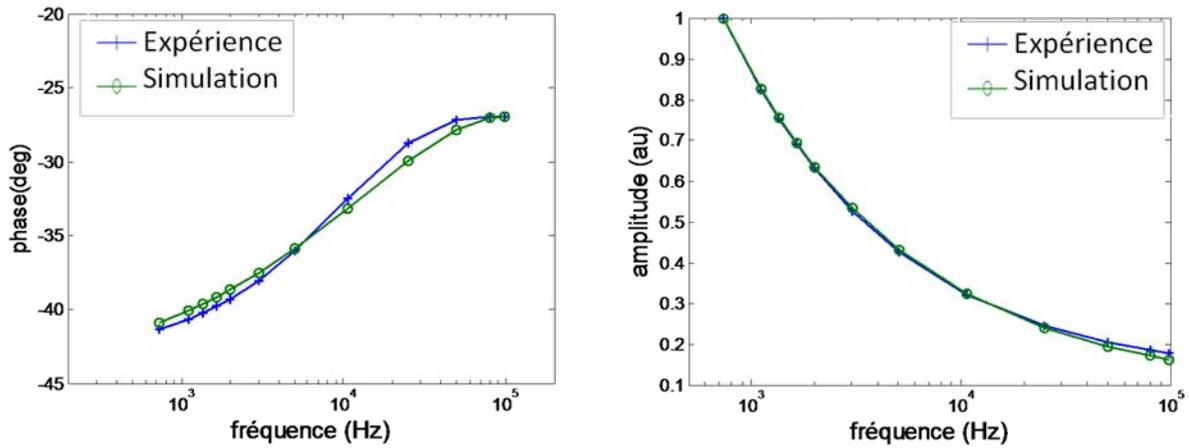
**TiC :**



Comparaison des valeurs théoriques issues du modèle tri-couches aux point expérimentaux pour le TiC.  
 Température de mesure : 600°C, configuration tri-couches avec  $e_{i.e.} = 5,9 \mu\text{m}$ ,  $e_{i.n.} = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $k_{600\text{ C}} = 25 \text{ W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho.C_p = 3,8 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}.\text{K}^{-1}$

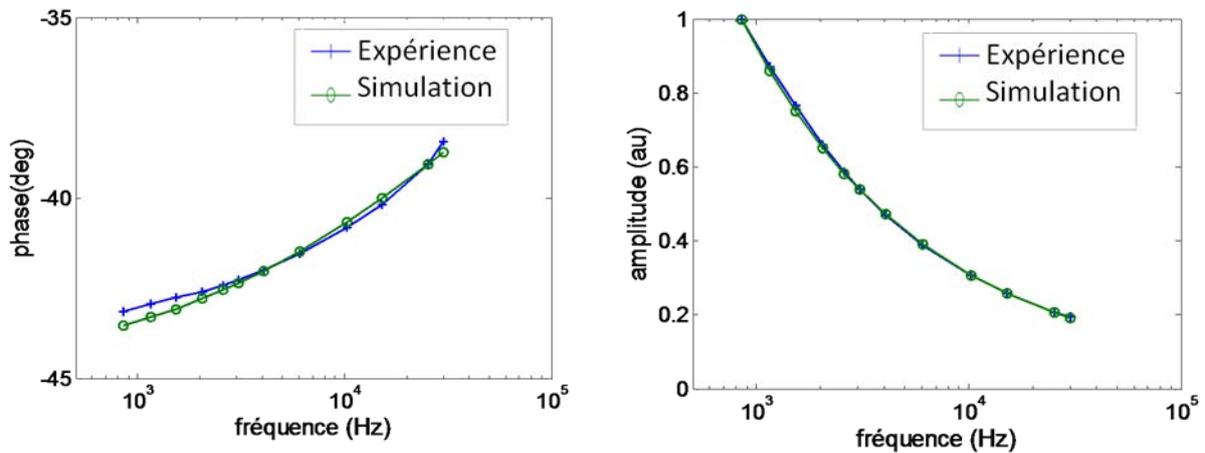
**Irradiation aux ions Au, 4 MeV pour une fluence de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> à température l'ambiante**

**SiC :**



Comparaison des valeurs théoriques issues du modèle bi-couches aux point expérimentaux pour le SiC. Température de mesure : 600°C, configuration bi-couches avec  $e = 1,2 \mu\text{m}$ ,  $k_{600^\circ\text{C}} = 58 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho.C_p = 3,7 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$

**TiC :**



Comparaison des valeurs théoriques issues du modèle bi-couches aux point expérimentaux pour le TiC. Température de mesure : 600°C, configuration bi-couches avec,  $e = 900 \text{ nm}$ ,  $k_{600^\circ\text{C}} = 25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho.C_p = 3,8 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$

On peut constater l'évolution différente de la phase dans le cas d'un tri-couches et dans le cas d'un bi-couches. Pour le tri-couches, celle-ci chute en dessous de  $-45^\circ$  vers 10-20 kHz selon les échantillons, avant de remonter à plus haute fréquence. Dans le cas de bi-couches de faible épaisseur, la phase remonte sur la gamme de fréquences. Il est donc possible, sans observations microstructurales d'identifier le type de structure produite par l'irradiation.