

# SUJET DE THESE :

## Elaboration de céramiques nanostructurées en carbure de silicium (SiC) : de la synthèse de poudre à la céramique frittée

<b>Doctorant :</b> Adrien REAU	<b>Financement :</b> Bourse BDI CEA/CNRS
<b>Responsable CEA :</b> François TENEGAL	<b>Université d'inscription :</b> Université Paris 11
<b>Directeur de thèse :</b> Jean Galy (CNRS/CEMES)	<b>Ecole doctorale et DEA :</b> • Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud
<b>Laboratoire d'accueil :</b> Laboratoire des Technologies et Matériaux pour les Environnements Extrêmes (LTME <sub>x</sub> )	<b>Date de début de thèse :</b> 2 décembre 2005

---

## 1 Contexte

Les matériaux des structures de cœur des réacteurs du futur de 4<sup>ème</sup> génération à caloporteurs gaz seront soumis à des températures élevées sous flux de neutrons rapides. Il est envisagé d'utiliser, pour ces réacteurs, des matériaux céramiques composites du type SiC<sub>f</sub>/SiC nanostructurés pour les gainages combustibles ou les échangeurs thermiques. Une des voies d'élaboration des matrices de ces composites consiste à infiltrer des préformes en SiC fibré par des nanopoudres en SiC et à consolider le matériau par frittage (procédés EPI, NITE). Cette voie devrait permettre d'améliorer la densité de ces matériaux, de former une matrice à taille de grains pouvant être nanométriques et d'en abaisser les coûts de production en comparaison des procédés CVI.

Afin d'évaluer l'apport de la nanostructuration de la matrice sur les propriétés des composites, il est préalablement nécessaire d'élaborer la matrice seule et d'en étudier les propriétés. Mais avant, il est nécessaire de maîtriser les paramètres de synthèse des nanoparticules par pyrolyse laser afin d'assurer la bonne qualité du matériau de départ.

## 2 Objectifs

L'objectif de la thèse est d'obtenir un matériau céramique nanostructuré en SiC pouvant servir de référence lors du développement du composite SiC<sub>f</sub>/SiC mais également d'étudier l'influence des paramètres tout au long de la fabrication afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Afin d'atteindre cet objectif, l'étude s'est décomposée en trois parties distinctes.

- Etude de l'influence des paramètres clefs de la synthèse par pyrolyse laser de nanopoudre en SiC en vue d'obtenir des lots homogènes de nanopoudres présentant des tailles moyennes de grains comprises entre 10 et 100 nm.
- Etude de l'influence de la taille de grain initiale et des paramètres de frittage sur la densification par Spark Plasma Sintering (SPS) de nanopoudres de SiC. L'objectif étant à ce niveau d'obtenir un matériau en SiC dense dont la taille de grain varierait dans la gamme nanométrique / submicronique en évitant l'usage d'ajouts de frittage nuisibles à la stabilité des propriétés à chaud.

- Evaluation de certaines propriétés mécaniques et thermiques des matériaux élaborés (résistance à la rupture jusqu'à 1300°C, Module d'Young jusqu'à 1000°C, conductivité thermique,...).

### 3 Approche

Cette thèse est principalement fondée sur une approche expérimentale, à savoir une étude paramétrique de la synthèse des nanopoudres et de leur densification effectuées selon le cheminement suivant :

- Etude bibliographique sur la synthèse et la densification de poudres nanométrique de SiC
- Détermination des paramètres les plus pertinents à étudier ainsi que leur plage d'étude
- Réalisation des essais et caractérisation complète des échantillons obtenus
- Détermination de l'influence des paramètres, comparaison avec la littérature
- Hypothèses sur des mécanismes mis en jeu
- Réalisation d'essais complémentaires si nécessaire.

### 4 Résultats

La première année de thèse a été consacrée à l'étude paramétrique de la synthèse de nanoparticules de SiC par pyrolyse laser à l'échelle pilote. L'effet de la vitesse des réactifs en sortie d'injecteur, de la densité de puissance, de la focalisation et de la géométrie de l'injecteur sur la structure et la taille des particules a pu être déterminé.

Cette étude a permis de produire des lots homogènes de nanoparticules de SiC à fort taux de production dont la taille moyenne peut varier à volonté entre 15 et 90 nm.

La seconde année de thèse avait pour but d'étudier la densification des nanopoudres de SiC par la technique de frittage flash (Spark Plasma Sintering). Cette technique consiste à appliquer des pulses de courant électrique de forte intensité (jusqu'à 8000A sous 5V) à un échantillon soumis à une pression uniaxiale. Elle est extrêmement rapide (cycle de 20 min contre plusieurs heures par CIC) ce qui permet de limiter la croissance des grains. L'influence des paramètres de frittage par SPS et de la taille de grain initiale de la poudre sur la densité finale des échantillons et leur microstructure a donc été étudiée.

Toutes les caractérisations effectuées sur les poudres lors de la première année ont permis de sélectionner une première nuance de nanopoudre dont la taille de grain moyenne était de 30 nm. Il a été possible de mettre en évidence l'influence sur la nanostructure, la densité et la dureté des échantillons de nombreux paramètres tels que : la température de palier, le temps de paliers, la pression appliquée, le protocole d'application de la pression et la vitesse de montée en température. Une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu lors de la densification et l'ajustement de tous ces paramètres a permis d'obtenir du SiC proche de la densité théorique ( $3.1 \text{ g/cm}^3$ ) avec une taille de grain nanométrique, sans avoir recours à des ajouts de frittage.

Par la suite, deux autres poudres nanométriques (15 nm et 90 nm), synthétisées lors de la première année, ont été frittées afin d'étudier l'influence de la taille de grain initiale sur la densification. L'optimisation des paramètres a également permis d'obtenir de très bonnes densités tout en maintenant la taille de grains dans le domaine nanométrique.

Enfin la troisième année s'est focalisée sur l'élaboration d'échantillons de relativement grandes dimensions dans l'objectif de procéder à des essais mécaniques et thermiques. Ces essais, actuellement en cours, permettront d'obtenir des informations sur le comportement du matériau à froid et à chaud (module d'Young, contrainte à la rupture, dureté, ténacité, fluage, dilatométrie, chaleur massique, conductivité thermique).

## 5 Conclusions et perspectives

Ce travail a permis de déterminer l'influence des principaux paramètres de synthèse, dont certains ne sont pertinents qu'à l'échelle pilote, sur les caractéristiques de la poudre. Cela a rendu possible la maîtrise, à fort taux de production, du procédé de synthèse de nanopoudres de SiC et l'ajustement de leur granulométrie moyenne entre 15 à 90 nm.

Cette étude a aussi permis de mettre en évidence les phénomènes mis en jeu lors de la densification par SPS et ainsi déterminer des conditions optimales pour le frittage des lots de nanopoudres de différentes tailles de grains. Ainsi des échantillons de carbure de silicium monolithique dense de différentes tailles moyennes de grain (de 50 à 200 nm) ont été élaborés pour la première fois sans avoir recours à des ajouts de frittage.

Cela va finalement permettre d'acquérir les premières propriétés de référence à l'ambiante et à chaud du SiC nanostructuré issu de ce procédé et donc d'avoir une première indication sur le comportement de la matrice des futurs composites SiC<sub>f</sub>/SiC.

## 6 Congrès, communications, articles, brevets

- 2008
  - Dépôt de brevet en cours sur la densification du carbure de silicium.  
A. Réau, F. Ténégal.
  - Synthesis at Pilot Scale of Silicon Carbide (SiC) Nanoparticles by Laser Pyrolysis: Effects of Synthesis Parameters.  
Metal Powder Report, article proceedings, in press.  
A. Réau, L. Boulanger, B. Guizard, J. Galy, J. Canel, F. Ténégal
- 2007
  - Large scale production of nanoparticles by laser pyrolysis.  
Materials Science Forum, 2007; 534-36 (1): 85-88.  
A. Réau, B. Guizard, C. Mègeot, L. Boulanger, F. Ténégal.
- 2007
  - Congrès : EuroPM 2007, Toulouse, FRANCE  
Communication orale : Effect of synthesis parameters during the production of SiC by laser pyrolysis.
  - Congrès : EuroMat 2007, Nuremberg, ALLEMAGNE  
Communication orale : Production of silicon carbide (SiC) nanoparticles by laser pyrolysis: effects of synthesis parameters.
- 2006
  - Congrès : Matériaux 2006, Dijon, FRANCE  
Poster : Synthèse de nanoparticules de SiC par pyrolyse laser à échelle pilote : Influence des la densité de puissance et du débit des réactifs.